

01177
2



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**MODELADO NUMÉRICO DE DERRAMES DE
HIDROCARBUROS EN CUERPOS DE AGUA**



**TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA
ÁREA AMBIENTAL**

**PRESENTA:
FABIÁN OMAR BETANCOURT QUIROGA**

**DIRECTOR DE TESIS:
DR. ARTURO PALACIO PÉREZ**

CIUDAD UNIVERSITARIA, MÉXICO D.F. , JULIO DE 2001

294796



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mi María, te amo.
Es para ti, que con tu amor y dulzura alegras cada instante de mi vida.

A ti angelito de Dios que pronto estarás entre nosotros.

A mis padres, por darme la vida, brindarme su cariño,
y enseñarme a ser hombre.

A Nene, Momilla, Pellazo, Tonton y Mano, por soportarme.

A doña José, don Domingo, Teresita y Patito.

A Colombia, para que siga viva.

A México, lugar de encuentros.

AGRADECIMIENTOS

A la Coordinación de Procesos de Ingeniería y Ambientales del Instituto de Ingeniería de la UNAM por brindarme su apoyo para realizar los estudios y la tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental

A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería – DEFI de la UNAM por apoyarme en la realización de los tramites de ingreso y estudio de la Maestría.

Al Gobierno Mexicano, quien a través de la Secretaria de Relaciones Exteriores - SRE me apoyo para realizar los estudios de Maestría en Ingeniería en la UNAM.

Al Instituto Mexicano del Petróleo - IMP, por brindarme el apoyo para realizar los estudios de Maestría en Ingeniería Ambiental en la UNAM.

Al Dr. Arturo Palacio Pérez, gracias por todo, por los consejos y principalmente por confiar en mi trabajo.

Al Dr. Alejandro Rodríguez Valdez, por darme la oportunidad de ingresar al Instituto de Ingeniería

Al Dr. William Vicente Rodríguez, al M.I. Alexis Espinosa, al M.I. Raza Sie, al M.I. Salvador Ochoa, al M.S.C Henry Pérez y al Ing. Oscar Martínez, todos compañeros del Instituto de Ingeniería, por ayudarme a construir ese puente invisible entre los problemas y su solución, de verdad gracias.

A la M.I. Francis Soler Anguiano, a la M.I. Ann Wellens, a la Dr. Rina Aguirre, al M.I. Augusto Villareal y al el Ing. Enrique Heras, de DEFI por guiarme durante mis estudios de Maestría.

A la Lic. María Luisa Simbroni, a la Lic. Maura Carrillo de la SER, por el apoyo y confianza que siempre me brindaron.

A la M.I. Ana González Orduño, a la Dr. María Ester Ruiz Santoyo, al Dr. Arturo Quintanar y la Lic. Rosa María Hernández Heros del IMP por su apoyo para realizar esta tesis de Maestría.

A la Pollito, desde siempre, espere estar a tu lado para terminar la tesis y empezar contigo. Abriste la puerta de tu corazón y ya no quise salir, perdí las llaves, en el abismo de la felicidad a tu lado. Pollito siempre a mi lado, mostrico siempre a tu lado, lo logramos juntos, te amo.

A doña Jose, gracias por su apoyo en las buenas y en las malas, a don Domingo por echarnos porras, a la Tere y a la Pato, por las risas, la alegría y su calor de hermanas.

A doña Nubia, siempre presente, como una muralla indestructible, gracias mamá, a don Omar, mi papi, silencioso y lejano, Jesús te escucho.

De menor a mayor, todos van de primeras: Tonton, Nene, Momilla, Pellazo y Mano, se que siempre han estado ahí, gracias, los quiero y necesito siempre.

Al padre Jesús y a Marco por abrir las puertas de su casa y brindarme amistad cuando más lo necesitaba.

A don Misael, doña Josefina y todas sus niñas y niños, por confiar y permitirme ser parte de ustedes.

A Mao, ahora con Yuli, mis amigos gracias por creer y ser quienes son.

A Napo, con un buen consejo y animo siempre.

Al viejo Hugo, gracias, la gente corrida es necesaria para tomar la vida en serio.

Salvador, donde estés, estoy comenzando otra vez, me gustaría llegar.

Valentín para cuando aprendas a leer, se necesita ser como un perro arrugado para ser feliz.

A Jesús presente en cada detalle, para aprender de ellos, me gusta estar en tus manos.

CONTENIDO

RESUMEN

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Justificación del estudio	1
1.2	Objetivo del estudio	2
1.3	Alcances	2
1.4	Limitaciones	3
2	COMPORTAMIENTO DEL PETRÓLEO EN EL AGUA	4
2.1	Generalidades del petróleo	4
2.2	Impacto ambiental del petróleo	5
2.3	Clasificación de los derrames de petróleo	6
2.4	Descripción de los procesos naturales que intervienen en los derrames de petróleo	8
2.4.1	Dispersión mecánica	10
2.4.2	Evaporación	10
2.4.3	Dispersión vertical	10
2.4.4	Disolución	11
2.4.5	Emulsificación	12
2.4.6	Oxidación - reducción	13
2.4.7	Sedimentación / Precipitación	13
2.4.8	Biodegradación	14
3	ESTADO DEL ARTE DEL MODELADO DE DERRAMES DE PETRÓLEO	15
3.1	Descripción de los modelos de simulación de derrames de petróleo en cuerpos de agua	17
3.2	Modelos matemáticos de los procesos involucrados en un derrame de petróleo	19
3.2.1	Advección	19
3.2.2	Escurrimiento	21
3.2.3	Evaporación	27
3.2.4	Disolución y dispersión vertical	32

3.2.5	Emulsificación	34
3.2.6	Cambio de propiedades	35
4	FORMULACIÓN DEL MODELO NUMÉRICO	38
4.1	Metodología de la modelación	38
4.2	Ecuaciones fundamentales de la dinámica de fluidos	39
4.2.1	Ecuación de continuidad	40
4.2.2	Ecuación de conservación de cantidad de movimiento	40
4.2.3	Ecuación general de transporte	41
4.3	Método de solución de volúmenes finitos.	42
4.4	Modelo numérico propuesto	47
4.4.1	Coefficiente de difusión	48
4.4.2	Términos fuentes	49
4.4.3	Corrección de propiedades	51
4.4.4	Cálculo del área y espesor de la mancha	52
4.5	Evaluación del modelo propuesto	53
5	RESULTADOS	56
5.1	Experimentos de campo	56
5.1.1	Experimento de estimación del área de una mancha de petróleo	56
5.1.2	Experimentos para estimar los fenómenos y cambios en las propiedades de un derrame de petróleo	57
5.2	Condiciones de la simulación numérica	58
5.3	Resultados y discusión	59
5.3.1	Resultados de la estimación del área	60
5.3.2	Discusión de los resultados de estimación del área	66
5.3.3	Resultados de la estimación de la evaporación	70
5.3.4	Discusión de los resultados de estimación de la evaporación	72
5.3.5	Disolución y dispersión vertical	74
5.3.6	Contenido de agua	77
5.3.7	Corrección de la viscosidad	79
5.3.8	Corrección de la densidad	82
5.3.9	Integración de procesos	83
6	CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y NUEVAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	86
6.1	Conclusiones	86
6.2	Recomendaciones	88
6.3	Nuevas líneas de investigación	88

ANEXOS 1. Estadísticas de los Derrames de Petróleo

ANEXO 2. Esquemas de Discretización

ANEXO 3. Archivo de Definición q1

ANEXO 4. Datos Experimentales

ANEXO 5. Datos de Modelación

ANEXO 6. Evaluación del Modelo Propuesto

REFERENCIAS

LISTA DE TABLAS

1. Características de los derrames de hidrocarburos.	7
2. Vida media de petróleo según su densidad.	9
3. Leyes de escurrimiento para derrames de petróleo.	25
4. Coeficiente de escurrimiento.	25
5. Constantes de disolución.	33
6. Parámetros experimentales de la estimación del área.	57
7. Datos entrada para la estimación del área.	61

LISTA DE FIGURAS

1. Estructura molecular de los hidrocarburos.	6
2. Procesos físicos, químicos y biológicos en un derrame de petróleo.	9
3. Velocidad de evaporación de algunos hidrocarburos.	11
4. Definición de zonas de ocurrencia de derrames.	15
5. Importancia relativa de los procesos naturales involucrados en un derrame de petróleo en el tiempo.	16
6. Fuerzas que actúan sobre una película de petróleo en un cuerpo de agua.	24
7. Representación del sistema discretizado en volúmenes finitos.	43
8. Diagrama esquemático de un volumen de control bidimensional.	44
9. Malla numérica utilizada.	59
10. Estimación del área: Comparación Modelo – Experimento	62
11. Espesor promedio: Comparación Modelo – Experimento.	63
12. Derrame de petróleo a 25 min.	63
13. Derrame de petróleo a 90 min.	64
14. Derrame de petróleo a 160 min	64
15. Derrame de petróleo a 225 min	65
16. Derrame de petróleo a 295 min.	65
17. Campo de velocidades.	66
18. Efecto de la velocidad de corriente y viento.	67

19. Estimación del área con el modelo ROSA.	68
20. Comparación de estimación del área entre modelos.	69
21. Estimación del área iridiscente.	70
22. Evaporación crudo Sture Blend medio, Junio-1994, volumen 20 m ³ , temperatura 288 °K, viento 7-10 m/s.	71
23. Evaporación crudo Forties ligero, Julio -1997, volumen 24.31 m ³ , temperatura 283 °K, viento 10 m/s.	72
24. Evaporación Gasolina, volumen 0.015 m ³ , temperatura 288 °K, viento 6.7 m/s.	73
25. Efecto de la temperatura sobre la evaporación de la Gasolina, volumen 0.015 m ³ , temperatura 273 a 303 °K, viento 6.7 m/s.	74
26. Disolución crudo medio Sture Blend, volumen 20 m ³ , Junio-1994, temperatura 288 °K, viento 7-10 m/s.	75
27. Disolución crudo pesado Troll (día 2), Agosto - 1995, volumen 15 m ³ , temperatura 288 °K, viento 6 - 9 m/s.	75
28. Dispersión vertical crudo medio Sture Blend, volumen 20 m ³ , Junio-1994, temperatura 288 °K, viento 7-10 m/s.	76
29. Dispersión vertical crudo pesado Troll (día 1), Agosto - 1995, volumen 15 m ³ , temperatura 288 °K, viento 6 - 9 m/s.	76
30. Emulsificación crudo ligero Forties, Julio -1997, volumen 24.31 m ³ , temperatura 283 °K, viento 10 m/s.	78
31. Emulsificación crudo pesado Troll (día 1), Agosto - 1995, volumen 15 m ³ , temperatura 288 °K, viento 6 - 9 m/s.	78
32. Emulsificación crudo pesado Troll (día 2), Agosto - 1995, volumen 25 m ³ , temperatura 288 °K, viento 2 - 6 m/s.	79
33. Viscosidad crudo ligero Forties, Julio -1987, volumen 24.31 m ³ , temperatura 283 °K, viento 10 m/s.	80
34. Viscosidad crudo medio Sture Blend, volumen 20 m ³ , Junio-1994, temperatura 288 °K, viento 7-10 m/s.	80
35. Viscosidad crudo pesado Troll (día 1), Agosto - 1995, volumen 15 m ³ , temperatura 288 °K, viento 6 - 9 m/s.	81
36. Viscosidad crudo pesado Troll (día 2), Agosto - 1995, volumen 25 m ³ , temperatura 288 °K, viento 2 - 6 m/s.	81

37. Densidad crudo ligero Forties, Julio -1987, volumen 24.31 m³, temperatura 283 °K, viento 10 m/s. 83
38. Integración de procesos crudo ligero Arábigo, 1982, volumen 8 m³, temperatura 289 °K, -viento 5.1-m/s. 84
39. Integración de procesos crudo pesado Troll (día 1), Agosto - 1995, volumen 15 m³, temperatura 288 °K, viento 6 - 9 m/s. 84

RESUMEN

Uno de los problemas ambientales que mayores daños ha causado a los ecosistemas acuáticos está relacionado con los derrames de petróleo accidentales o rutinarios que ocurren en las actividades de la industria petrolera. El daño causado por un derrame de petróleo al entorno ambiental esta directamente relacionado con su ubicación, las condiciones ambientales y las propiedades del petróleo derramado, por lo que esta investigación tiene como propósito integrar un modelo numérico que permita representar el comportamiento de un derrame de petróleo y la influencia que sobre este tienen los diferentes procesos ambientales relacionados, como la evaporación, la disolución, la emulsificación y la dispersión vertical, entre otros.

En esta investigación se logró identificar a los principales parámetros que determinan el comportamiento de una mancha de petróleo y se integró un grupo de expresiones que permiten modelar el fenómeno. La metodología empleada, se basó en realizar una amplia revisión bibliográfica del tema, seguida por la selección de los modelos que mejor representan el comportamiento del derrame, para luego codificarlos empleando el método de solución de volúmenes finitos.

Los resultados más importantes del trabajo están relacionados con la identificación del grado de influencia de los principales procesos ambientales, sobre el comportamiento del derrame de petróleo, así como la determinación de una metodología de cálculo del área y espesor de la mancha de petróleo basada en los resultados de la solución de las ecuaciones de transporte y continuidad, que al ser comparados con datos de campo y correlaciones experimentales, arrojó un índice de ajuste que varió entre 0.81 y 0.93.

1 INTRODUCCIÓN

La frecuente ocurrencia de derrames de petróleo en cuerpos de agua, aunado a sus efectos nocivos, ha hecho de la simulación numérica de los derrames de petróleo uno de los temas de mayor importancia ambiental de las últimas tres décadas.

Considerando a las facilidades de almacenamiento cercanas a la costa, al transporte y la exploración marítima de petróleo, como las fuentes de derrames de petróleo, el total de petróleo introducido a los océanos varió de 2.6 a 1.7 millones de $m^3/año$, entre 1973 y 1983 (Freedman, 1989), mientras que para el periodo comprendido entre 1988 y 1991, fue en promedio de 0.3 millones de $m^3/año$, sin incluir el petróleo derramado en la guerra del Golfo Persico cuya cantidad se estima en 0.14 millones de m^3 (NOAA, 1992). En el anexo 1, se encuentra información más detallada acerca de las estadísticas de los derrames de petróleo.

Frente a la necesidad de predecir el comportamiento y los posibles impactos ambientales causados por los derrames de petróleo, en los últimos 25 años se han desarrollado un sin número de simuladores con diversos objetivos, que van desde modelos de parámetros concentrados, hasta sofisticados modelos en 3 dimensiones, que predicen el comportamiento de la mancha de petróleo.

Este trabajo de investigación es un primer paso para entender la naturaleza del comportamiento de los derrames de petróleo, brindando un amplio panorama del estado del arte de los modelos que representan su comportamiento e integrando una serie de expresiones seleccionadas por medio de la técnica solución numérica de volúmenes finitos. La investigación tiene la siguiente justificación, objetivos, alcances y limitaciones.

1.1 Justificación del estudio

La investigación se justifica por la necesidad de contar con una herramienta de modelación numérica que pueda ser modificada para simular las condiciones propias de las áreas de interés de la industria petrolera mexicana. Por lo que es necesario un esfuerzo de parametrización e integración de modelos matemáticos que puedan ser modificados con base en futuras investigaciones.

Igualmente, la investigación se justifica ya que permitirá observar la influencia relativa entre el área y el espesor promedio de una mancha de petróleo y entre la evolución de los fenómenos de evaporación, disolución, emulsificación y dispersión vertical y las condiciones ambientales, como la temperatura y la velocidad del viento. Este avance servirá para la estructuración de bases de datos de caracterización de áreas de interés e identificación de nuevas líneas de investigación.

1.2 Objetivo del estudio

Definir la influencia relativa que tienen sobre la evolución de una mancha de petróleo los diversos tipos de fenómenos participantes, así como su relación con las condiciones de flujo prevalecientes.

Para lograr el objetivo propuesto en este trabajo se realizaron las siguientes actividades específicas:

- Describir la naturaleza del fenómeno de un derrame de petróleo en un cuerpo de agua.
- Investigar cuál es el estado del arte de los modelos numéricos empleados para la representación de los derrames de hidrocarburos en cuerpos de agua.
- Proponer un modelo numérico que represente el comportamiento de los derrames de petróleo en cuerpos de agua e implementarlo, utilizando la técnica de solución numérica de volumen finito.
- Realizar un análisis con el modelo propuesto de los procesos físicos que influyen en el comportamiento de la mancha de petróleo en un cuerpo de agua, con base en la caracterización del hidrocarburo y las condiciones meteorológicas.
- Comparar los resultados del modelo numérico propuesto con datos experimentales y de campo reportados en la literatura.

1.3 Alcances

- Describir la naturaleza del fenómeno de una mancha de petróleo en un cuerpo de agua,
- Identificar varios modelos que permiten simular los procesos involucrados en un derrame de petróleo, tales como: el escurrimiento, la evaporación, la dispersión vertical, la disolución y la emulsificación,

- Proponer un modelo numérico que represente el comportamiento de los derrames de petróleo, utilizando la técnica numérica de volumen finito, en el cual se integran diferentes expresiones matemáticas que simulan los fenómenos asociados a su evolución, tales como la evaporación, la disolución, la emulsificación y la dispersión vertical entre otros.
- Obtener el mejor ajuste posible entre la estimación numérica del comportamiento de una mancha de petróleo y los datos experimentales reportados en la literatura.

1.4 Limitaciones

- No fue posible determinar con claridad la dependencia entre la forma, tamaño y espesor de la mancha de petróleo y las condiciones hidrodinámicas del cuerpo de agua.
- No se cuenta con suficiente información experimental que permita adaptar los modelos identificados a las condiciones propias de las áreas de interés de la industria petrolera mexicana.

2 COMPORTAMIENTO DEL PETRÓLEO EN EL AGUA

2.1 Generalidades del petróleo

El petróleo crudo puede existir en forma líquida, gaseosa y sólida. Algunos de estos estados pueden coexistir dependiendo de su origen. Como es comúnmente conocido, el petróleo es una compleja mezcla de compuestos orgánicos e inorgánicos cuya proporción varía con facilidad (NOAA, 1995).

De acuerdo con NOAA (1995), el petróleo crudo contiene entre 50 y 98% de hidrocarburos y la fracción de no hidrocarburos está generalmente compuesta de nitrógeno, azufre, oxígeno y metales pesados como níquel y vanadio. Esta fracción es considerada como impureza. Las impurezas impiden una utilización directa del petróleo y generalmente son solubles en agua, deteriorando su calidad.

Los hidrocarburos presentes en el petróleo, por simplicidad se pueden agrupar en tres grupos, de acuerdo a su estructura molecular (NOAA, 1995), así:

Parafinas: Son también conocidas como alcanos, tienen todos sus átomos de carbono alrededor de cadenas abiertas. Estos pueden estar en estado gaseoso, líquido, sólido o coloidal, dependiendo del número de átomos de carbono presentes. Los hidrocarburos parafínicos son siempre menos densos que los hidrocarburos cíclicos con el mismo número de carbonos (ver figura 1)

Naftenos: Son conocidos como compuestos alicíclicos y generalmente sus carbonos están organizados en cadenas cíclicas. Los naftenos son resistentes a la degradación y ligeramente más densos que las parafinas con el mismo número de carbonos (ver figura 1).

Aromáticos: El clásico aromático es el benceno, que posee una fuerte estructura cíclica de 6 carbonos unidos por doble enlace. Los compuestos aromáticos siempre están formados por varias combinaciones de anillos de benceno que posteriormente se ligan a cadenas de parafinas. Generalmente, la cantidad de aromáticos presente en el petróleo es pequeña comparada con la de parafinas y naftenos. Los compuestos aromáticos son considerados como altamente cancerígenos y tóxicos.

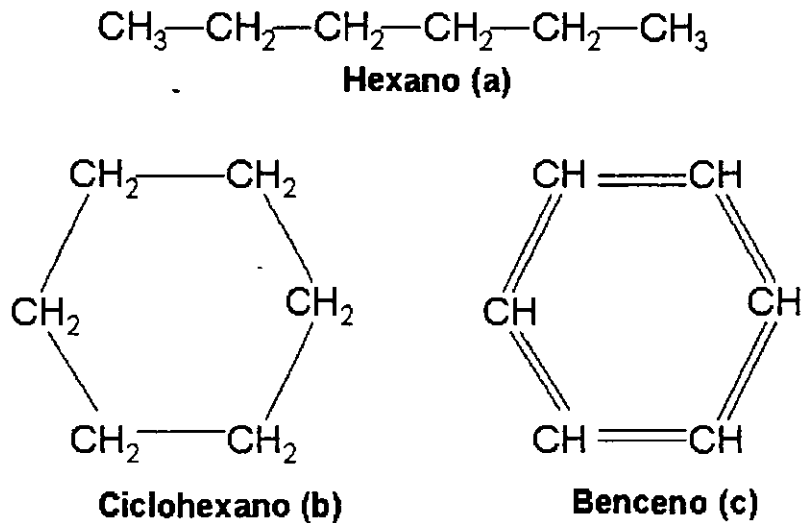


Figura 1. Estructura molecular de los hidrocarburos.
(a) Parafina, (b) Nafteno y (C) Aromático

Dentro de esta simple clasificación también pueden ser incluidas las ceras, los asfaltenos y las resinas, los cuales son la clave de la emulsificación.

Las ceras: Son compuestos parafinados de alto peso molecular, los cuales adoptan estructuras cristalinas cuando el petróleo alcanza su punto de ebullición.

Los asfaltenos: Son sustancias solubles en solventes aromáticos e insolubles en solventes parafínicos. Su comportamiento físico depende, entre otras cosas, de la concentración de alcanos y aromáticos.

Las resinas: Son compuestos polares que contienen oxígeno, nitrógeno y sulfuro.

2.2 Impacto ambiental del petróleo

El petróleo crudo es una compleja mezcla de hidrocarburos y otros compuestos, tal como se explicó en la sección anterior. Sin embargo, es posible agrupar a los crudos en tres grupos, según su peso molecular a fin de realizar una estimación previa de los impactos ambientales provocados por un derrame (NOAA, 1992). Estos tres grupos se describen a continuación.

Hidrocarburos ligeros

Los hidrocarburos ligeros se caracterizan por contener compuestos hasta de 10 átomos de carbono y tener un punto de ebullición menor a 150 °C. La mayoría de los componentes de bajo peso molecular son alcanos y cicloalcanos los cuales se

evaporan rápida y completamente, usualmente en el primer día, por lo que no son bioacumulables. Estos hidrocarburos tienen una alta solubilidad, usualmente contribuyen al 95% de la fracción soluble, pudiendo llegar a tener un efecto tóxico si contienen hidrocarburos monoaromáticos, como benceno, tolueno y xileno, los cuales, esta situación tendría lugar si el hidrocarburo derramado se mezcla rápidamente en aguas frías y condiciones meteorológicas de calma, lo cual ha ocurrido en derrames en ríos.

Hidrocarburos medios

Los hidrocarburos de peso molecular medio se caracterizan por contener compuestos entre 10 y 22 átomos de carbono, y tener un punto de ebullición entre 150 y 400 °C. Estos hidrocarburos se evaporan en varios días, dejando algunos residuos que no se evaporan a temperatura ambiente. Su fracción soluble es baja, ya que contienen hidrocarburos diaromáticos, como los naftalenos, por lo que son moderadamente tóxicos. Su potencial de bioacumulación es moderado, asociado también con la presencia de hidrocarburos diaromáticos.

Hidrocarburos pesados

Los hidrocarburos de alto peso molecular se caracterizan por contener compuestos de más de 20 átomos de carbono y tener un punto de ebullición mayor a 400 °C. Su fracción evaporable y soluble es mínima. Se bioacumulan vía absorción en los sedimentos y su potencial de toxicidad es crónico debido a la presencia de hidrocarburos aromáticos polinucleares, como los antracenos y fenaltrenos, que a largo plazo dan lugar a las conocidas barras flotantes, ya que degradación es lenta. Su impacto ambiental también se debe a la interrupción del funcionamiento normal de los ecosistemas, ya que impide el paso de luz y oxígeno.

2.3 Clasificación de los derrames de petróleo

Los derrames de petróleo se pueden clasificar de acuerdo a su volumen inicial en tres grupos, así: menores cuando el volumen derramado es menor a 30 m³, medianos cuando está entre 30 y 800 m³ y mayores cuando es mayor de 800 m³ (PEMEX, 1988). Esta clasificación se basa en el modelo propuesto por Fay (1971), el cual considera que existen tres fases sucesivas de dispersión mecánica horizontal reguladas por las fuerzas de gravedad, viscosa y tensión superficial. Las características de estos tres tipos de derrames se explican a continuación.

Derrames menores

Su configuración es variable, casi imprevisible, con grosores que típicamente miden desde 1.76 mm a los 12 minutos, hasta 0.023 mm, a las 20 horas. Su color cambia desde oscuro a brillo plateado, en función del espesor.

La primera fase tiene una duración de aproximadamente 12 minutos, la segunda de 3 horas y la tercera de 20 horas. Su recuperación no resulta económica porque su espesor es demasiado pequeño y se aconseja propiciar la dispersión rociando agua a presión o empleando dispersantes.

Derrames medianos

Se observa la formación de manchas compactas de un área que típicamente mide entre 0.26 km² a los 36 minutos, 1.6 km² durante el primer día y 15 km² a los 4 días y espesores varían entre 2.95 mm y 0.0529 mm. Dependiendo de factores como el viento, las corrientes, la temperatura y el tipo de crudo, la mancha toma diferentes formas, como: lunares, listones y telarañas. En la periferia de la mancha se presentan iridiscencias.

Para el control de este tipo de derrames se utilizan fuentes móviles, dispersión con agua o dispersantes para manchas sueltas y delgadas.

Derrames mayores

Los derrames hasta de 1,600 m³ continúan compactos durante 2 días y los de mayor volumen hasta por 8 días, separándose luego en manchas sueltas. Pueden formar manchas hasta de 25 km² y 141.4 km², entre los 6 y 19 días, cuando el volumen derramado está entre 1,600 y 16,000 m³ respectivamente. La coloración de la mancha es oscura hasta alcanzar un espesor de 0.45 mm.

En la tabla 1 se resumen las características de los derrames, según el volumen de petróleo derramado.

Volumen (m ³)	Fase	Tiempo	Área (km ²)	Espesor (mm)	Aspecto
32	1a.	12 min.	0.018107	1.76	Colores oscuros
	2a.	2.7 hrs.	0.0661	0.48	Colores mate con bandas brillantes
	3a.	20 hrs.	1.3	0.023	Colores brillo plateados hasta llegar a tonalidades de arco iris
800	1a.	36 min.	0.269	2.95	Colores oscuros durante los primeros 4 días, cambiando a colores mate, hasta llegar a tonalidades de arco iris.
	2a.	24 hrs.	1.6	0.496	
	3a.	4 días	15	0.0529	
1,600	1a.	45 min.	0.47	3.37	La mancha de petróleo continua oscura hasta alcanzar un espesor de 0.45 mm, a partir de allí el derrame, pasa por coloraciones que como para los casos anteriores van desde mate hasta tonalidades de arco iris.
	2a.	39 hrs.	3.4	0.46	
	3a.	6 días	25.1	0.063	
16,000	1a.	97 min.	3.26	4.86	
	2a.	179 hrs.	34.6	0.45	
	3a.	19 días	141.4	0.112	

Fuente: PEMEX, 1988

Tabla 1. Características de los derrames de hidrocarburo

2.4 Descripción de los procesos naturales que intervienen en los derrames de petróleo

Cuando ocurre un derrame de petróleo en un cuerpo de agua, éste normalmente se divide en varias manchas y se disipa en el medio a medida que transcurre el tiempo. La disipación es la suma de procesos físicos, químicos y biológicos que actúan sobre el derrame de hidrocarburo cambiando su extensión y composición inicial. La disipación se puede dividir en dos partes: biodegradación cuando se refiere a los procesos biológicos y meteorización a los procesos físicos y químicos.

La meteorización a su vez se produce por medio de la dispersión natural, la cual permite que parte del hidrocarburo se precipite o disperse verticalmente, otra se disuelva o evapore y otra forme una emulsión, quedando una fracción de crudo remanente difícil de meteorizar o mineralizar. La biodegradación de los hidrocarburos residuales es lenta, y generalmente tiene lugar luego de los procesos físicos y químicos. La biodegradación de los hidrocarburos residuales está asociada al aprovechamiento de los nutrientes constitutivos por parte de los microorganismos presentes en el medio o en el hidrocarburo.

La acción de los procesos físicos, químicos y biológicos, depende del tipo de hidrocarburo derramado (productos como el queroseno se evaporan rápidamente y no requieren de limpieza, mientras que una base parafínica se disipa lentamente, requiriendo de limpieza). Las propiedades físicas como densidad, viscosidad y punto de evaporación, determinan en gran medida la forma como se comporta el derrame (ver figura 2).

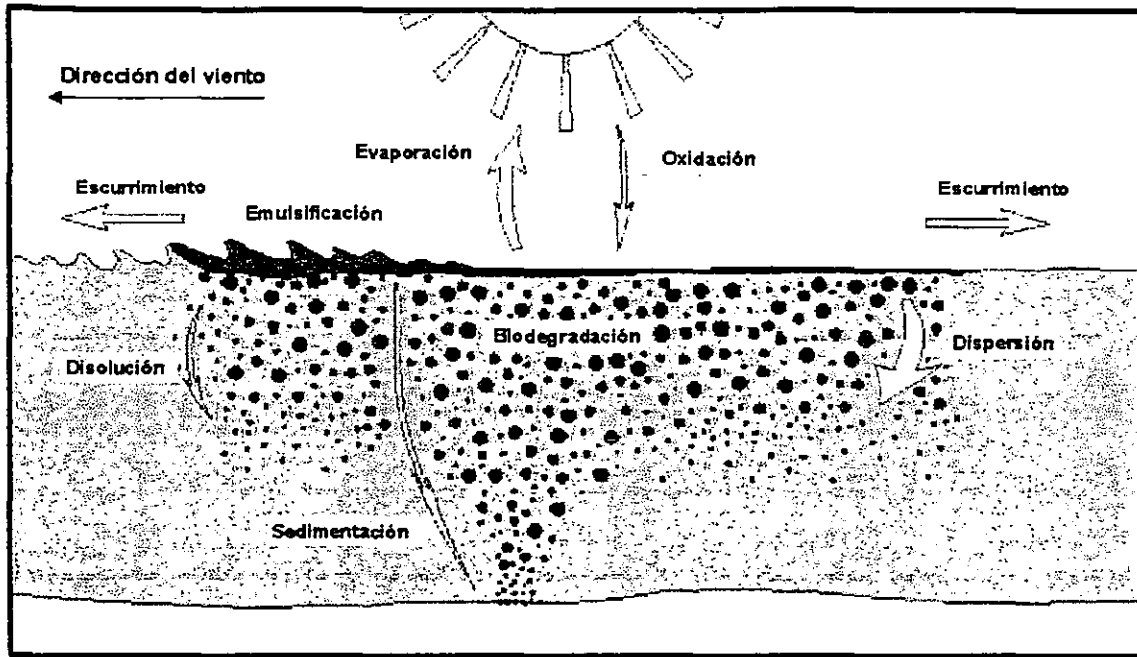
Por otro lado las condiciones meteorológicas (viento, radiación solar, temperatura, entre otras), hidrodinámicas (oleaje, corrientes y mareas), y las características del área donde ocurre el derrame, deben ser consideradas en el estudio de derrames de petróleo.

Los procesos de escurrimiento, evaporación, dispersión, emulsificación y disolución, son muy importantes en las primeras etapas del derrame, mientras que la oxidación - reducción, sedimentación y degradación son más importantes en etapas posteriores; para comprender su interacción es necesario conocer su relación con las condiciones ambientales. Es posible establecer relaciones con base en simples modelos empíricos, que clasifican el petróleo según su densidad y vida media¹. Los de baja densidad son menos persistentes, sin embargo algunos livianos pueden comportarse de forma parecida a los pesados debido a la presencia de parafinas.

En general, luego de 6 vidas medias, se puede decir que el petróleo remanente es menor al 1% del inicial. Estas observaciones dependen de las condiciones

¹ Tiempo necesario para que el 50% del petróleo sea disipado en el mar (ITOPF, 1999).

meteorológicas y climáticas; por ejemplo, según la tabla 2 en estado turbulento, un hidrocarburo del grupo 3 se comportaría similar a uno del grupo 2.



Fuente: ASCE, 1996

Figura 2. Procesos físicos, químicos y biológicos en un derrame de petróleo.

Grupo	Densidad (kg/m ³)	Vida Media (días)	Ejemplos
Grupo 1	Menor 800	0.25	Gasolina, queroseno.
Grupo 2	800 – 850	1	Diesel, Crudo Kuwait.
Grupo 3	850 – 950	1.5	Crudo Arabia, Crudo Mar del Norte.
Grupo 4	Mayor de 950	3.5	Combustible pesado, Crudo Venezuela.

Fuente: ITOFF, 1999

Tabla 2. Vida media de petróleo según su densidad.

A continuación se describen los diferentes procesos que intervienen en la disipación de una mancha de petróleo.

2.4.1 Dispersión mecánica

En teoría si un volumen de petróleo es derramado sobre un cuerpo de agua en calma, en el cual no existe interacción con el viento, ni corrientes de agua, ni mareas, este volumen de petróleo se dispersaría uniformemente por equilibrio de

las fuerzas de gravedad inicialmente, de viscosidad enseguida y finalmente por la de tensión superficial. A este fenómeno de ocurrencia en condiciones ideales se le conoce bajo cualquiera de los siguientes nombres escurrimiento o dispersión mecánica o expansión o dispersión horizontal.

Tan pronto como el petróleo es derramado, este se comienza a deslizar uniformemente sobre la superficie del cuerpo de agua y posteriormente se ve afectado por las corrientes, el viento y el oleaje generado, fragmentándose en bandas paralelas a la dirección del viento. La velocidad de crecimiento de la mancha depende de las propiedades de los fluidos (densidad, viscosidad y tensión superficial) y las condiciones ambientales (temperatura, corrientes de agua, velocidad del viento y altura de las olas), por lo que los derrames varían en su forma, tamaño y espesor. Esta evolución física es prácticamente imposible de representar a través de modelos matemáticos; sin embargo, se ha logrado interpretar los fenómenos físicos que predominan en este mecanismo (Blokker, 1964; Fay 1969 y 1971; Hoult, 1972; Mackay, 1980; entre otros).

2.4.2 Evaporación

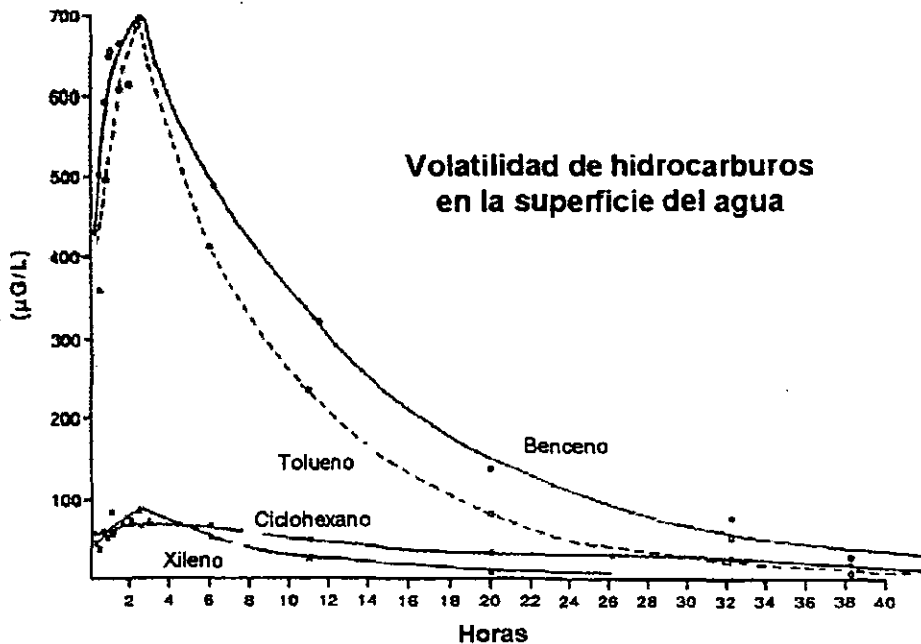
La evaporación junto con la dispersión vertical son los procesos de remoción de masa más importantes de una mancha de petróleo. La evaporación del petróleo es controlada por: el coeficiente de transferencia de masa, la velocidad del viento, la difusividad del petróleo (representado por el número de Schmidt) y su presión de vapor. Los modelos numéricos desarrollados para representar el flujo de evaporación (masa / tiempo - área) se han desarrollado en función del coeficiente de transferencia de masa y la presión de vapor. Sin embargo una de las complicaciones que se presenta es el cambio de la presión de vapor a medida que cambia la composición de la mancha de petróleo, mientras que la difusividad se puede considerar constante (Stiver y Mackay, 1984).

Los petróleos crudos ligeros se evaporan entre 20 y 60%, mientras que los petróleos medios pueden perder entre un 20 y 30% en las primeras 24 horas. Por su parte los derivados livianos del petróleo, como el queroseno y la gasolina pueden evaporarse completamente en pocos días, y los derivados pesados, tales como, diesel o bases lubricantes, solo pierden un 5 o 10% de su masa total (NOAA, 1993). La figura 3, muestra datos acerca de la velocidad de evaporación de algunos hidrocarburos.

2.4.3 Dispersión vertical

Las olas y la turbulencia (la turbulencia en los grandes cuerpos de agua es causada principalmente por el viento, mientras que en los ríos es causada principalmente por las orillas y el fondo del cause en mayor proporción), causan parte o toda la ruptura de la mancha, dividiéndola en fragmentos y gotas de diferentes tamaños (ITOPF, 1999). Estas pequeñas gotas pueden llegar a

mezclarse en diferentes niveles de la columna de agua. Las gotas pequeñas tienen mayor tendencia a permanecer dispersas en suspensión cuando su diámetro es menor a $70\ \mu\text{m}$, mientras que para las de mayor diámetro, las fuerzas de cohesión las vuelven a unir, formando una nueva mancha que se esparce formando finas películas (NOAA, 1995).



Fuente: NOAA, 1992

Figura 3. Velocidad de evaporación de algunos hidrocarburos.

La dispersión aumenta el área superficial de la mancha, favoreciendo la disolución, la biodegradación y la sedimentación. La estructura del espectro de gotas de petróleo es independiente del tipo de hidrocarburo y la energía de las olas y está ligada directamente a turbulencia, que es la que define el diámetro de las gotas suspendidas, mientras que la velocidad de la dispersión depende de la naturaleza del petróleo (viscosidad, tensión superficial, composición de livianos) y la agitación del mar. En ocasiones la adición de dispersantes químicos favorece la dispersión (ITOPF, 1999).

2.4.4 Disolución

Los compuestos solubles del petróleo pueden ser disueltos en el agua de su alrededor dependiendo de sus características (estado, estructura), aumentando cuando el petróleo está disperso en la columna de agua (ITOPF, 1999).

Los compuestos más solubles en el agua son los aromáticos livianos, como el benceno y el tolueno, sin embargo estos también son los primeros en evaporarse. Comparativamente la evaporación es 10 a 100 veces más rápida que la disolución, además el petróleo contiene pocos productos solubles en el agua, por lo cual este proceso es poco importante, desde el punto de vista cuantitativo.

La disolución de los hidrocarburos del petróleo dentro de la columna de agua presenta riesgos para los organismos acuáticos, porque generalmente los productos solubles en el agua son bastante tóxicos.

Los aromáticos son altamente solubles, 50 veces más que los alcanos del mismo peso molecular, por ejemplo el benceno, el tolueno y el xileno tienen una alta solubilidad en agua dulce igual a 1,750, 515 y 100 mg/l respectivamente, comparada con la del ciclohexano que es de 30 mg/l (Cohen et al, 1980). Generalmente el benceno y el tolueno constituyen entre el 70 y 80% de la fracción de aromáticos disueltos y entre el 35 y 80% de la totalidad de hidrocarburos disueltos. La solubilidad de los hidrocarburos disminuye un 70% en el agua de mar (NOAA, 1992).

2.4.5 Emulsificación

Una emulsión es formada por la combinación de dos líquidos, en la cual uno de los dos permanece suspendido en el otro. Las emulsiones agua - petróleo ocurren por medio de la mezcla de pequeñas gotas de agua, que quedan suspendidas en el petróleo, siendo la fase continua el petróleo, mientras que las emulsiones de petróleo - agua ocurre por la mezcla de pequeñas gotas de petróleo en agua, en este caso la fase continua es el agua, ambos tipos de emulsión son provocados por la mezcla física promovida por la turbulencia del mar (ITOPF, 1999).

Kullenber (1982), consideró que una buena emulsión se presenta cuando la fase continua es el agua, pues en este caso el tamaño microscópico de las gotas de petróleo proporciona mayor superficie de contacto para su degradación microbiana. El caso contrario se presenta cuando la fase continua es el petróleo y el contenido de agua es del orden del 80 por ciento, dado que esta mezcla es capaz de flotar y no se degrada con facilidad, en particular cuando se encuentran presentes los asfaltenos; dando origen a lo que se conoce como barras flotantes.

El petróleo con alto contenido de asfaltenos (mayor de 0.5%), tiende a formar emulsiones estables las cuales pueden permanecer durante meses después de ocurrido el derrame. Los petróleos con bajo contenido de asfaltenos tienen menor tendencia a formar emulsiones, aumentando su tendencia a disiparse. Un factor que contribuye al rompimiento de las emulsiones es el aumento de la temperatura, lo tiene lugar en el mar en calma y en la playa.

Las emulsiones aumentan la capacidad contaminante del petróleo en 3 o 4 veces, retrasando los procesos de disipación natural. En general se puede decir que las emulsiones estables provienen de:

- Crudos pesados con alta viscosidad.
- Crudos y productos refinados con alto contenidos de asfaltenos.
- Crudos con alto contenido de impurezas.

NOAA (1992), reportó que de acuerdo a experiencias de laboratorio y de campo la gasolina, el queroseno y el diesel (excepto en condiciones muy frías), no forman emulsiones.

2.4.6 Oxidación - reducción

La oxidación - reducción es activada por la acción de los rayos solares, sobre la superficie expuesta del derrame, desencadenando reacciones con el oxígeno libre. El resultado final de este proceso es el rompimiento de las largas cadenas de hidrocarburos y la formación de compuestos solubles y persistentes llamados alquitranes. La oxidación - reducción es un proceso muy lento y es posible que en películas delgadas de hidrocarburo, tan solo 0.1% del petróleo presente sea oxidado por día.

Los alquitranes se forman a partir de la oxidación de películas de petróleo de alta viscosidad, como las emulsiones. Estos productos forman una capa protectora que aumenta la persistencia del hidrocarburo. Adicionalmente al disiparse en la playa, se mezclan con partículas sólidas, formando una brea de apariencia plástica en la cual la parte interior está poco meteorizada.

2.4.7 Sedimentación / Precipitación

Algunos derivados pesados del petróleo tienen densidades mayores de 1,000 kg/m³, de tal manera que se precipitan en agua fresca. Sin embargo el agua salada tiene una densidad aproximada de 1,025 kg/m³ y en muy pocos casos un crudo tienen una densidad tan alta como para precipitarse, por lo que la precipitación ocurre en estos casos por la adición de partículas suspendidas o material orgánico. Generalmente las aguas permanecen con muchos sólidos en suspensión que esperan las condiciones propicias para sedimentar.

Cuando el petróleo es depositado en las orillas del cuerpo de agua, se mezcla con la arena y luego de ser lavado por acción del oleaje tiende a sedimentarse. Otra observación muy común es la sedimentación de aceites gastados, que al mezclarse con impurezas son fácilmente sedimentados.

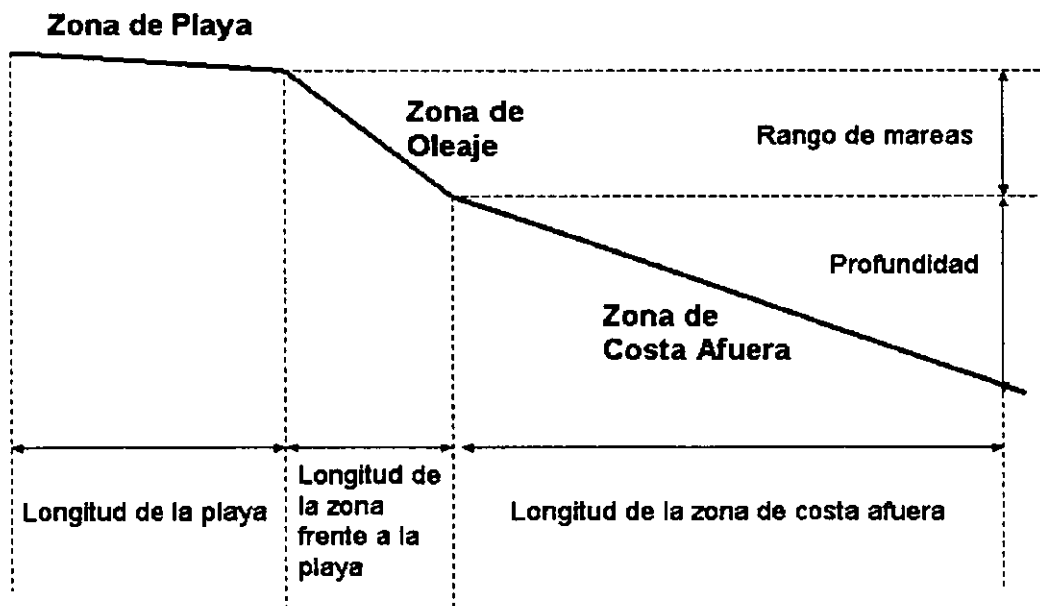
2.4.8 Biodegradación

El agua de mar tiene un contenido de microorganismos que pueden llegar a degradar parcial o completamente a los hidrocarburos solubles en el agua y eventualmente al dióxido de carbono. Aunque existen microorganismos especializados en biodegradar cada uno de los hidrocarburos presentes en el petróleo, también existen algunos compuestos recalcitrantes que no pueden ser biodegradados por su elevada toxicidad.

Los principales factores que afectan la eficiencia de la biodegradación son la disponibilidad de nutrientes (nitrógeno y fósforo), la temperatura y el nivel de oxígeno presente, por lo que la biodegradación sólo tiene lugar en la interfase agua - aceite. La dispersión vertical en pequeñas gotas de aceite por acción natural o química, incrementa el área superficial del hidrocarburo y el área disponible para la actividad de los microorganismos.

3 ESTADO DEL ARTE DEL MODELADO DE DERRAMES DE PETRÓLEO

Reed, Kana y Gundlach (1988) definieron tres zonas donde pueden ocurrir los derrames de petróleo en cuerpos de agua, estas son: la zona lejana a la playa (mar abierto), la zona de oleaje, y la zona de playa, las cuales se ilustran en la figura 4. En estas tres zonas tienen lugar los fenómenos naturales que explican el comportamiento de los derrames de petróleo en cuerpos de agua. En cada una de ellas los modelos presentan algunas variantes para ajustarse a sus condiciones.



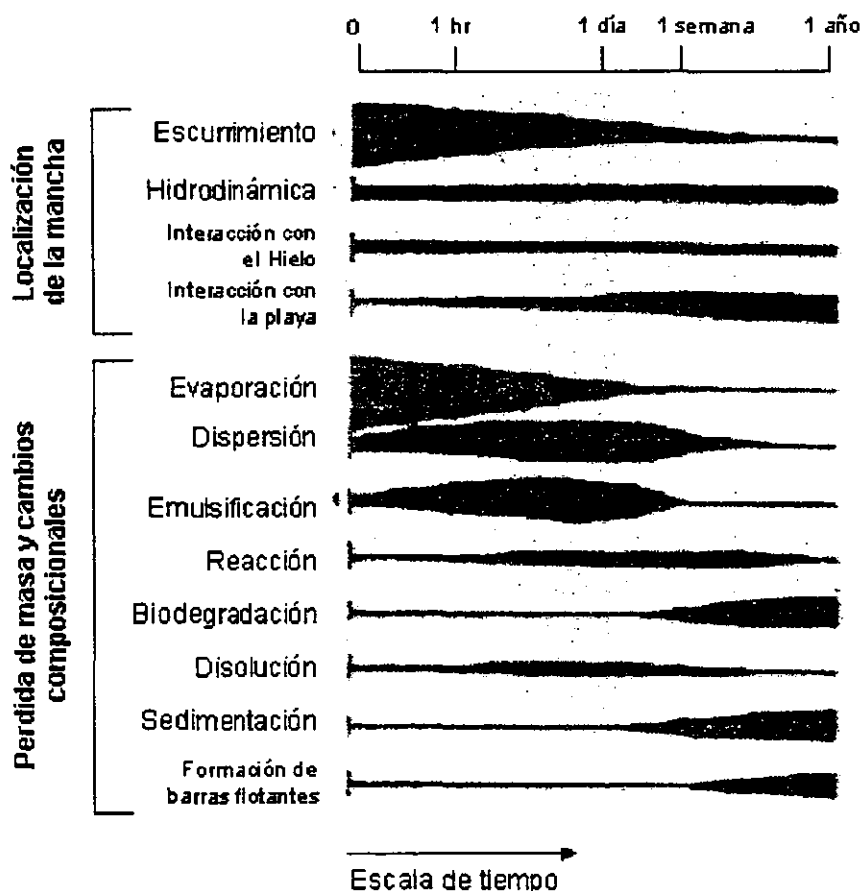
Fuente: Reed et al. (1988)

Figura 4. Definición de zonas de ocurrencia de derrames.

Kullenberg (1982), plantea cómo las escalas de tiempo y longitud juegan un papel determinante en el comportamiento de los derrames de petróleo y deben ser considerados para su predicción. Por ejemplo, durante las primeras horas el escurrimiento, la evaporación y la convección por corrientes marinas son los procesos determinantes; por otro lado si el derrame ocurre en cercanías de la playa, las corrientes de litoral juegan un rol que debe ser tenido en cuenta. Al

incrementar la escala de longitud o tiempo deben ser consideradas variables ambientales adicionales, como los sistemas de alta y baja presión, mientras que para modelar derrames en una escala de longitud menor a 10 km y tiempo menor a una semana, como es el caso de esta investigación, es necesario considerar los efectos del viento, las mareas, las corrientes y los litorales, ya que fenómenos de gran escala como los mencionados anteriormente no son tan relevantes.

Un derrame de petróleo en agua es gobernado por una compleja interrelación de procesos físicos, químicos y biológicos, cuya evolución depende de las propiedades del crudo y las condiciones ambientales (ASCE, 1997). El transporte de una mancha está gobernado por la convección debida a las corrientes y el viento; el escurrimiento horizontal por la difusión turbulenta y las fuerzas de gravedad, viscosidad y tensión superficial; la transferencia de masa y el cambio de las propiedades fisicoquímicas por la evaporación, dispersión, disolución y interacción con la playa. Cada uno de los procesos a su vez actúa en diferentes periodos de tiempo, tal como lo ilustra la figura 5.



Fuente: ASCE (1997)

Figura 5. Importancia relativa de los procesos naturales involucrados en un derrame de petróleo en el tiempo.

Algunos de los procesos como el escurrimiento, la hidrodinámica del cuerpo de agua y la interacción con la playa determinan la localización y geometría de la mancha, mientras que otros procesos como la evaporación, la disolución, la dispersión y la emulsificación, determinan principalmente la composición y propiedades finales del petróleo derramado. Este análisis es simplificado, por que en condiciones reales todos los procesos interactúan entre sí, por ejemplo, la emulsificación y la evaporación provocan cambios en la viscosidad y la densidad, que se ven reflejados en el desplazamiento y escurrimiento de la mancha de petróleo.

A continuación se presenta una descripción de las características de los modelos de simulación, mediante los cuales se integran de diferentes formas y con diversos objetivos las expresiones que describen los procesos involucrados en un derrame de petróleo, para pasar luego a la revisión de las diferentes propuestas que han sido consideradas para representar a cada uno de los procesos.

3.1 Descripción de los modelos de simulación de derrames de petróleo en cuerpos de agua

Los modelos de simulación de derrames de petróleo en agua, generalmente son construidos por medio de la integración de expresiones que representan los diferentes procesos que tienen lugar en un derrame de petróleo. Los principales fenómenos que son considerados en los modelos son el escurrimiento, la evaporación, la dispersión, la disolución, la emulsificación del agua en aceite, la interacción con la playa y la sedimentación. Cuando se requiere modelar el derrame en tiempos largos, se considera la oxidación - reducción y la biodegradación. Los modelos también incluyen expresiones que describen los cambios de las propiedades físicas del hidrocarburo (densidad y viscosidad). Los modelos más sofisticados describen los balances de masa del petróleo, basados en curvas de destilación o puntos de ebullición (Spaulding, 1988).

La mayoría de las personas suponen que el objetivo de los modelos de derrames de petróleo es predecir la distribución de la mancha y sus características fisicoquímicas, a partir de sus condiciones iniciales (ASCE, 1997); sin embargo esta es solo una de sus funciones, pues una vez ocurrido el derrame es poco el tiempo disponible para atender una emergencia, por lo que, en la planificación de contingencias el modelado encuentra su mayor aplicación.

Generalmente los simuladores se han elaborado en dos dimensiones y solo unos cuantos se encuentran disponibles en tres dimensiones (ASCE, 1997). Los simuladores han sido muy usados para estimar las probabilidades de riesgo por derrames accidentales ocurridos en plataformas, oleoductos o buques, de acuerdo a su frecuencia de operación. Estos modelos simulan de forma simple el movimiento del centroide de la mancha, ignorando los cambios de tamaño debido a la hidrodinámica, la evaporación, la dispersión y la disolución, entre otros. En

estos modelos la velocidad del centroide es estimada por los efectos, de las corrientes y el viento. El énfasis en muchos de estos modelos es la predicción del comportamiento de los vientos, los cuales en la mayoría de los casos determinan la trayectoria final. Un ejemplo de este tipo de modelos es el desarrollado por United States Geological Survey (Findicakis, 1988). Este tipo de modelos ha sido utilizado tanto para predicciones probabilísticas, como deterministas. Las últimas versiones consideran al viento como un vector estocástico y su comportamiento de acuerdo a las series de Monte Carlo (Findicakis et al. 1998).

Algunos modelos consideran el escurrimiento y las pérdidas de la mancha, basados en la solución de las ecuaciones de continuidad y movimiento. La sencillez de estos modelos está en la solución de las expresiones lineales de las ecuaciones de flujo. Una de las simplificaciones comunes de estos modelos, es suponer una forma circular para el derrame. Los modelos pueden describir el crecimiento de la mancha debido a los efectos inerciales, gravitacionales, de viscosidad y de tensión superficial o debido a la dispersión hidrodinámica superficial por medio del rompimiento en pequeñas gotas y la difusión de las mismas en una columna de agua, Findicakis et al. (1998). Un ejemplo de un modelo combinado para escurrimiento y dispersión hidrodinámica con expresiones de balance de masa por evaporación, disolución y emulsificación es el presentado por Rasmussen (1985); este modelo opera para diferentes componentes de petróleo e incluye funciones que se encargan de calcular las propiedades de la mezcla (viscosidad, densidad y tensión superficial) de acuerdo a la temperatura.

Los modelos que incluyen el cálculo del escurrimiento, las pérdidas de masa y la suposición de un área circular, pueden ser combinados con modelos de trayectoria. Un ejemplo de tales modelos es el de Psaraftis (1983), citado por Findicakis et al. (1998), el cual incluye el cálculo del desplazamiento, la dispersión hidrodinámica, la evaporación, la biodegradación, la oxidación - reducción y la sedimentación.

El crecimiento de una mancha de petróleo está asociado a múltiples fenómenos que Yapa et al. (1994), resumen así:

- la advección debida a la corriente y al viento,
- el crecimiento de la mancha debido a la difusión turbulenta y al escurrimiento mecánico,
- la emulsificación y mezcla turbulenta,
- cambios en las propiedades físico - químicas del hidrocarburo debido a la evaporación y disolución,
- la interacción con las fronteras, y
- en menor grado, la sedimentación, la oxidación - reducción y la biodegradación.

Yapa et al (1994) también proponen el siguiente esquema básico para la estructura de un modelo de simulación:

- Inicio
- Datos del cuerpo de agua
 - *geometría*
 - *características de las fronteras*
- Datos del derrame
 - *volumen*
 - *localización*
 - *duración*
 - *características del hidrocarburo (físicas, químicas y biológicas)*
- Hidráulica
 - *condiciones de flujo*
 - *distribución de velocidad*
- Datos meteorológicos
 - *Velocidad y dirección del viento*
 - *temperatura*
- Procesos que regulan el derrame
 - *advección*
 - *difusión turbulenta horizontal*
 - *escurrimiento mecánico*
 - *disolución*
 - *evaporación*
 - *deposición en las costas*
 - *mezcla vertical*
 - *emulsificación*
 - *efectos biológicos*

3.2 Modelos matemáticos de los procesos involucrados en un derrame de petróleo

En esta sección se describen los diferentes modelos matemáticos desarrollados para representar los procesos involucrados en un derrame de petróleo (ver capítulo 2), con el fin de identificar la viabilidad y conveniencia de incluirlas dentro del modelo propuesto en esta investigación.

3.2.1 Advección

La advección de una mancha de petróleo en agua se debe al efecto del viento, de las corrientes y a su ondulación. El movimiento de la mancha no es solo en dirección horizontal, si no también en dirección vertical debido al rompimiento de las olas, el cual genera corrientes verticales. Una clara evidencia de la relación entre el transporte horizontal y el vertical, fue encontrada en Escocia, donde una fracción de un derrame de petróleo ocurrido cerca de sus costas fue transportada debajo de la superficie del agua, causando contaminación de sus playas, ya que la longitud de la columna puede oscilar entre 2.5 y 5 veces la altura de las olas (Reed et al. 1999).

Las corrientes pueden ser modeladas con base en datos estadísticos o por medio de modelos hidrodinámicos, cuyas versiones avanzadas son capaces de considerar la advección en tiempo real. Escalas de transporte de 10 a 100 m son las más apropiadas para el modelar el escurrimiento del petróleo. Se prevé que en la próxima década se tengan importantes avances en este tema (Reed et al. 1999).

ASCE (1996), también reconocen la importancia del estudio de la advección como un fenómeno tridimensional que debe ser analizado integralmente, ya que está acompañado por la dispersión vertical, lo que se conoce como transporte por difusión turbulenta. En este tema aun se carece de suficiente desarrollo en: (1) la representación de los gradientes de velocidad en las cercanías de la superficie del agua, (2) la definición de las condiciones de frontera, (3) la validación de modelos en campo y (3) el desarrollo en plataformas computacionales

El modelo convencional para representar el transporte advectivo se expresa como la suma de los efectos de las mareas, las corrientes, el viento y el oleaje (Yapa et al, 1994; Reed et al. 1988), por lo que el transporte advectivo sería:

$$V = V_T + V_c + V_{LS} + C_{10}U$$

donde: U es el vector de velocidad del viento a 10 metros sobre el nivel del mar, multiplicado por un factor de atenuación característico, V_T la componente de velocidad de la marea, V_c la componente de velocidad la corriente y V_{LS} la componente debida al oleaje.

Tanto V_T , como V_c son obtenidas a partir de datos de campo y V_{LS} solo es tomada en cuenta cuando la mancha se encuentra en la zona de oleaje, así:

$$V_{LS} = 20.7m(gH_b)^{1/2} \text{sen}2\alpha_b$$

donde: V_{LS} es la velocidad a lo largo de la playa, H_b es la altura de la ola en m, α_b es el ángulo entre la cresta de la ola y la línea de playa y m es la pendiente de la playa.

Para determinar el efecto de arrastre del viento Wu (1980), revisó diferentes propuestas de estimación de la advección debida a su efecto y encontró que existe una constante de proporcionalidad entre el cuadrado de la velocidad del viento a 10 metros sobre el agua, la densidad del aire y el esfuerzo cortante transmitido al cuerpo de agua, así:

$$\tau = C_{10}\rho U_{10}^2$$

donde: τ , es el esfuerzo cortante en N/m^2 , C_{10} , es el coeficiente de arrastre a 10 m sobre el agua, adimensional, ρ , es la densidad del aire en kg/m^3 y U_{10} , es la velocidad del aire a 10 m sobre el agua, en m/s .

Wu (1980), encontró que el coeficiente de arrastre se puede calcular a partir de las siguientes correlaciones:

- Cuando U_{10} esta entre 0 y 1 m/s :

$$C_{10} = 0.5U_{10}^{1/2} * 10^{-3}$$

- Cuando U_{10} esta entre 1 y 15 m/s :

$$C_{10} = (0.8 + 0.065U_{10}) * 10^{-3}$$

- Cuando U_{10} es mayor de 15 m/s :

$$C_{10} = 2.26 * 10^{-3}$$

Esta forma convencional de describir los diferentes factores que están involucrados en proceso de advección, es empleada en la mayoría de los simuladores de derrames de petróleo, y aunque carece de algunos de los elementos citados inicialmente, es útil para determinar eficientemente su comportamiento.

3.2.2 Ecurrimiento

El espesor y el área del derrame son la clave para la estimación de la advección, la evaporación, la dispersión, los impactos ambientales y en general para todos los procesos físicos, químicos y biológicos, Reed et al (1999). Las clásicas ecuaciones para representar el escurrimiento de los derrames propuestas por Fay, (1969 y 1971) y Houtl (1972), no reflejan varias de las observaciones de la realidad, tales como: (1) el alargamiento de la mancha, con un espesor que no es homogéneo, (2) la reducción de la tasa de escurrimiento por el cambio de la viscosidad, (3) el rompimiento de la mancha en pequeños parches, (4) la dependencia del escurrimiento y las condiciones de descarga y (5) los efectos de la hidrodinámica en el tamaño final de la mancha.

Otros investigadores contemporáneos de Fay y Houtl, también realizaron trabajos de la misma naturaleza basados en coeficientes de escurrimiento hallados analíticamente, dentro de los que destacan Blokker (1964), Buckmaster (1973), Di Pietro, Huh y Cox (1977), Di Pietro y Cox (1980) y Foda y Cox (1980).

Recientemente, Mackay (1980) propuso una expresión para describir el escurrimiento de la mancha de petróleo basado en las correlaciones de los regímenes gravitacional y viscoso, desarrolladas por Fay (1971) y Hoult (1972), considerando un término constante que representa la diferencia de densidades y viscosidades entre el petróleo y el agua, cuyo resultado es una ecuación independiente de los cambios de la densidad y viscosidad.

Por su parte Lehr et al (1984b), modeló el escurrimiento de la mancha de petróleo de acuerdo a las ecuaciones de Fay (1971) en la dirección perpendicular al viento y de acuerdo a los efectos de arrastre en la dirección del viento, considerando un espesor homogéneo. De la misma forma Stolzenbah et al (1977), citado por Rasmussen (1985), Findicakis (1992) y Reed et al (1988), propuso un modelo para considerar tanto los efectos hidrodinámicos, como los de escurrimiento, asumiendo un espesor constante y una forma circular para el derrame, entre otras.

En la última década se ha trabajado con el fin de explicar la relación existente entre la dispersión horizontal y la vertical, para lo cual se han hecho varios experimentos que han permitido comprender mejor las características de la columna de petróleo que viaja junto a la mancha vista en superficie, dentro de estos trabajos se destacan los elaborados por Johansen (1984) y Delvigne et al (1988).

En condiciones naturales el petróleo no deja de escurrir y cuando alcanza su grosor terminal tiende a dividirse en pequeños fragmentos, debido a la turbulencia oceánica. Esta es la razón por la cual varios autores como Lehr (1996), le han quitado validez a los resultados de Fay, ya que estos no explican los efectos de las olas y el escurrimiento inducido por las corrientes laminares y la turbulencia oceánica; efectos importantes para describir el comportamiento del derrame a largo plazo.

Lehr (1996), también tuvo problemas con la forma de calcular el área inicial de la mancha, pues en ocasiones la fuente del derrame sigue fluyendo por horas a tasas variables. En casos como el anterior las fuerzas de escurrimiento axial se pueden despreciar, para que predominen las fuerzas laterales, igual que en un canal. En tales casos la mancha no puede ser considerada como una entidad homogénea y sus propiedades varían no solo con el tiempo, sino con la distancia de la fuente.

Cuando la fuente del derrame está ubicada en fondo del mar, el crudo tiende a subir a la superficie ayudado por el gas que lo acompaña, más que por el efecto de flotación, por lo que el derrame en superficie está acompañado de una pluma vertical ligada a una mancha de radial. En estos casos el espesor de la mancha tiende a ser menor que en un derrame en superficie en una relación de 1 a 10.

Existen en la literatura varios modelos que pretenden explicar el escurrimiento de una mancha de petróleo, pero en general todos parten del trabajo echo por Fay (1969 y 1971), bien sea para modificarlo o validar uno nuevo, sin lograr avances

sustanciales, por lo que las correlaciones de Fay siguen teniendo validez para explicar el escurrimiento de una mancha de petróleo, fundamentalmente por su soporte teórico y experimental.

A continuación se presentan las formulaciones matemáticas de los principales modelos de escurrimientos citados en la literatura.

Modelo de Blokker (1964)

El modelo de Blokker (1964), plantea la siguiente formulación matemática, donde el radio de la mancha es proporcional a al volumen inicial del derramado y a las propiedades del hidrocarburo, así:

$$R_{(t)} = \left[R_0^3 + \left(\frac{3KtV_0\rho_0}{\pi\rho_w} \right) (\rho_w - \rho_o) \right]^{\frac{1}{3}}$$

donde: K, es la constante de Blokker, igual a 216 cm³/gr-s, ρ_0 y ρ_w son las densidades del hidrocarburo y del agua, respectivamente, en gr/cm³, t es el tiempo en s, R_0 es el radio inicial de la mancha en cm, $R_{(t)}$ es el radio e función del tiempo en cm y V_0 es el volumen inicial del derrame en cm³.

Modelo de Fay (1971)

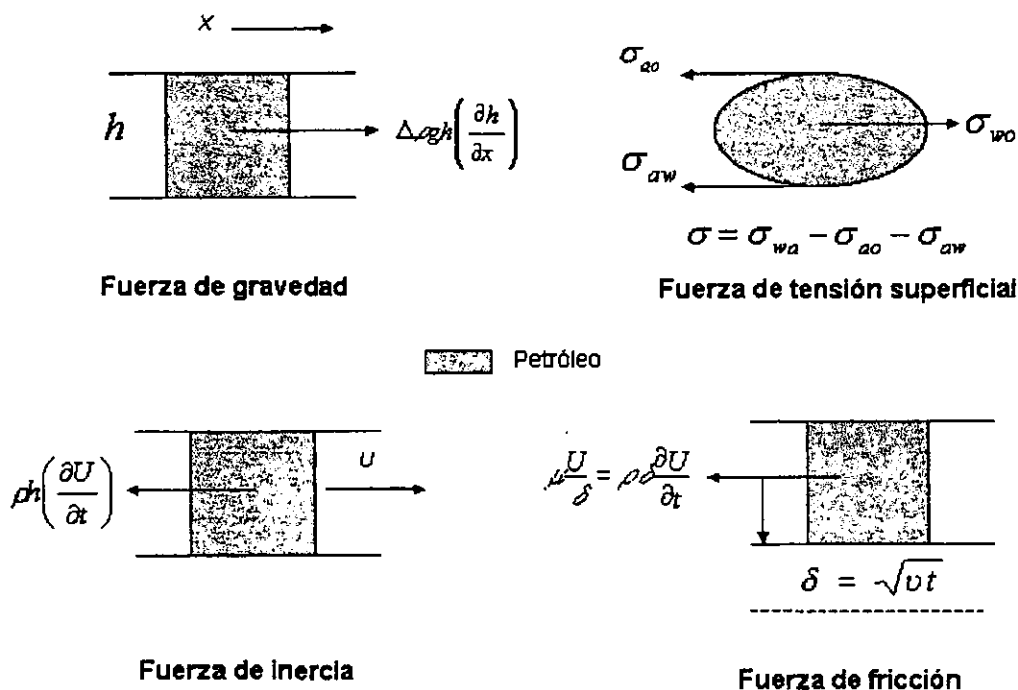
Fay (1971) propone un modelo que explica el escurrimiento del petróleo sobre un cuerpo de agua con base observaciones experimentales y datos de campo. En este modelo el autor no considera el crecimiento de la mancha asociado al viento, las corrientes y el oleaje, lo cual constituye una de las limitantes del modelo.

El trabajo teórico sumado a observaciones experimentales y datos de campo le sirvieron a Fay (1971) para elaborar correlaciones empíricas que le permitieron hallar coeficientes de correlación.

Inicialmente la fuerza de gravedad regula el deslizamiento de la mancha de petróleo, hasta que encuentra un balance de fuerzas con la viscosidad. En esta fase la fuerza que actúa sobre un elemento de la película es proporcional al espesor, al gradiente de presión y a la diferencia de densidades entre los fluidos, disminuyendo a medida que la película se adelgaza la mancha. En las orillas de la película existe un balance de fuerzas entre la tensión superficial de las interfases agua- aire, petróleo - agua y petróleo - aire. Está relación denominada coeficiente de escurrimiento no cambia con el espesor de la película, ya que sólo depende de las características fisicoquímicas del petróleo remanente. En la figura 6 se observa una descripción de las fuerzas que actúan sobre la mancha de petróleo.

Las fuerzas de gravedad y tensión superficial son contrarrestadas por las fuerzas inerciales en el interior de la mancha y por las de fricción en las orillas. La fuerza inercial disminuye con el tiempo, a medida la película se adelgaza, mientras que la fuerza de fricción aumenta debido, debido a la emulsificación.

De esta forma tanto la energía superficial, como la potencial decrecen con la velocidad de deslizamiento, por medio de la disipación de calor en el agua, así que cada fuerza de escurrimiento esta asociada con un proceso de producción de energía y cada fuerza retardante con un proceso de disipación de energía. La figura 6 hace claridad acerca de las diferentes fuerzas que actúan sobre un derrame de petróleo en agua.



Símbolos: h espesor de la película, ρ densidad, g aceleración de la gravedad, x dirección del movimiento, σ tensión superficial, U velocidad, δ espesor de la capa límite viscosa y ν viscosidad cinemática.

Fuente: Fay (1971)

Figura 6. Fuerzas que actúan sobre una película de petróleo en agua.

Para Fay (1971) el proceso de escurrimiento de la mancha pasa a través de varias etapas, en las que cada fuerza de escurrimiento es balanceada con una fuerza retardante. Estas etapas o regímenes de flujo son:

- Régimen de gravedad - inercia: llamado de velocidad inercial.
- Régimen de gravedad - viscosidad: llamado de velocidad viscosa.

- Régimen de tensión superficial - viscosidad: llamado de velocidad de tensión superficial.

Una mancha de petróleo generalmente pasa por estos tres regímenes, sin embargo, cuando el volumen derramado es pequeño, el régimen dominante desde el comienzo puede ser el de tensión superficial o el inercial.

Fay propuso el uso de coeficientes de escurrimiento para determinar el crecimiento de la mancha en cada una de las etapas, tanto para el caso unidimensional, como bidimensional, de acuerdo a las tablas 3 y 4.

Régimen	Unidimensional	Bidimensional
Inercial	$L = K_i (\Delta g A t^2)^{1/3}$	$R = K_{2i} (\Delta g V t^2)^{1/4}$
Viscoso	$L = K_v (\Delta g A^2 t^{3/2} / \mu^{1/2})^{1/4}$	$R = K_{2v} (\Delta g V^2 t^{3/2} / \mu^{1/2})^{1/6}$
Tensión Superficial	$L = K_t (\sigma^2 t^3 / \rho^2 \mu)^{1/4}$	$R = K_{2t} (\sigma^2 t^3 / \rho^2 \mu)^{1/4}$

Fuente: Fay, 1971.

Tabla 3. Leyes de escurrimiento para derrames de petróleo.

donde: g es la aceleración de la gravedad en m/s^2 , A es el volumen de petróleo por unidad de longitud normal para X , μ = viscosidad cinemática del agua, en P/s , σ = coeficiente de escurrimiento o tensión superficial, en dyn/cm , ρ es la densidad del agua en kg/m^3 y V es el volumen inicial del petróleo en m^3 .

Régimen	Unidimensional	Bidimensional
Inercial	1.5	1.14
Viscoso	1.5	1.45
Tensión Superficial	1.3	2.30

Fuente: Fay, 1971.

Tabla 4. Coeficiente de escurrimiento.

El espesor final de la película es una capa mono nuclear que no superar los 10^{-2} o 10^{-3} cm, debido a que las últimas fracciones de la capa se evaporan y los coeficientes de escurrimiento se hacen cero, por aumento de la tensión superficial entre el petróleo y el agua.

Fay (1971), propone que en forma simple el área final de un derrame puede estimarse por medio de la siguiente ecuación:

$$A = 10^{-5} V^{0.75}$$

donde: V es el volumen inicial del derrame en m^3 .

Hout (1972), encontró que los límites para los regímenes de flujo propuestos por Fay (1971) responden a las siguientes condiciones:

- para el régimen gravitatorio, el espesor h debe cumplir que:

$$h \geq l_{cm} = \left(\frac{\sigma}{\rho g \Delta} \right)^{\frac{1}{2}}$$

- para el régimen viscoso, el espesor h debe cumplir con:

$$h \geq (\nu)^{\frac{1}{2}}$$

Modelo de Stolzenbach et al (1977)

El modelo de Stolzenbach et al. (1977), ha sido empleado y modificado por Rasmussen (1985), Findicakis et al. (1992) y Reed et al (1988), con las mismas limitaciones que el modelos de Fay (1971) y Blokker (1964) de considerar circular la forma del derrame y no considerar algunos de los efectos hidrodinámicos, por lo que es empleado bajo las siguientes suposiciones:

- el espesor de la mancha es uniforme,
- la tendencia de la mancha a crecer continua, tal como se plantea para condiciones de mar abierto,
- la tendencia a la compresión de la mancha es proporcional a la magnitud del viento que sople con dirección a la playa, y
- la circulación del petróleo dentro de la mancha es despreciable.

El resultado final es una ecuación que explica el crecimiento de la mancha debido al escurrimiento y la dispersión hidrodinámica, y describe el fenómeno de compresión en cercanías de la costa, así:

$$\frac{d^2 R_T}{dt^2} = \frac{d^2 R}{dt^2} - \frac{\rho_a C_D U_N^2}{\rho_o \sigma}$$

donde: R es el cambio del radio debido solo al escurrimiento en el régimen gravedad - viscosidad, R_T es el cambio neto transversal del radio frente a la playa, ρ_a y ρ_o es la densidad del aire y del aceite, σ el espesor de la mancha, y C_D es el coeficiente de arrastre de la velocidad del viento, U_N en dirección a la playa.

El empleo de este modelo limita el estudio del comportamiento de la mancha a la etapa de flujo en régimen gravitacional, lo que puede redundar en la sobreestimación del área de la mancha, más aun cuando se toma en cuenta el efecto del viento sobre el tamaño del derrame.

Modelo de Mackay (1980)

Mackay (1980), dice que el escurrimiento esta gobernado por el balance entre las fuerzas gravitacionales y de viscosidad, puede ser calculado por medio de la siguiente ecuación:

$$\frac{dA}{dt} = K_A A^{1/3} \left(\frac{V}{A} \right)^{4/3}$$

donde: A, es el área cubierta por la mancha de petróleo en m², t, es el tiempo en, s, V, es el volumen inicial del derrame en m³, K_A es una constante, considerada por Mackay et al. (1980) como, 150 en s⁻¹.

Este modelo numérico presenta limitaciones al no considerar procesos de pérdida de masa por evaporación o disolución. Algunas observaciones comparativas muestran como, el área final del derrame considerando el volumen constante proporcionan resultados con dos ordenes de magnitud por encima de observaciones de campo, por lo que Reed et al. (1988) sugiere que en algunas ocasiones el volumen del derrame se puede mantener constante durante los primeros días de simulación, sin presentar errores significativos, pero para una estimación del área final del derrame se debe usar el 50% del volumen inicial.

Este modelo al igual que el de Blokker (1964) y Stolzenbach et al. (1977), tiene limitaciones frente al propuesto por Fay (1971) al solo considerar un régimen de flujo. En este caso la diferencia entre Blokker (1964) y los otros dos modelo (Stolzenbach et al., 1977; Mackay, 1980) radica en que Blokker considero que el régimen viscoso regula el crecimiento de la mancha, mientras que Mackay (1980) y Stolzenbach et al (1977) consideraron al régimen gravitacional, por lo que el modelo de Blokker permite hacer estimaciones más razonables.

3.2.3 Evaporación

La evaporación es el proceso de pérdida de masa más importante que sufre un derrame de petróleo, por ejemplo un hidrocarburo liviano puede evaporar hasta en un 75%, uno medio hasta un 40% y uno pasado el 10%, en los primeros días, por lo que es considerada en la mayoría de los modelos de derrames.

Es posible distinguir dentro de dos tipos de modelos, los de pseudocomponentes y los analíticos. Los de pseudocomponentes dividen a la mezcla de hidrocarburos en varias fracciones a partir de datos de punto de ebullición. Las limitaciones de estos modelos radican en no considerar el cambio de la presión parcial y en promediar la tasa de evaporación para los hidrocarburos de cada pseudocomponente. En este tipo de modelos la razón de evaporación depende del coeficiente de transferencia de masa, el área superficial, la temperatura y la velocidad del viento Stiver y Mackay (1984).

Por otra parte los modelos analíticos como el de Fingas (1997), consideran un

comportamiento integral para cada mezcla de hidrocarburos, por lo que también requiere de datos experimentales para representar la evaporación del conjunto de componentes, dependiendo únicamente de la temperatura y el tiempo.

Jones (1984), citado por Reed et al. (1999), encontró que los métodos analíticos sobrestiman la evaporación, por lo que sugiere el uso de los modelos de pseudocomponente cuando los datos de caracterización del crudo están disponibles. Esta apreciación coincide en parte con los resultados obtenidos en este estudio, donde claramente se observa que cuando es posible tener la composición del hidrocarburo los métodos de pseudocomponentes realizan buenas estimaciones, sin embargo los métodos analíticos también permiten representar en buena forma los datos experimentales, siempre y cuando se tenga información de las constantes experimentales. En el caso del modelo de Fingas (1996), en el portal de Internet del Centro de Tecnología Ambiental de Canadá (www.etcentre.org) se cuenta con una extensa lista de constantes experimentales.

En el modelo de evaporación de pseudocomponentes usado por el simulador OSCAR (Daling y Strom, 1999), el coeficiente de transferencia de masa está basado en una sencilla relación lineal con la velocidad del viento y un coeficiente de arrastre que sirve como constante de proporcionalidad, el cual depende a su vez de la rugosidad de la superficie y la velocidad del viento.

ADIOS (NOAA, 1995), el simulador utilizado por la NOAA, emplea un método de analítico propuesto por Stiver y Mackay (1984) para calcular la evaporación, para lo cual cuenta con una subrutina que se encarga de encontrar el punto de ebullición de los componentes a partir de una curva TBP, esta subrutina se encarga de encontrar la temperatura a la cual la presión de vapor es igual a la presión atmosférica y contiene los mismos algoritmos usados para calcular la presión de vapor en el modelo de pseudocomponentes.

En resumen ASCE (1996), dice que existen varias propuestas de modelos de pseudocomponentes para medir la evaporación, pero en general todas son modificaciones de los modelos elaborados por Mackay y Matsugu (1973) y Stiver y Mackay (1984). Las propuestas asumen que: (1) el petróleo está formado por una mezcla de hidrocarburos, (2) luego de estimada la evaporación, la masa perdida es restada por constituyente, según su proporción, (3) la evaporación es una función del: área del derrame, la velocidad del viento, la presión de vapor, el espesor de la mancha y la temperatura.

A continuación se presentarán cinco formulaciones para el cálculo de la evaporación, cuatro de ellas emplean el método de pseudocomponentes y una el método analítico. Estos modelos comparados con datos experimentales, siendo el modelo de Fingas (1996) el que mejor representa la evaporación, seguido del modelo de Findicakis (1993); sin embargo, este modelo requiere de la composición del hidrocarburo, lo que no siempre es posible. Los modelos que a continuación se presentados cuentan con suficiente documentación y pueden ser empleadas para predecir la evaporación de un derrame.

Modelos de Pseudocomponentes

En general los modelos de pseudocomponentes, como los que se presentan a continuación tiene el inconveniente de requerir de datos experimentales que no siempre están disponibles.

- Modelo de Stiver y Mackay (1984)

Esté modelo tiene origen en una modificación del trabajo de Mackay y Matsugu (1973), el cual emplea una expresión para el coeficiente de transferencia de masa a partir de datos experimentales. Stiver y Mackay (1984) proponen hallar la fracción de hidrocarburo evaporado en función de constantes experimentales, así:

$$\frac{df}{dt} = \frac{Ke}{h} \exp[K_1 + K_2(C_1 + C_2F)]$$

donde: $K_1 = 48.5 - 0.1147T_o$, $K_2 = 4.5 \cdot 10^{-4}T_o - 0.1921$, $Ke = 2.5 \cdot 10^{-3}U_o^{0.78}$, T_o la temperatura ambiente en °K, h el espesor de la mancha en metros, C_1 y C_2 son valores experimentales obtenidos mediante la destilación de una muestra del hidrocarburo y F es la fracción de evaporada.

- Modelo de Reed et al. (1988)

En esté modelo la masa de petróleo transferida al ambiente es calculada para cada uno de los constituyentes de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\frac{dm_i}{dt} = \frac{K_B P_{vi} A f_i M_i}{RT}$$

donde: dm_i es la masa transferida por el cada constituyente en gr, dt es el tiempo en s, K_B es el coeficiente de transferencia, P_{vi} la presión de vapor del iesimo constituyente en atmósferas, A es el área de la mancha en m^2 , f_i es la fracción remanente del constituyente i en la mancha, M_i es el peso molecular del constituyente i en gr/mol, R la constante universal de los gases: $8.206 \cdot 10^{-5}$ en $atm \cdot m^3 / mol \cdot ^\circ K$ y T la temperatura de la superficie del agua en °K. Es posible que la temperatura del aire cercano a la superficie de la mancha sea adecuada, pero se prefiere siempre la de superficie.

Para calcular K_B , se utiliza la función propuesta por Mackay y Matsugu (1973), así:

$$K_B = 0.029 U_{10}^{0.78} D^{-0.11} Sc^{-0.67} \frac{\sqrt{M_i + 29}}{M_i}$$

donde: U es la velocidad del viento a 10 metros sobre el nivel del mar en m/hr, D es el diámetro de la mancha, S_c es el número de Schmidt, comúnmente aceptado como 2.7.

- Modelo de Yapa et al (1988)

Este modelo emplea una expresión mejorada de Mackay et al. (1980) que permite estimar la fracción de masa perdida de la siguiente forma:

$$F = \left(\frac{1}{C} \right) \left[\ln P_0 + \ln \left(CK_E t + \frac{1}{P_0} \right) \right]$$

$$C = 1158.9 API^{-1.1435}$$

$$K_E = \frac{0.0025U^{0.7} A v}{RTV_0}$$

$$v = \frac{PM}{\rho \times 10^{-6}}$$

$$\ln P_0 = 10.6 \left(1 - \frac{T_0}{T_E} \right)$$

$$T_0 = 542.6 - 30.275 API + 1.565 API^2 - 0.03439 API^3 + 0.0002604 API^4$$

$$API = \frac{141.5 - 131.5 s \cdot g^{60^\circ F}}{s \cdot g^{60^\circ F}}$$

donde: C es una constante de evaporación, K_E es el exponente de evaporación, t es el tiempo transcurrido en s, U es la velocidad del viento en m/s medida a 10 metros sobre el nivel del mar, A es el área del derrame de petróleo en m^2 , v es el volumen molar en m^3/mol , PM el peso molecular del petróleo en gr/mol , ρ es la densidad del petróleo en gr/cm^3 , R la constante universal de los gases: $8.206 \cdot 10^{-5}$ en $atm \cdot m^3 / mol \cdot ^\circ K$, T o T_E es la temperatura de la superficie en $^\circ K$, V_0 es el volumen inicial derramado en m^3 , P_0 es la presión de vapor inicial en atmósferas a T_E , T_0 es la temperatura de referencia, API es la gravedad API , $s.g.$ es la gravedad específica del petróleo medida a $60^\circ F$ el crudo y el agua.

- Modelo de Findicakis et al. (1993)

Findicakis et al. (1993) emplea un modelo simplificado en el cual la razón de evaporación es constante durante todo el periodo de evaporación y únicamente es

función de la presión de vapor y la velocidad del viento. Esta expresión fué obtenida por una modificación del modelo de Mackay y Matsugu (1975).

$$\phi_i = \lambda_i (P_{vi} - P_{vai}) U$$

donde: ϕ_i es la razón evaporación del componente i en $\text{gr/cm}^3\text{s}$, λ_i es el coeficiente de evaporación del componente i, el cual es del orden de 10^{-12} en $1/\text{cm}^3$ y se puede considerar constante, P_{vi} es la presión de vapor del componente i dentro de la mezcla en dyn/cm^2 , P_{vai} es la presión de vapor del componente i en el aire sobre el derrame y que generalmente se puede considerar como cero y U es la velocidad del viento a 10 metros sobre la superficie del agua en cm/s .

Modelo Analítico

- Modelo de Fingas (1996)

El modelo propuesto por Fingas es de tipo analítico y el más recientemente desarrollado. Fingas (1996), propone que la evaporación se puede calcular como una función del tiempo, la temperatura y el porcentaje de masa evaporada a 180°C , por lo que su cálculo requiere de la caracterización de cada crudo.

Fingas (1996) encontró que existe un grupo de crudos que siguen un comportamiento logarítmico y otro uno cuadrático, por lo que formula las siguientes expresiones para el cálculo del porcentaje de masa evaporada.

- Forma logarítmica:

$$\%E = [0.165 \times \%D + 0.045(T - 15)] \ln t$$

- Forma cuadrática:

$$\%E = [0.0254 \times \%D + 0.01(T - 15)] \sqrt{t}$$

donde: %E es el porcentaje de masa evaporada, %D es el porcentaje de masa evaporada a 180°C , T es la temperatura en $^\circ\text{C}$ y t es el tiempo en minutos.

Este modelo esta bien documentado y es posible obtener acceso a la caracterización de la mayoría de los crudos que son producidos en el mundo (www.etcentre.org), a partir de una correlación simplificada, como la que sigue:

$$\%E = (A + BT) \ln t$$

donde: A y B son valores experimentales. Por ejemplo para el crudo Arábico Ligero A es 2.51 y B es 0.037, por lo que siguiendo la forma de las expresiones y

los criterios expuestos por Fingas (1996), permite determinar que el porcentaje de masa evaporada a 180°C para este crudo es igual 11.2%.

3.2.4 Disolución y dispersión vertical

La disolución usualmente solo representa el 1% de la masa perdida, pero los productos disueltos pueden llegar a ser de gran importancia por sus efectos tóxicos, por lo que en ocasiones se requiere de una descripción detallada del hidrocarburo. La disolución generalmente es uno o dos ordenes de magnitud más pequeña que la evaporación (Spaulding, 1988).

La disolución también pueden provenir de las gotas de petróleo dispersas en el agua debido a la difusión turbulenta del petróleo en el agua y aunque este fenómeno podría representar un porcentaje similar al disuelto en forma directa, aun no se cuenta con algoritmos que representen este fenómeno (Cohen et al. 1980).

En la elaboración de las formulación más representativas de la disolución ha participado Cohen, Mackay y Shiu (1980), en esta expresión se considera al petróleo como una mezcla de pseudocomponentes definidos con base en el punto de ebullición.

Por su parte la dispersión vertical depende principalmente de las condiciones meteorológicas y las propiedades del petróleo. La dispersión es considerada como uno de los procesos que determinan la persistencia de un hidrocarburo en el agua, ya que entre mayor sea la masa de petróleo dispersa en gotas, mayor es la biodegradación del petróleo (Reed et al., 1999).

Mackay et al. (1980), propuso un algoritmo para determinar la masa de petróleo que entra al agua por dispersión y la fracción de este que permanece. La fracción que entra es función de la turbulencia del cuerpo de agua y la que permanece es independiente del estado del agua y es función directa del espesor de la película e indirecta de la viscosidad y la tensión superficial.

Algunos trabajos experimentales recientes estudian la relación que existe entre la dispersión natural y la energía de las olas, por ejemplo Delvine y Sweeney (1988), determina la cantidad de masa dispersa que regresa al hidrocarburo como una función del tamaño de las gotas formadas y la energía de las olas.

A continuación se presentan los modelos de disolución y dispersión vertical seleccionados con base en la documentación disponible. En este caso no se encontraron datos experimentales que permitieran comparar las estimaciones, sin embargo todos los modelos muestran una misma tendencia y orden de magnitud. También se incluye al final de la sección un modelo integrado para el cálculo de la disolución y dispersión vertical que fue empleado por Reed et al (1988), con buenos resultados.

Modelo de disolución de Mackay et al (1980)

Mackay et al (1980), propone que la disolución puede ser estimada en el tiempo en función del área superficial de la mancha, así:

$$\frac{dm}{dt} = KA_s C_o e^{-\alpha t}$$

donde: K es el coeficiente de transferencia de masa en m/hr, A_s el área superficial de la mancha en m^2 , C_o es la solubilidad del petróleo en agua fresca en gr/m^3 , α es el exponente de decaimiento en 1/día y t el tiempo en horas.

Lu y Polak (1973), citado por Yapa (1994), encontró los siguientes valores para K, C_o y α para dos tipos de crudos, cuyos valores se pueden observar en la siguiente tabla.

Tipo de Crudo	C_o	K	KC_o	α
Pesado	7.88	0.002335	0.0184	0.423
Ligero	21.3	0.041502	0.884	2.380

Tabla 5. Constantes de disolución.

Modelos de dispersión vertical

En general cualquiera de los modelos que se presentan a continuación puede ser empleado con confianza para describir el comportamiento de la dispersión vertical, ya que cada uno de ellos fue comparado con datos experimentales. Igualmente, los resultados obtenidos por su calcular la dispersión arrojan resultados similares. Su empleo depende de la disponibilidad de información.

- Modelo de Mackay et al (1980)

La segunda alternativa es la propuesta por Mackay et al. (1980) y también citada por Reed (1988), para la cantidad de petróleo en toneladas métricas transferida por hora, así:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{0.11m(1+U)^2}{1+50\mu^{0.5}\delta\sigma}$$

donde: μ es la viscosidad dinámica del petróleo en centipoises, δ es el espesor de la película en metros, σ es la tensión de la interfase petróleo - agua en dynas/cm y U es la velocidad del viento en m/seg.

- Modelo de Huang (1984)

Huang (1984) propone un modelo simplificado para el cálculo de la dispersión de acuerdo a una constante de dispersión, así:

$$\frac{dV}{dt} = NV_0U^2t$$

donde: N es la constante de dispersión igual a $2 \cdot 10^{-8}$, V_0 es el volumen inicial en m^3 , U es la velocidad del viento en m/s y t es el tiempo en s.

Modelo de Audunson (1979) la disolución y dispersión vertical

Audunson (1979), citado por Reed et al (1988), considera que la disolución y la dispersión pueden ser analizadas en conjunto, estos dos fenómenos representan de acuerdo a su modelo las restantes pérdidas de masa diferentes a la evaporación.

La primera propuesta de Audunson (1979), citada por Reed et al (1988), para la cantidad de petróleo disuelto y disperso verticalmente en toneladas métricas por día, es la siguiente:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{0.4mU^2 \exp^{-0.5t}}{U_0^2}$$

donde: m es la masa de la mancha en toneladas métricas, U es la velocidad del viento en m/s medida a 10 m sobre el nivel del mar, t es el tiempo en días y U_0 es una velocidad de referencia, 8.5 m/s.

3.2.5 Emulsificación

El estudio de la emulsificación tiene importancia debido a que al aumentar el contenido de agua, la viscosidad del petróleo puede llegar a aumentar hasta en dos ordenes de magnitud, retardando el escurrimiento de la mancha y si la emulsión es estable, retarda también los procesos de disipación natural (Reed et al, 1999). Una emulsión estable contiene entre 50 y 80% de agua y genera una expansión de la mancha de 2 a 5 veces su tamaño inicial. La densidad del derrame también se ve afectada alcanzando valores hasta de $1,030 \text{ kg/m}^3$, comparada con la inicial de 800 kg/m^3 (ASCE, 1996).

Mackay et al. (1980) propuso una expresión para el cálculo de la emulsificación, la cual es utilizada hoy en día por la mayoría de los modelos de derrames de petróleo, como ADIOS (NOAA, 1995) y OSCAR (Muharremi et al, 2000), junto con una correlación para la corrección de la viscosidad y la densidad. Este algoritmo

puede ser expresado en forma diferencial, y depende de la cantidad de agua que contiene un crudo y las condiciones del cuerpo de agua. Para el modelo propuesto en esta investigación también se empleó la expresión obtenida por Mackay (1980), junto con las de corrección de viscosidad y densidad, propuestas por el mismo autor, ya que estas expresiones son las que mejor representan el fenómeno.

El máximo contenido de agua que puede contener un crudo es variable y depende de sus propiedades iniciales y las condiciones ambientales. Daling y Brandik (1988), elaboraron una correlación entre el máximo contenido de agua y la viscosidad del crudo, encontrado que son proporcionales. Como el contenido de agua varía de acuerdo a sus características químicas (resinas, asfaltenos y ceras), Daling et al. (1990), citado por Reed et al. (1999), recomienda que cada hidrocarburo debe ser sometido a pruebas de laboratorio para determinar su comportamiento particular.

Fingas et al. (1997, 1999), reportado por Reed et al. (1999), sugiere que es posible avanzar en la elaboración de modelos que permitan predecir con exactitud el comportamiento de las emulsiones, ya que las primeras correlaciones únicamente utilizan ecuaciones de primer orden y fueron elaboradas cuando aun no se contaba con suficientes datos experimentales y de campo.

El incremento del contenido de agua empleado en esta investigación es calculado de acuerdo a la propuesta realizada por Mackay et al. (1980), en la cual la cantidad de agua incorporada en la mancha está dada por:

$$\frac{dF_{wc}}{dt} = K_{wc} (U_{10} + 1)^2 \left[\frac{1 - F_{wc}}{OC_1} \right]$$

donde: F_{wc} es la fracción de agua en aceite, K_{wc} es el coeficiente de emulsificación, 2×10^{-6} para petróleo liviano (Mackay et al 1982, citado por Reed et al, 1988) o 4.5×10^{-6} para petróleos pesados (Cormack, 1985, citado por Rasmussen, 1985), U es la velocidad del viento en m/s, OC_1 es 0.7 para petróleo crudo liviano y combustibles pesados (Mackay et al 1982, citado por Reed et al, 1988) y 1.15 para crudos pesados (Cormack, 1985, citado por Rasmussen, 1985).

La gasolina, el queroseno y otros combustibles, como diesel livianos, no se presenta emulsión (Reed et al 1988).

3.2.6 Cambio de propiedades

La viscosidad y la densidad de la mancha de petróleo se consideran como las dos principales propiedades que deben ser tomadas en cuenta para modelar el escurrimiento de la mancha de petróleo, por lo que a medida que el petróleo pierde componentes livianos, aumenta su contenido de agua o cambia su temperatura deben ser corregidos. A continuación se presentan los modelos

matemáticos que fueron considerados para la estimación de los cambios de viscosidad y densidad.

Corrección de la viscosidad

- Corrección por contenido de agua

La viscosidad resultante μ es calculada por medio de la ecuación propuesta por Mooney (1951), citada por Reed et al (1988).

$$\mu = \mu_0 \exp\left[\frac{2.5F_{wc}}{1 - 0.65F_{wc}}\right]$$

donde: μ_0 es la viscosidad inicial del petróleo y F_{wc} es el contenido de agua.

- Corrección por evaporación

El efecto de la evaporación sobre la viscosidad es calculado la siguiente expresión propuesta por Mackay et al (1980):

$$\mu = \mu_0 \exp(C_2 * F_{evap})$$

donde: F_{evap} es la fracción evaporada de la mancha, C_2 varía entre 1 y 10, según Reed et al (1988).

Para el modelo propuesto por Reed et al.(1988), C_2 se considera uno para combustible de aviación y combustibles livianos, y 10 para los demás productos.

- Corrección por temperatura

La variación de la viscosidad con la temperatura se calcula por medio de la ecuación propuesta por Guzman-Andrade (Perry y Chilton, 1973), así:

$$\mu = \mu_0 \exp(8770T_K^{-1} - 29.4)$$

donde: T_K , temperatura ambiental en °K.

Corrección de la densidad

La corrección de la densidad por emulsificación y evaporación puede ser estimada a partir de la siguiente correlación propuesta por Mackay et al (1980) de la siguiente forma:

$$\rho = F_{wc} \rho_w + (1 - F_{wc}) (\rho_o + C_{dn} F_{evap})$$

donde: F_w es el contenido de agua, F_{evp} es la fracción de masa evaporada, ρ_o y ρ_w son las densidades del petróleo y el agua respectivamente en kg/m^3 y C_{dn} un valor experimental obtenido en laboratorio para cada crudo. Como no fue posible contar con información experimental para determinar el valor de la constante experimental C_{dn} , únicamente se consideró la corrección de la densidad por emulsificación, así:

$$\rho = F_{wc} \rho_w + (1 - F_{wc}) \rho_o$$

4 FORMULACIÓN DEL MODELO NUMÉRICO

Este capítulo tiene como finalidad describir la metodología empleada para la formulación del modelo numérico de simulación de derrames de petróleo, lo cual comprende desde la presentación de los fundamentos básicos de la dinámica de fluidos computacional, hasta la descripción de la técnica empleada para la evaluación del modelo. La descripción incluye, tanto la presentación del método de volumen finito, como la del modelo propuesto.

4.1 Metodología de la modelación

Partiendo de la estructura de los códigos comerciales como PHOENICS, FLUENT o FLOW3D, utilizados para solucionar las ecuaciones de transporte y conservación, para el modelado de derrames de hidrocarburos en cuerpos de agua, es necesario codificar: coeficientes difusivos, coeficientes advectivos y términos fuentes.

Para el caso del coeficiente de difusión, se programó el modelo propuesto por Sobey y Backer (1992), por la consistencia de su análisis dimensional y las bases teóricas y experimentales empleadas para derivar los coeficientes (Fay, 1969 y 1971). Este modelo plantea dos diferentes funciones para calcular el coeficiente de difusión, a partir de las ecuaciones de Fay (1971), una válida para los primeros 3600 segundos (primera hora) y la segunda para los tiempos sucesivos. Para los primeros 3600 segundos se tiene un coeficiente de difusión constante y para tiempos mayores el coeficiente difusivo depende del tiempo en relación inversamente proporcional.

Para calcular el coeficiente de advección debido al efecto de arrastre del viento, se empleo una expresión propuesta por Wu (1975,1980), debido a las bases experimentales empleadas para obtener el coeficiente de arrastre en función de la velocidad del viento a 10 metros sobre el nivel del mar.

A medida que se fue recolectando y revisando la información relacionada con los procesos que determinan la pérdida, ganancia de masa (evaporación, dispersión vertical, disolución y emulsificación) y cambio de propiedades (viscosidad y densidad), se consideró necesario incluirlos al final de cada intervalo de tiempo de simulación, pues la forma de describirlos - por medio de funciones de parámetros

concentrados - no permitía considerarlos dentro de las ecuaciones de flujo y su estimación generalmente depende de las características finales de la mancha (área y espesor, en cada intervalo de tiempo).

El procedimiento empleado para la selección de los modelos matemáticos empleados para representar cada uno de los procesos que influyen a la mancha de petróleo consistió inicialmente en una revisión de los diferentes algoritmos disponibles en la bibliografía, bajo criterios como: que parámetros se emplean para describir el proceso, bajo que condiciones experimentales se obtuvieron, que tipo de información experimental o documental se requiere para su uso, que grado de ajuste presentan con datos experimentales y si era posible su integración con los demás algoritmos seleccionados. Parte de este análisis se desprende de la descripción del estado del arte de los modelos presentada en el capítulo anterior y otra parte – la numérica – a la evaluación de su capacidad de simular datos de campo o experimentales, que se encuentra en el capítulo siguiente.

El área se calcula a partir de la información de crecimiento generada por el escurrimiento difusivo y el transporte advectivo de la mancha de petróleo, por medio de la sumatoria de área de las celdas ocupadas por el derrame después de cada paso de tiempo. Lo cual se ajustada a las condiciones reales de flujo de la mancha de petróleo, pues no solo depende de las características de los fluidos, sino también de las condiciones ambientales. Este procedimiento requiere de un ajuste por medio de la concentración máxima de petróleo que es considerada para la estimación del área, cuyos resultados son presentados en el siguiente capítulo.

El cálculo de los términos fuente se emplea para la corregir la concentración del crudo y determinar el nuevo valor de las propiedades (viscosidad y densidad del petróleo) que son empleadas en el siguiente intervalo de tiempo. Los fenómenos que fueron codificados son la evaporación, la disolución, la dispersión y la emulsificación, y las propiedades corregidas la viscosidad y la densidad.

4.2 Ecuaciones fundamentales de la dinámica de fluidos

La dinámica de fluidos computacional o CFD, es el análisis de sistemas que involucran fluidos, transferencia de calor y fenómenos asociados tales como reacciones químicas por medio de simulaciones basadas en computadora.

Los códigos CFD son estructurados en torno a algoritmos numéricos que pueden abordar problemas de flujo de fluidos, como los derrames de petróleo, a fin de proporcionar acceso fácil a su capacidad de resolución. Todos los paquetes CFD incluyen interfaces de usuario sofisticadas para introducir parámetros del problema y examinar resultados.

Todos los códigos tienen 3 elementos principales: un preprocesador, un resolvidor y un posprocesador. Las actividades del usuario en la etapa de

preproceso involucran: (1) definición de la geometría de la región de interés (el dominio computacional), (2) generación de la malla, es decir, la subdivisión del dominio en un número pequeño de subdominios (volúmenes de control), (3) definición del problema a ser modelado, (4) definición de las propiedades del fluido, y (5) definición de las condiciones de frontera.

Se tienen 3 tipos de solución numérica dentro de esta etapa: el elemento finito, el volumen finito y los métodos espectrales, para la simulación de los derrames de petróleo se empleó el método de volumen finito, que consiste en tres pasos: (1) integración formal de la ecuación que rige el fenómeno sobre todos los volúmenes de control, (2) la discretización involucra la sustitución de una variedad de aproximaciones del tipo de diferencias finitas para los términos en la ecuación integrada que representa procesos de flujo como advección, difusión y fuentes. Esto convierte la ecuación integral en un sistema de ecuaciones algebraicas, y (3) solución de las ecuaciones algebraicas por un método iterativo. El primer paso, la integración del volumen de control, distingue al método de volumen finito de las otras técnicas CFD.

Antes de pasar a describir los principales resultados del método de volumen finito es necesario citar las ecuaciones fundamentales de la mecánica de fluidos (continuidad y cantidad de movimiento), puesto que el método se basa en su discretización.

4.2.1 Ecuación de continuidad

La ecuación de continuidad expresa la conservación de masa y se puede escribir como (Streeter y Wylie, 1985):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (1)$$

donde: \vec{v} y ρ son la velocidad y la densidad instantáneas del fluido analizado.

4.2.2 Ecuación de conservación de cantidad de movimiento

La conservación de cantidad de movimiento del flujo se describe por (Streeter y Wylie, 1985):

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{v}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \vec{\tau} + \rho \vec{f} \quad (2)$$

donde: p es la presión, $\vec{\tau}$ es el tensor de esfuerzos viscosos y \vec{f} son las fuerzas por unidad de masa, por ejemplo la gravedad, \vec{g} .

La ley de Navier-Poisson establece que el tensor de esfuerzos viscosos es (Bertin, 1984):

$$\vec{\tau} = \mu (\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T) + (\mu_v - 2/3\mu) (\nabla \cdot \vec{v}) \vec{\delta} \quad (3)$$

donde: μ es la viscosidad molecular de la mezcla, μ_v es el coeficiente de viscosidad volumétrico y δ_{ij} es el tensor delta de Kronecker. El coeficiente de viscosidad volumétrico, por lo general se desprecia (Bertin, 1984).

Si se sustituye la ecuación (3) en (2), se obtienen las ecuaciones de Navier- Stokes (Bertin, 1984):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \bar{v}) + \nabla \cdot (\rho \bar{v} \bar{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \left[\mu \left(\nabla \bar{v} + (\nabla \bar{v})^T - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \bar{v}) \bar{\delta} \right) \right] + \rho \bar{g} \quad (4)$$

4.2.3 Ecuación general de transporte

Las ecuaciones fundamentales de la mecánica de fluidos y transferencia de calor, y en general las ecuaciones de transporte, se pueden adaptar a la forma general siguiente, (Vicente, 2000; Perez y Espinoza, 1997 y PHOENICS, 1994):

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t} (r_i \bar{\rho}_i \tilde{\phi})}_{\text{término transitorio}} + \underbrace{\nabla \cdot (r_i \bar{\rho}_i \bar{v} \tilde{\phi})}_{\text{término advectivo}} - \underbrace{r_i \Gamma_\phi \nabla \tilde{\phi}_i}_{\text{término difusivo}} = \underbrace{r_i \bar{S}_\phi}_{\text{términos fuente}} \quad (5)$$

donde: $\tilde{\phi}$ es la masa, $\bar{\rho}$ es la densidad del medio continuo, r es igual a 1, si solo se considera una fase, $\Gamma = \alpha * \bar{\rho}$, siendo α el coeficiente difusivo, y \bar{S}_ϕ representa al resto de términos que aparece en la ecuación, también se le llama término fuente. (Para la ecuación de continuidad, $\tilde{\phi} = 1$.)

Esta ecuación se puede leer como, incremento de $\tilde{\phi}$ en un elemento de fluido más flujo de $\tilde{\phi}$ en el elemento de fluido, es igual a incremento de $\tilde{\phi}$ debido a difusión más incremento de $\tilde{\phi}$ debido a fuentes.

La idea básica del método del volumen finito parte de la forma integral de la ecuación general. Si integramos en un volumen de control la ecuación (5), (Perez y Espinoza, 1997):

$$\int_{VC} \frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho}_i \tilde{\phi}_i) dV + \int_{VC} \nabla \cdot (\bar{\rho}_i \tilde{\phi}_i) dV = \int_{VC} \nabla \cdot (\Gamma_\phi \nabla \phi_i) dV + \int_{VC} \bar{S}_\phi dV \quad (6)$$

El teorema de la divergencia de Gauss relaciona integrales de volumen e

integrales de superficie, de modo que se puede escribir la ecuación anterior de la siguiente forma, (Perez y Espinoza, 1997):

$$\int_{VC} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_i \tilde{\phi}) dV + \int_{SC} n \cdot (\rho_i \tilde{\phi} u) dA = \int_{SC} n \cdot (\Gamma_\phi \nabla \phi_i) dA + \int_{VC} \tilde{S}_\phi dV \quad (7)$$

Aquí es más claro el significado del flujo de $\tilde{\phi}$ por advección y por difusión hacia el elemento o volumen de control, observados en el segundo y tercer términos. De hecho esta forma integral se obtiene antes que la ecuación diferencial de conservación en muchas deducciones.

Cuando se estudian problemas en estado permanente, el primer término desaparece. En el caso de estudios dependientes del tiempo, se integra una vez más con respecto al tiempo en un pequeño intervalo Δt . La ecuación general de transporte en forma integrada queda, (Perez y Espinoza, 1997):

$$\int_{\Delta t} \left(\frac{\partial}{\partial t} \int_{VC} (\rho_i \tilde{\phi}) dV \right) dt + \int_{\Delta t} \int_{SC} n \cdot (\rho_i \tilde{\phi} u) dA dt = \int_{\Delta t} \int_{SC} n \cdot (\Gamma_\phi \nabla \tilde{\phi}_i) dA dt + \int_{\Delta t} \int_{VC} \tilde{S}_\phi dV dt \quad (8)$$

Estas ecuaciones generales son discretizadas en el método de volumen finito para obtener una solución numérica de las mismas. A continuación se presentara en forma breve el método de discretización general y la solución de las ecuaciones de mecánica de fluidos.

4.3 Método de solución de volúmenes finitos.

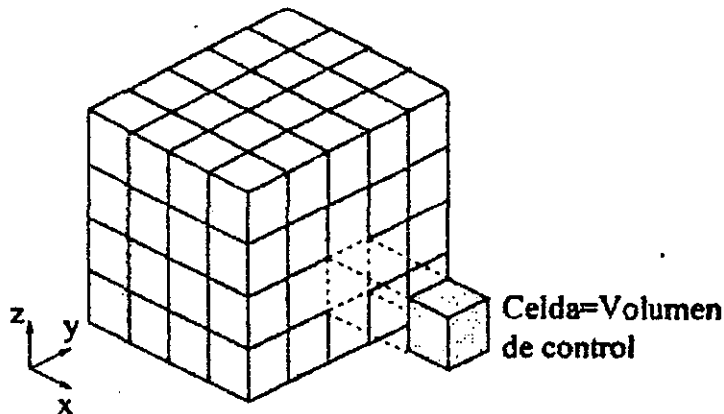
El objetivo de esta sección es presentar el método de solución de volumen finito aplicado a las ecuaciones de flujo que representa el modelo de derrames de petróleo en cuerpos de agua.

Las ecuaciones medias de continuidad y cantidad de movimiento introducidas en la sección anterior se pueden representar mediante la ecuación general (5), a su vez, la forma integral, ecuación (6), se puede discretizar con el método de volúmenes finitos, de esta forma, el dominio se divide en pequeños volúmenes de control (figura 11), asociando a cada uno de ellos un punto nodal. De forma similar se discretiza el tiempo en intervalos temporales. La ecuación diferencial se integra en cada volumen de control y en cada intervalo temporal, y el resultado es una ecuación discretizada que relaciona los valores de $\tilde{\phi}$ para un determinado grupo de puntos nodales. Esta ecuación algebraica expresa el principio de conservación de $\tilde{\phi}$ en el volumen finito, de la misma manera que la ecuación diferencial lo expresa para un volumen infinitesimal. La ecuación algebraica para un nodo p puede expresarse en forma general como:

$$a_p \tilde{\phi}_p = \sum_{i,I=E,W,N,S,H,L} a_i \tilde{\phi}_I + a_T \tilde{\phi}_T + B \quad (9)$$

donde: el subíndice I representa las celdas vecinas, *i* la cara entre las celdas, *T* el valor correspondiente en el intervalo temporal anterior y B el término fuente. La deducción detallada de la ecuación 2 puede consultarse en numerosos textos de hidrodinámica computacional, por ejemplo en Patankar (1980), Fletcher C. (1988), Versteeg H., Malalasekera W., (1995) y Espinosa y Pech (1997). A continuación, se proporciona un somero resumen, con el objetivo fundamental de servir de base para introducir a la formulación del modelo matemático que describe los derrames de petróleo en cuerpos de agua.

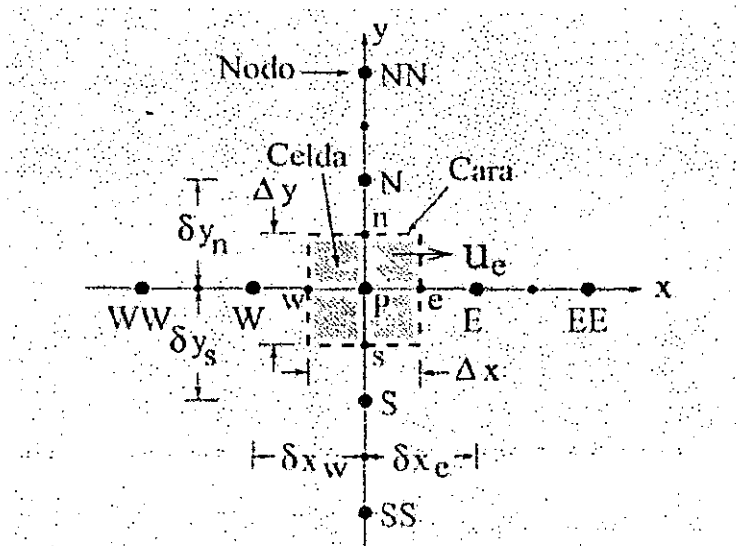
En el caso de una malla cartesiana, desplazada y uniforme (celdas de iguales dimensiones espaciales), un volumen de control bidimensional (por sencillez) es como el mostrado en la figura 7 (El espesor de la celda en la dirección z puede considerarse la unidad). En una malla desplazada, las variables escalares como por ejemplo, la presión, entalpía o las fracciones másicas, se encuentran definidas en el centro de la celda, mientras que las componentes de velocidad correspondientes a la celda se encuentran desplazadas en cada dirección a las caras de la celda.



Fuente: Vicente (200)

Figura 7. Representación del sistema discretizado en volúmenes finitos.

En la figura 8 se muestra la notación de la celda y de sus vecinas. Dada una celda P, sus vecinas se notarán según las iniciales de los puntos cardinales (en inglés) en las direcciones x, y y como Low y High en la dirección z. Las caras de la celda se notan con la misma nomenclatura, pero con letras minúsculas. El tiempo también se discretiza. Las celdas en la dirección temporal se llaman intervalos temporales. La celda P en el paso temporal se nota como T.



Fuente: Vicente (2000)

Figura 8. Diagrama esquemático de un volumen de control bidimensional.

A continuación, se presentan los términos de la ecuación discretizada (9). Definiendo los símbolos F , D y Pe como:

$$F = \bar{\rho} \tilde{v}_i, \quad D = \frac{\Gamma}{\delta_i}, \quad Pe = \frac{F}{D} \quad (10)$$

donde: \tilde{v}_i es la velocidad en la cara i , δ_i es la distancia entre los nodos que incluyen la cara i y Pe es el número de Peclet, que es un razón entre la advección y la difusión, \bar{v}_i es la velocidad en la cara i y x_i . (Las expresiones F y D representan el efecto de los términos advectivo y difusivo de la ecuación de transporte (5) respectivamente.)

Los coeficientes α_i de la ecuación (9) son:

$$\alpha_i = D_i f(|Pe|_i) + \max(-F_i, 0) \quad (11)$$

Los valores de F y D en la cara de la celda de la ecuación (11) son:

$$F_i = (\bar{\rho} \tilde{v})_i \Delta_i, \quad D_i = \frac{\Gamma_i \Delta_i}{\delta_i}, \quad i = n.s.e.w \quad (12)$$

donde: Δ_i es la longitud de la cara i .

Para determinar F_i se necesita conocer $\bar{\rho}$ y \tilde{u} en la cara de la celda. El cálculo del término advectivo de la ecuación de transporte (5) requiere también el conocimiento de la variables escalar, $\tilde{\phi}$ en la cara de la celda. La velocidad \tilde{v}_i está calculada en la cara si la malla es desfasada; pero $\bar{\rho}$ y $\tilde{\phi}$ están calculados en el nodo y necesitan ser interpolados en la cara para calcular los coeficientes a_i de la ecuación discretizada (9). La obtención de estas variables en la cara de la celda es importante en la precisión y convergencia de la solución. El cálculo de $\bar{\rho}$ y $\tilde{\phi}$ da lugar a los llamados esquemas de discretización. La función $f(|Pe|)$ de la ecuación (13) depende del esquema de interpolación. Por ejemplo, en el esquema de diferencias desplazadas, $f(|Pe|)=1$, y para el sistema híbrido, por medio de la siguiente función (Patankar, 1980):

$$f(|Pe|) = \max(0.1 - 0.5|Pe|) \quad (13)$$

Los esquemas de discretización lineal empleados en esta tesis se pueden observar en el anexo 2.

El coeficiente para el término transitorio es:

$$a_T = \frac{\bar{\rho}_T \Delta_x \Delta_y}{\Delta t} \quad (14)$$

Para el cálculo del término D_i (13) se necesita obtener el coeficiente de difusión, Γ en la cara de la celda. El coeficiente Γ no es necesariamente una constante, sino probablemente función de valores variables que se conocen en los nodos (por ejemplo, la temperatura), y por lo tanto es necesario interpolarlo a la cara. Esta interpolación puede ser aritmética o armónica. Para la cara e , por ejemplo, estas interpolaciones son:

$$\Gamma_e = \frac{\Delta_x (\Gamma_P + \Gamma_E)}{2\delta_{xe}}, \quad \Gamma_e = \frac{2\delta_{xe}}{\Delta_x \left(\frac{1}{\Gamma_P} + \frac{1}{\Gamma_E} \right)} \quad (15)$$

El término fuente de la ecuación general (5), \bar{S}_ϕ , se linealiza como:

$$\bar{S}_\phi = \bar{S}_{\phi,c} + \bar{S}_{\phi,u} \tilde{\phi}_p \quad (16)$$

donde: el término $\bar{S}_{\phi,u}$ se elige de acuerdo con la relación existente entre \bar{S}_ϕ y $\tilde{\phi}$, en caso de depender el primero del segundo. El objetivo de la linealización del término fuente es mejorar la convergencia de la solución.

Con esta suposición, los términos B y a_p de la ecuación (9) son:

$$B = \bar{S}_{\phi,c} \Delta_x \Delta_y + a_T \tilde{\phi}_T \quad (17)$$

$$a_p = a_e + a_w + a_n + a_s + a_T - \bar{S}_{\phi,v} \Delta_x \Delta_y \quad (18)$$

La ecuación (9) se aplica en cada celda del dominio, para cada $\tilde{\phi}$ y para cada paso temporal Δ_t , por lo que se tiene un sistema de ecuaciones lineales (los coeficientes a pueden depender, directa o indirectamente de $\tilde{\phi}$, por lo que el sistema es realmente pseudo-lineal).

Para resolver este sistema de ecuaciones se puede utilizar cualquier método de resolución de ecuaciones lineales.

En el cálculo de las velocidades, a partir de las ecuaciones de cantidad de movimiento, se tiene el inconveniente de que la presión, cuyo gradiente aparece como término fuente en estas ecuaciones de cantidad de movimiento, no tiene una ecuación propia con la que calcularla. Una solución ampliamente utilizada es transformar la ecuación de continuidad en una ecuación para la presión. Entre los algoritmos iterativos que se basan en este procedimiento están los de la familia SIMPLE (Semi Implicit Method for Pressure-Linked Equations) (Patankar, 1980; Versteeg, 1995; Spalding, 199 y Fueyo (1996). El algoritmo utilizado en esta Tesis para resolver el problema de acoplamiento velocidad-presión pertenece a esta familia.

El proceso de solución de este sistema de ecuaciones es iterativo y durante éste, las ecuaciones del sistema, en general, no se cumplen; el desbalance entre la parte izquierda y derecha de la ecuación se denomina residuo. La convergencia del proceso iterativo se da cuando los residuos disminuyen.

Para procurar o acelerar esta convergencia se utiliza un método de relajación de algunas de las variables dependientes y propiedades. Se emplean dos tipos de relajación: la inercial y la lineal. La relajación inercial se emplea para la velocidades, y aumenta la dominancia diagonal de la matriz de coeficientes al agregar a la ecuación de cualquier variable $\tilde{\phi}$ el término fuente:

$$\bar{S}_{\phi} = \frac{\bar{\rho} V_P}{\Delta t f} (\tilde{\phi}_P^{(n-1)} - \tilde{\phi}_P^{(n)}) \quad (19)$$

donde: V_p es el volumen de la celda P , Δt_f es el intervalo de tiempo falso y el superíndice n se refiere al número de iteración.

Para la presión y la densidad se emplea la relajación lineal dada por:

$$\tilde{\phi}_P^{(n)} = \alpha \tilde{\phi}_P^{SOL} + (1 - \alpha) \tilde{\phi}_P^{(n-1)} \quad (20)$$

donde: α es el factor de relajación, el superíndice *sol* se refiere al valor de la propiedad proporcionado por la solución de la iteración actual. El factor de relajación, α normalmente toma valores entre 0 y 1.

El criterio de convergencia utilizado para detener el proceso iterativo para un paso temporal dado y pasar al siguiente es tal que, para cada variable, la suma de los valores absolutos de los residuos en todo el dominio sea menor que un determinado porcentaje de un valor de referencia.

En esta Tesis, se usa el código de dinámica computacional PHOENICS (Ludwing et. al. 1989) para resolver las ecuaciones que describen la aerodinámica del flujo: continuidad, cantidad de movimiento y turbulencia. Este código se ha manipulado para definir una geometría típica del derrame, definir unas las condiciones de frontera del fenómeno y primordialmente simular las condiciones de flujo (advectivo y difusivo), pérdida o ganancia de masa y cambio de las propiedades iniciales del hidrocarburo.

4.3 Modelo numérico propuesto

El modelo propuesto resuelve la ecuación general de transporte y la ecuación de continuidad considerando algunas modificaciones particulares para el coeficiente de difusividad y los términos fuente para representar las características propias del fenómeno que se quiere representar, de esta forma la ecuación de general de transporte quedaría de la siguiente forma:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho}_i \tilde{\phi}) + \nabla \cdot (\bar{\rho}_i \tilde{v} \tilde{\phi} - \Gamma_\phi \nabla \tilde{\phi}_i) = \bar{S}_\phi \quad (23)$$

término
transitorio

término
difusivo

término
advectivo

términos
fuentes

donde: $\tilde{\phi}$ es la concentración expresada como la relación de la masa de petróleo derramada en el dominio computacional, en kg/m^3 , $\bar{\rho}$ es la densidad promedio del medio continuo, también en kg/m^3 , $\Gamma = \alpha * \bar{\rho}$, siendo α el coeficiente difusivo, en m^2/s , y S_s representa al resto de términos que aparece en la ecuación, también se le llama término fuente.

En el capítulo 3, se describieron con amplitud los modelos matemáticos que han sido desarrolladas para representar el comportamiento de un derrame de petróleo en agua, ese análisis corresponde directamente con la forma de la ecuación general de transporte usada para representar a los derrames de petróleo. El término advectivo depende de la velocidad de la corriente de agua, el término difusivo se puede representar en función del escurrimiento de la mancha y los términos fuentes depende, tanto del efecto de arrastre del viento, como de la pérdida de masa por diferentes procesos (evaporación, disolución y dispersión vertical). A continuación se describe los modelos numéricos seleccionados y la metodología propuesta para el cálculo del área y el espesor. En el anexo 3 se encuentra la codificación del modelo propuesto.

4.3.1 Coeficiente de difusión

Sobey y Barker (1996) hallaron que el coeficiente de difusión se puede expresar con base en las siguientes ecuaciones, considerando los regímenes de flujo propuestos por Fay (1971) y Houtt (1972), así:

- para la primera hora de flujo,

$$\alpha = \frac{1}{2} \sqrt{g \frac{\Delta\rho}{\rho_w} V} \quad (24)$$

- y entre la primera hora y la primera semana,

$$\alpha = \frac{1}{2} \left[\frac{\left(g \frac{\Delta\rho}{\rho_w} V^2 \right)^{1/3}}{\sqrt{\nu}} \right] \quad (25)$$

donde: g es la aceleración de la gravedad en m/s^2 , $\Delta\rho = \rho_a - \rho_p$ las diferencias de densidades del agua y el petróleo respectivamente, en kg/m^3 , V es el volumen inicial de petróleo derramado m^3 , ν la viscosidad cinemática del petróleo en m^2/s , y t es el tiempo transcurrido en s.

4.3.2 Términos fuentes

Efecto de arrastre del viento

El efecto del viento es introducido a través de un esfuerzo cortante aplicado sobre la superficie de flujo de acuerdo a la expresión de coeficiente de esfuerzo en función de la velocidad del viento (Wu 1969b, citado por Wu, 1980):

$$C_{10} = \frac{\tau}{\rho U_{10}^2} \quad (26)$$

donde: C_{10} es el coeficiente de fricción, ρ la densidad del aire, en kg/m^3 y U_{10} la velocidad del aire 10 metros sobre el nivel del agua, en m/s.

Wu (1980), encontró que el coeficiente de arrastre se calcula a partir de las siguientes correlaciones de acuerdo a la velocidad del viento:

- Cuando U_{10} esta entre 0 y 1 m/s:

$$C_{10} = 0.5U_{10}^{1/2} * 10^{-3} \quad (27)$$

- Cuando U_{10} esta entre 1 y 15 m/s:

$$C_{10} = (0.8 + 0.065U_{10}) * 10^{-3} \quad (28)$$

- Cuando U_{10} es mayor de 15 m/s:

$$C_{10} = 2.26 * 10^{-3} \quad (29)$$

Evaporación

Para modelar la evaporación se emplearon tres formulaciones: Reed et al (1988), Findicakis et al (1993) y Fingas (1996), así:

- Modelo de Reed et al. (1988)

La masa de petróleo transferida al ambiente es calculada para cada uno de los constituyentes, así:

$$\frac{dm_i}{dt} = \frac{K_B P_v A f_i M_i}{RT} \quad (30)$$

donde: dm_i es la masa transferida por el iesimo constituyente en gr, dt es el tiempo en s, K_B es el coeficiente de transferencia, P_i la presión de vapor del

iesimo constituyente en atmósferas, A es el área de la mancha en m^2 , f_i es la fracción remanente del constituyente i en la mancha, M_i es el peso molecular del constituyente i en gr/mol , R la constante universal de los gases: $8.206 \cdot 10^{-5}$ en $atm \cdot m^3/mol \cdot ^\circ K$ y T la temperatura de la superficie del agua en $^\circ K$.

Para calcular K_B , se utiliza la función propuesta por Mackay y Matsugu (1973), así:

$$K_B = 0.029 U_{10}^{0.78} D^{-0.11} Sc^{-0.67} \frac{\sqrt{M_i + 29}}{M_i} \quad (31)$$

donde: U , es la velocidad del viento a 10 metros sobre el nivel del mar, en m/hr y D , es el diámetro de la mancha

- Modelo de Findicakis et al. (1993)

Findicakis et al. (1993) emplea un modelo simplificado en función de la presión de vapor y la velocidad del viento.

$$\phi_i = \lambda_i (P_{vi} - P_{vai}) U \quad (32)$$

donde: ϕ_i es la razón de hidrocarburo evaporado del componente i en $gr/cm^3 s$, λ_i es el coeficiente de evaporación del componente i , el cual es del orden de 10^{-12} en $1/cm^3$ y se puede considerar constante, P_{vi} es la presión de vapor del componente i dentro de la mezcla en dyn/cm^2 , P_{vai} es la presión de vapor del componente i en el aire sobre el derrame y que generalmente se puede considerar como cero y U es la velocidad del viento a 10 metros sobre la superficie del agua en cm/s .

- Modelo de Fingas (1996)

Fingas (1996), propone que la evaporación se calcula a partir del siguiente modelo empírica, así:

$$\%E = (A + BT) \ln t \quad (33)$$

donde: A y B son valores experimentales y t , es el tiempo en minutos.

Disolución

Mackay et al (1980), citado por Yapa et al (1994) propone que la disolución puede ser estimada en el tiempo en función del área superficial de la mancha, así:

$$\frac{dm}{dt} = KA_s C_o e^{-\alpha t} \quad (35)$$

donde; K es el coeficiente de transferencia de masa en m/hr, A_s el área superficial de la mancha en m^2 , C_o es la solubilidad del hidrocarburo en agua fresca en gr/m^3 , α es el exponente de decaimiento en 1/día y t el tiempo en horas. Los valores típicos de K, C_o y α se pueden encontrar en la tabla 9.

Dispersión vertical

Para representar la dispersión se empleo el modelo propuesto por Mackay et al (1980), citada por Reed (1988), en el cual la cantidad de petróleo en toneladas métricas transferida por hora, esta dada por:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{0.11m(1+U)^2}{1+50\mu^{0.5}\delta\sigma} \quad (34)$$

donde: μ es la viscosidad dinámica del petróleo en centipoises, δ es el espesor de la película en metros, σ es la tensión interfacial entre el petróleo y agua en dynas/cm y U es la velocidad del viento en m/s.

Emulsificación

La emulsificación de la mancha de petróleo esta representada por la expresión propuesta por Mackay et al. (1980), citado en Reed et al. (1988), asi:

$$\frac{dF_{wc}}{dt} = K_{wc} (U_{10} + 1)^2 \left[\frac{1 - F_{wc}}{OC_1} \right] \quad (36)$$

donde: F_{wc} es la fracción de agua en aceite, K_{wc} es el coeficiente de emulsificación, U es la velocidad del viento en m/s, OC_1 es una constante que varia entre 0.7 y 1.15.

4.3.3 Corrección de propiedades

Para la corrección de la viscosidad por perdida de masa evaporada se utiliza la ecuación propuesta por Mackay et al (1982), citado por Reed et al. (1988).

$$\mu = \mu_0 \exp(C_2 * F_{evap}) \quad (37)$$

donde: μ_0 es la viscosidad inicial del petróleo, F_{evap} es la fracción de masa evaporada y C_2 , varia entre 1 y 10, siendo 1 para gasolinas, diesel ligero y 10 para otros productos.

Mientras que para la corrección de la viscosidad por emulsificación se utiliza la ecuación propuesta por Mooney (1951), citado por Reed et al (1988).

$$\mu = \mu_0 \exp \left[\frac{2.5 F_{wc}}{1 - 0.65 F_{wc}} \right] \quad (38)$$

donde: μ_0 es la viscosidad inicial del petróleo y F_{wc} es el contenido de agua.

En el modelo propuesto se consideró la corrección de la densidad por emulsificación a partir de la formulación de Mackay et al (1980), modificada en este trabajo así:

$$\rho = F_{wc} \rho + (1 - F_{wc}) \rho_0 \quad (39)$$

donde: F_{wc} es el contenido de agua, ρ_0 y ρ_w son las densidades del petróleo y el agua respectivamente.

4.3.4 Cálculo del área y espesor de la mancha

En el modelo propuesto se busca que la estimación del área de la mancha tuviera la mayor relación posible con su geometría, por lo en cada intervalo de tiempo se determinó el área por medio de la sumatoria de las celdas ocupadas por el derrame. El criterio empleado para determinar cuales son las celdas ocupadas por el derrame fue la concentración de mínima de petróleo en cada celda.

Esta metodología es aproximada, porque depende de la forma de discretización del dominio y de la mínima concentración de petróleo considerada, pero con una buena calibración del modelo se obtienen buenos resultados, como se muestra en el siguiente capítulo. Adicionalmente es posible hacer estimaciones razonables del área ocupada por la mancha, simplemente considerando una concentración mínima cercana a cero (entre 10^{-4} y 10^{-6} kg/m³).

$$A = \sum_1^n A_{n,c} \therefore C > 0 \quad (40)$$

donde: A es la sumatoria total de áreas en m², $A_{n,c}$ es el área de la celda n que cumple con la condición de concentración, dada en kg/m³.

En el modelo se hace una estimación promedio del espesor en relación directa entre el volumen remanente y el área del derrame, así:

$$\delta = \frac{V_R}{A} \quad (41)$$

donde: $\bar{\sigma}$ es el espesor promedio en m, V_R es el volumen remanente en m^3 y A es el área del derrame en m^2 .

4.5 Evaluación del modelo propuesto

En los últimos 30 años, más de 50 modelos de derrames de petróleo han sido implementados, por lo que se ha hecho necesario homogeneizar criterios para evaluar los modelos de acuerdo a su finalidad (García-Martínez, 1999). Un primer paso es responder las siguientes preguntas:

1. ¿Cuáles son las ecuaciones fundamentales o algoritmos que representan los procesos del derrame de petróleo?
2. ¿Qué precisión tienen los métodos numéricos empleados?
3. ¿Qué tan robusto y libre de error es el modelo computacional?
4. ¿Qué tan sensibles son los resultados del modelo al cambio de los parámetros del modelo?
5. ¿Qué tan bueno es el modelo para predecir un evento real?
6. ¿Ha sido calibrado el modelo?
7. ¿Ha sido verificado el modelo luego de ser calibrado, con datos de campo diferentes a los empleados para su calibración?

Por lo anterior, antes de evaluar un modelo se deben cumplir con los siguientes requerimientos:

1. Los algoritmos que describen la trayectoria y los procesos deben ser los suficientemente precisos
2. Todos los algoritmos y métodos numéricos deben ser probados independientemente y estimado el porcentaje de error, a través de comparaciones con datos experimentales.
3. El modelo debe ser lo suficientemente robusto y libre de errores de programación.
4. El modelo debe ser probado con datos de campo, una vez se han satisfecho los requerimientos anteriores.

No se ha escrito mucho sobre la evaluación estadística de modelos de derrames de petróleo. Sin embargo, en el campo de la modelación matemática de la dispersión atmosférica si ha sido estudiado y descrito ampliamente, por lo que se aplicarán las metodologías recomendados para este tipo de modelos.

Antes de los ochenta, la metodología que se empleaba para determinar el grado de ajuste que los datos proporcionados por un modelo numérico tenían con los datos experimentales se limitaba a un análisis de correlación entre los datos observados y los datos predichos por el modelo. Sin embargo, a medida que se fue ampliando la complejidad y el número de modelos, fue necesario desarrollar métodos que permitieran cuantificar con mayor detalle las diferencias entre los dos

grupos de datos y a partir de allí solucionar problemas de modelación bajo criterios específicos (Zannetti, 1990).

Desde comienzos de los años ochenta, se han desarrollado índices de evaluación estadística que pretenden determinar qué tan bien se ajusta el modelo a los datos experimentales, basados en la comparación del valor promedio de los datos observados y los predichos, su desviación estándar, coeficientes de correlación, errores normalizados y distribuciones del error, entre otros (Canepa y Builtjes, 1999; Oleson, 1995; Demerjian, 1985; Fox, 1981; Wilmott, 1981).

Una visión estadística del proceso de evaluación de un modelo para predecir el comportamiento de un fenómeno es presentada por Vekatram (1982, 1983 y 1999), el cual explica la diferencia entre los valores observados y los valores predichos por el modelo de la siguiente manera:

$$O_o - O_p = e_m = e_p + e_\alpha + e_{(\alpha,\beta)}$$

donde: O_o , es el valor observado, O_p , el valor predicho por el modelo, e_m , el error total, e_p , el error asociado a la formulación del modelo propuesto, e_α , el error asociado al modelo de los datos de entrada y $e_{(\alpha,\beta)}$, error relativo al azar, una parte explicado por la medición de los parámetros de entrada y otra parte a la medición de los datos observados.

Una técnica de comparación que permite obtener suficiente información acerca de los grupos de datos es la de Willmott (1981), cuyo uso se ha generalizado (Battaglia, 1999; Cooper, 1999 y Hill *et al.*, 1999), ya que permite distinguir entre las diferencias sistemáticas y no sistemáticas entre los datos observados y simulados. Su aplicación es sencilla, siguiendo los siguientes pasos:

1. Se calcula del coeficiente de ajuste, d

$$d = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (P_i - O_i)^2}{\sum_{i=1}^N [P_i' + |O_i'|]^2}$$

donde: P_i , es el dato modelado, O_i , es el datos observado, N , es el número de datos, $P_i' = P_i - \bar{O}$ y $O_i' = O_i - \bar{O}$.

2. Posteriormente, se halla la pendiente (b) y el intercepto (a) de línea recta esperada entre los datos observados (variable independiente) y los datos simulados.
3. Luego se calcula \hat{P}_i , en función de la pendiente e intercepto calculados, así:

$$\hat{P}_i = a + bO_i$$

4. Con base en a , b , \hat{P}_i , P_i , O_i se calculan los errores cuadráticos total, sistemático, aditivo, proporcional, interdependiente y aleatorio, tal como sigue:

$$MSE = MSE_A + MSE_S$$

$$MSE_S = MSE_a + MSE_P + MSE_I$$

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - O_i)^2$$

$$MSE_A = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (P_i - \hat{P}_i)^2$$

$$MSE_S = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\hat{P}_i - O_i)^2$$

$$MSE_a = a^2$$

$$MSE_P = (b-1)^2 \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N O_i^2$$

$$MSE_I = 2a(b-1)\bar{O}$$

donde: MSE, es el error cuadrático total, MSE_S, es el error cuadrático sistemático, MSE_A, es el error aleatorio, MSE_a, es error cuadrático aditivo, MSE_p, es error cuadrático proporcional y MSE_I, es error cuadrático interdependiente.

La interpretación de cada uno de los errores cuadráticos permite explicar las diferencias entre los datos experimentales y los datos simulados. Si la proporción de MSE_S es más grande que la de MSE_A, la diferencia de entre los datos se debe principalmente a las características del modelo, en caso contrario la diferencia de los datos se debe al azar de los datos experimentales.

MSE_S, se puede explicar con detalle con base en MSE_a, MSE_p y MSE_I, sin embargo la interdependencia entre estos tres valores no permite determinar con facilidad la relación que existe entre su magnitud y el error cuadrático sistemático y por el contrario pueden confundir, por lo que Willmott (1981), sugiere que su cálculo se realice a discreción del experimentador y con fines específicos.

En este trabajo se empleará la técnica de Willmott (1981), presentada anteriormente, con el fin de determinar qué proporción de las diferencias entre los datos experimentales y los simulados se debe al modelo (error sistemático) y al azar (error aleatorio), acompañada de la estimación del coeficiente de ajuste que permite integrar el análisis por medio de un indicador que varía de 0 a 1, siendo 1, cuando no existe diferencias entre el modelo y la realidad.

5 RESULTADOS

Para evaluar los modelos propuestos en el presente trabajo, se comparó la solución numérica del modelo propuesto, con resultados de pruebas de campo (Lerh, 1984; Dalling et al, 1999). Por lo tanto, primero se describen los datos experimentos presentados por los autores y luego se presentan las comparaciones con el modelo propuesto (capítulo 4), pasando por la definición de las condiciones de solución.

El capítulo se debe leer acompañado de los anexos 3 a 6, donde se encuentra el código de programación, una descripción detallada de los experimentos, las condiciones de simulación y los resultados de la evaluación del modelo propuesto, respectivamente.

5.1 Experimentos de campo

El principal criterio de selección se debió a la disponibilidad de información acerca de los resultados de las pruebas realizadas y las condiciones experimentales, por lo cual se seleccionaron tres trabajos, así. Lerh et al. (1984), quienes estimaron el área de tres derrames de petróleo, en el Golfo de Arabia, por medio de fotografías aéreas., y Dalling et al (1999) y Li Zhi-Wei et al (2000), quienes reportaron resultados experimentales de dos pruebas de derrames de petróleo en el mar del Norte, en las cuales se midió la evaporación, la emulsificación y el cambio de la viscosidad. Un mayor detalle de los datos experimentales se encuentra en el Anexo 4.

5.1.1 Experimento de estimación del área de una mancha de petróleo

Lerh et al (1984) realizaron un experimento en el Golfo de Arabia para determinar cual era la forma de crecimiento de una mancha de petróleo. Se liberó primero 2,06 m³ de crudo pesado, después 3,02 m³ de crudo ligero y finalmente 8,11 m³ del mismo crudo. A estos derrames provocados se les

realizó un seguimiento por medio de fotografías aéreas que posteriormente fueron analizadas dando como resultado una serie de correlaciones polinomiales que describen el crecimiento de la mancha en las condiciones de la prueba.

Se identificaron tres zonas de la mancha, una oscura que se dispersa rápidamente, otra zona periférica denominada de brillo que crece lentamente y una zona intermedia. La zona oscura se le identificó fácilmente cuando el experimento se realizó con crudo pesado. El decrecimiento de esta zona aumenta a partir del foco de la curva parabólica que esta describe, lo cual se debe a que la zona oscura alimenta a las más claras.

El crecimiento de la mancha de 3.02 m^3 y 8.11 m^3 se explica mejor por una curva lineal. El crecimiento de las manchas de petróleo pesado es más lento, debido a las propiedades del hidrocarburo y las condiciones experimentales (Lerh et al., 1984), que se presentan en la siguiente tabla.

Parámetro	Tamaño del derrame (m^3)		
	2.06	3.02	8.11
Tipo de hidrocarburo	Arábico pesado	Arábico ligero	Arábico ligero
Fecha de experimento	5/Dic/82	12/Dic/82	21/Dic/82
Hora de realización	8:59 a.m.	9:20 a.m.	8:25 a.m.
Duración (min)	121	148	329
Dirección del viento	ESE	NW	NW
Velocidad del viento (m/s)	7.65	7.14	5.1
Altura de las olas (m)	0.61 - 0.91	0.31 - 0.61	0.31 - 0.61
Temperatura ambiente ($^{\circ}\text{K}$)	294	293	289

Fuente: Lerh et al. 1984.

Tabla 6. Parámetros experimentales de la estimación del área.

Lehr et al (1984), sugieren que la dificultad para poder encontrar una correlación que se ajuste a todas las zonas de la mancha se debe a los regímenes de flujo en los cuales se encuentran. Al comparar los resultados experimentales con las correlaciones de Blokker (1964) y Fay (1971), presentadas en el capítulo 3, no se obtuvieron buenos predicciones, ya que ninguna de las dos propuestas pudo explicar las anomalías presentadas en el crecimiento de los pequeños derrames (2.06 y 3.02 m^3).

5.1.2 Experimentos para estimar los fenómenos y cambios en las propiedades de un derrame de petróleo

Prueba de campo de Dalling et al (1999)

En la zona noruega del mar del Norte se realizaron dos pruebas de campo, con el fin de determinar como se comportaba un derrame de petróleo bajo diferentes condiciones ambientales, según lo reporto Daling et al (1999). Estos estudios de campo fueron realizados con la colaboración de la Asociación de Empresas Petroleras de Noruega (NOFO) y la Autoridad Ambiental Noruega (NPCA).

Las pruebas de campo se realizaron en: (1) Junio de 1994 y (2) Agosto de 1995, así:

1. La prueba de 1994 comprendió 2 derrames de 20 m³, de crudo parafinado tipo Sture Blend. Las condiciones de viento variaron entre 7 y 10 m/s y la temperatura promedio fue de 293°K, durante los 2.5 días que duro el ensayo.
2. En 1995 las pruebas se realizaron con crudo naftenico tipo Troll, durante el primer día se provocaron tres derrames de 15 m³ cada uno, con unas condiciones de viento que variaron entre 6 y 9 m/s y de temperatura promedio de 288 °K. Para el segundo día se provocaron dos derrames de 25 m³, en condiciones de relativa calma (la velocidad del viento varió entre 2 y 6 m/s), y la misma temperatura promedio del día anterior.

Prueba de campo de Li Zhi-wei et al (2000)

Li Zhi-wei et al (2000) reportaron una prueba de campo, también realizada en el mar del Norte, en la cual se liberaron 24.31 m³ de crudo Forties, bajo condiciones de viento fuerte (10 m/s) y temperatura promedio de 288 °K. Durante un periodo de 3 días se monitorio la evaporación, el contenido de agua y el cambio de viscosidad del derrame.

5.2 Condiciones de la simulación numérica

Para la realización del experimento numérico se utilizó un dominio bidimensional de 700 x 400 m (280,000 m²) en las direcciones Este – Oeste y Norte –Sur, respectivamente, con una altura unitaria, en la dirección Alto – Bajo (ver figura 9).

Para comprobar la independencia de los resultados de la discretización del dominio, se realizaron varias corridas con diferentes números de celdas y se optó por emplear una de división de 84 celdas en la dirección Este-Oeste (X) y 48 celdas en la dirección Norte-Sur (Y), con el fin de hacer equilibrio entre

el tiempo computacional empleado y la precisión de los resultados, ya que el cálculo del área depende de la discretización del dominio.

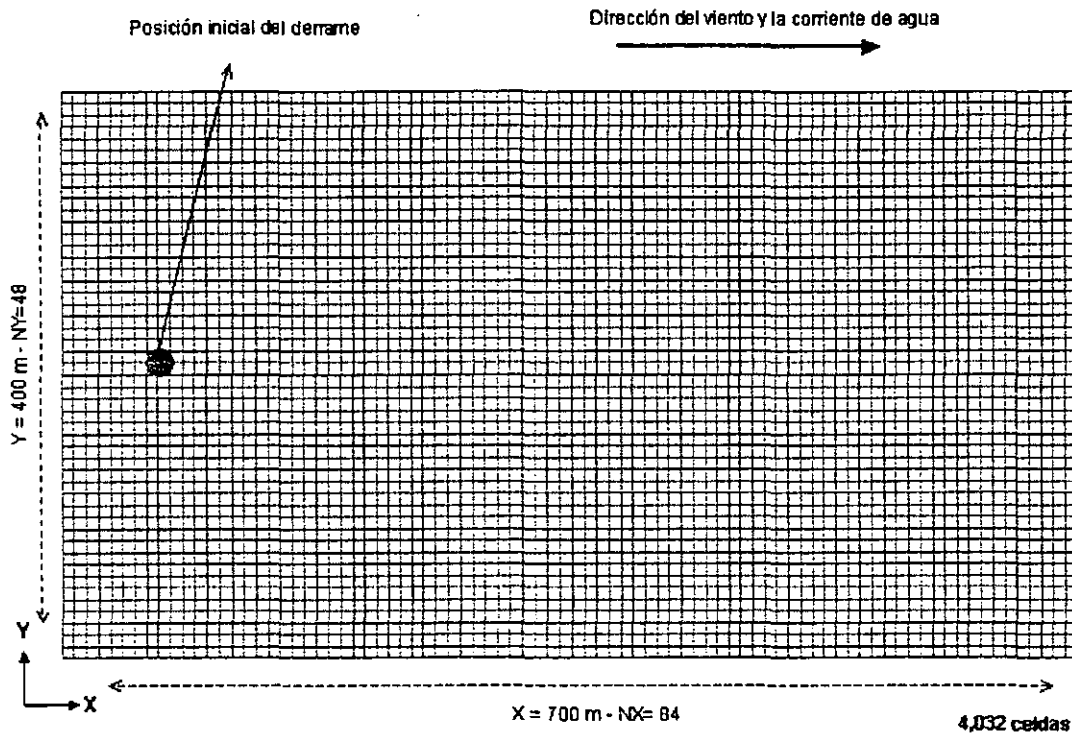


Figura No. 9. Malla numérica utilizada.

Los derrames simulados ocurren en condiciones de mar abierto en las cuales no se considera ningún impedimento de flujo, debido a la costa, por lo que no hay condiciones de frontera para impedir el flujo. El inicio del derrame tiene lugar cerca del límite Oeste de la malla a 80 m de la frontera y en el punto medio (200 m) de en la dirección Norte – Sur.

5.3 Resultados y discusión

Los resultados de las comparaciones se organizaron siguiendo la misma estructura usada a lo largo del documento. Inicialmente se reportan los resultados de la estimación del área y luego las comparaciones con los modelos que describen los fenómenos inherentes a la disipación de la mancha de petróleo en el agua (evaporación, disolución, dispersión y emulsificación), y finalmente el cambio de las propiedades del crudo (viscosidad y densidad).

5.3.1 Resultados de la estimación del área

Determinar el área de la mancha de petróleo es uno de los objetivos fundamentales de la simulación de derrames, puesto que es necesaria para estimar los impactos ambientales. En este trabajo se empleó el método de sumatoria de áreas descrito en el capítulo anterior.

Para calcular el área se alimentó al programa con los datos de presentados en la tabla 7, los cuales fueron complementados con la ayuda de la base de datos del Centro de Tecnología Ambiental de Canadá (www.etcentre.org).

En la figura 10 se comparan los datos experimentales del derrame de 8 m³ descrito por Leer et al (1984) y los resultados de la simulación numérica. Esta gráfica permite observar que los resultados obtenidos en la simulación numérica describen el comportamiento experimental y son del mismo orden de magnitud. Empleando la metodología de evaluación propuesta en la sección 4.5, se obtiene un grado de ajuste de 0.83, explicado en un 78% por las dificultades del modelo para representar la prueba de campo y en un 12% por error aleatorio de los datos experimentales (para detalle ver anexo 6).

En la fase inicial del derrame el área de la mancha simulada coincide con el valor experimental a los 25 minutos, luego se observa un ligero desplazamiento de los datos simulados debido a las limitaciones del modelo numérico para representar la hidrodinámica del cuerpo de agua y el escurrimiento de la mancha.

Es posible que la dispersión de los datos experimentales corresponda a variaciones temporales de las condiciones ambientales, como: velocidades de viento, de corriente, evolución de los procesos de pérdida de masa y variación de las propiedades del hidrocarburo, que no fueron medidas. Es claro que existe una variación acentuada entre los dos últimos valores experimentales, que no puede ser representada por el modelo.

Un aporte del modelo propuesto está en el algoritmo que se encarga de corregir los valores de la concentración de petróleo debido a la pérdida de masa por evaporación y disolución, lo cual brinda un mayor ajuste a los datos experimentales.

En cuanto al espesor en este trabajo no fue posible modelar los cambios horizontales del espesor debidos a diferencias de composición y efectos hidrodinámicos, por lo que se calculó el espesor promedio de la mancha, como parámetro para explicar el comportamiento de los fenómenos físicos que acompañan el escurrimiento del derrame.

Tabla 7. Datos entrada para la estimación del área.
- Fuente: Código de PHOENIC

Variable	Valores
DAG – Densidad del agua, kg/m ³	998
VAG – Viscosidad cinemática del agua, m ² /s	1.0e-6
DPET – Densidad del petróleo, kg/m ³	865.0
VPET – Viscosidad cinemática del petróleo, m ² /s	1.49e-5
TSAA – Tensión superficial agua aceite, dyn/cm	26.6
VOLIN - Volumen inicial de petróleo derramado, m ³	8.0
CONAG –Contenido inicial de agua del petróleo, fracción	0.0
XP – Celda de ubicación inicial de la mancha en dirección X	10.0
YP – Celda de ubicación inicial de la mancha en dirección Y	20.0
PMOL - Peso molecular del petróleo mol/kg	180.0
FMOL - Fracción molar del petróleo	1.0
PREVAP - Presión de vapor del petróleo atm a 293°K	0.325
UWIND - Velocidad del viento en la dirección X a 10 m sobre el nivel del mar m/s	5.1
VWIND - Velocidad del viento en la dirección Y a 10 m sobre el nivel del mar m/s	0.0
UCORR - Velocidad de la corriente de agua en la dirección X m/s	0.005
VCORR - Velocidad de la corriente de agua en la dirección Y m/s	0.0
DENAIR - Densidad del aire, kg/m ³	1.0
TAMB - Temperatura °k	290.0
GV - Aceleración de la gravedad m/s ²	9.8
NSCH - Numero de schmidt	2.7
KGAS - Constante universal de gases (atm·m ³ /mol·k)	8.21e-5
PROC - ¿Qué proceso considera incluir? 1 = ningún proceso 2 = solo evaporación 3 = solo dispersión 4 = solo disolución 5 = evaporación, disolución y dispersión	5.0
ModEv -¿Qué modelo de evaporación utilizar? 1 = Mackay and Matsugu (1975) 2 = Findikakis et al. (1993) 3 = Fingas (1996)	3
CV - ¿Qué corrección de viscosidad considerar? - RG(20) 1 = ninguna 2 = por evaporación 3 = por emulsificación (no aplica para gasolina, queroseno o diesel ligero) 4 = por evaporación y emulsificación	4.0
CD - ¿Qué correcciones de densidad considerar? 1 = ninguna 2 = por emulsificación (no aplica para gasolina, queroseno, diesel ligero)	2.0
THC - ¿Qué tipo de hidrocarburo considera? - RG(21) 1 = hidrocarburos ligeros (pe.: gasolina o diesel) 10 = hidrocarburos pesados (pe.: bases lubricantes)	1.0
AREA - ¿Que método de calculo de área emplear? - RG(22) 1 = Ecuaciones de Fay 2 = Sumatoria de Áreas	2.0
MinCON - Mínima concentración del derrame kg/m ² - RG(24)	1e-7

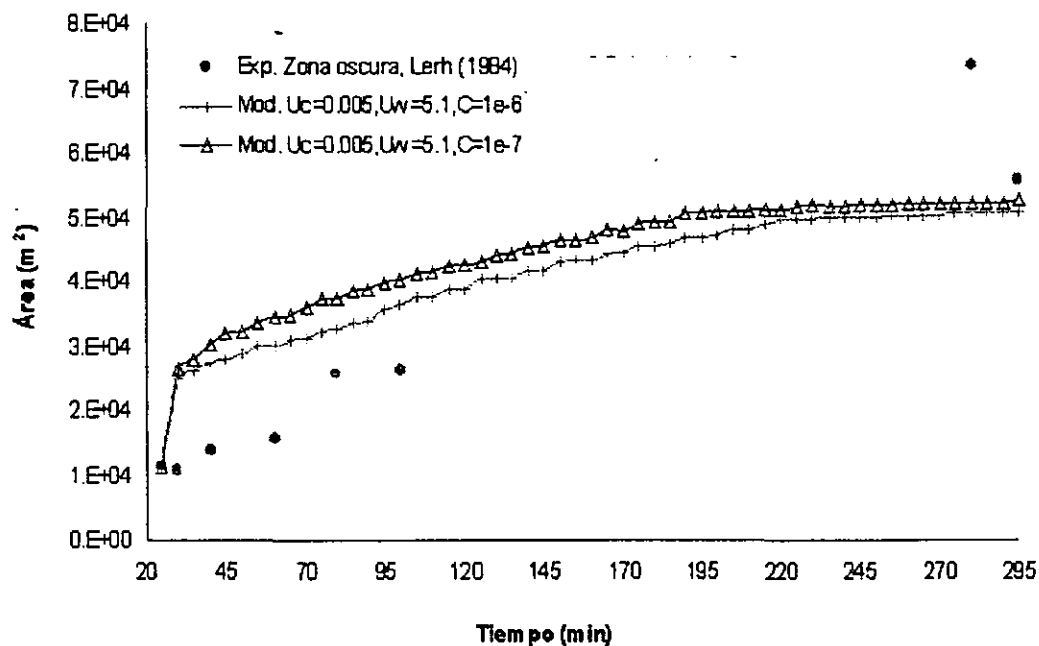


Figura 10. Estimación del área: Comparación Modelo – Experimento (U_c , U_w , son velocidad de corriente y viento, m/s y C concentración, kg/m^3)

En la figura 11 se observa el comportamiento del espesor promedio, comparado con los datos experimentales. El ajuste del espesor calculado es aceptable (0.74), explicado en un 71% por las diferencias con el modelo y en un 29% por la aleatoriedad de los datos experimentales (ver anexo 6). Para los primeros tiempos no es posible explicar el comportamiento del espesor promedio con precisión, debido a la sobre estimación del área en este periodo.

En las figuras 12 a 16 se observa el proceso de evolución de la mancha de petróleo para 25, 90, 160, 225 y 295 minutos. Estas imágenes se acompañan de un contorno negro que señala el borde exterior de la mancha para cada tiempo.

La forma de un derrame de petróleo es elíptica como lo confirman las observaciones de derrames (Lo, 1991) y los resultados de la simulación numérica presentados en las figuras 12 a 16. El modelo propuesto describe la forma de la mancha, sin suponer que está es circular, como se propone en correlaciones (Blokker, 1964; Fay, 1971, Lerh, 1984 y Makcay, 1980), y en la mayoría de los modelos reportados (Findicakis et al 1998; Lo, 1991; Reed et al. 1988; Zhubrin, 1997).

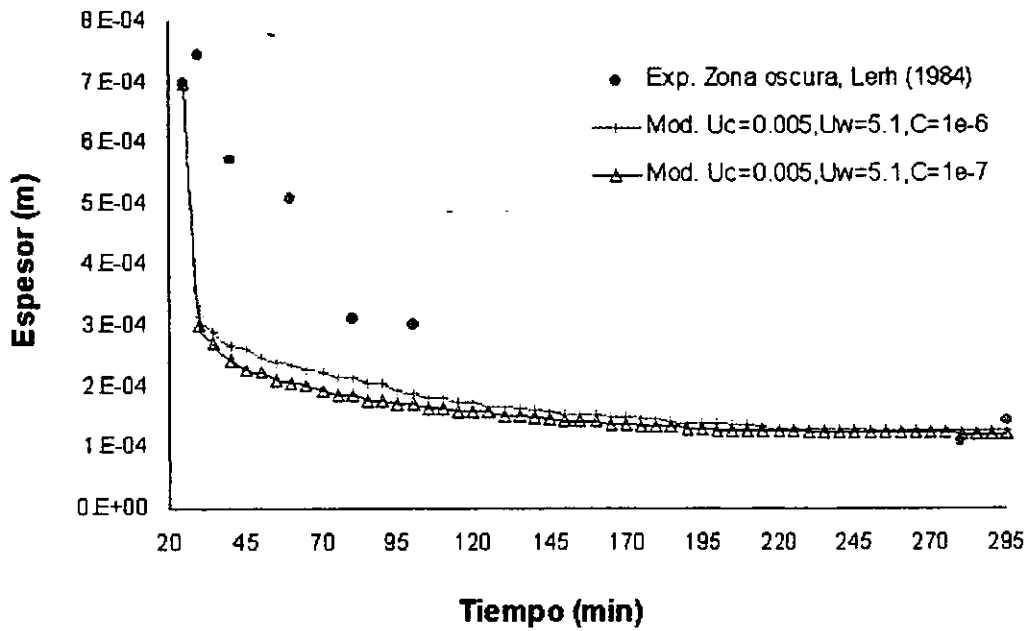


Figura 11. Espesor promedio: Comparación Modelo – Experimento. (U_c , U_w , son velocidad de corriente y viento, m/s y C concentración, kg/m^3)

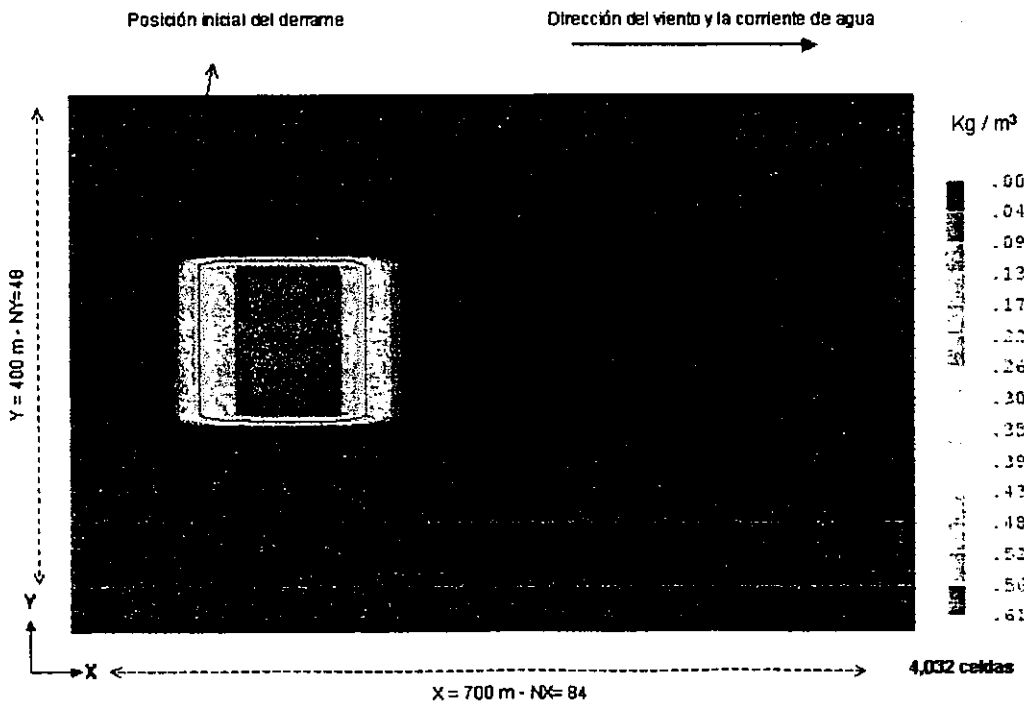


Figura 12. Derrame de petróleo a 25 min.

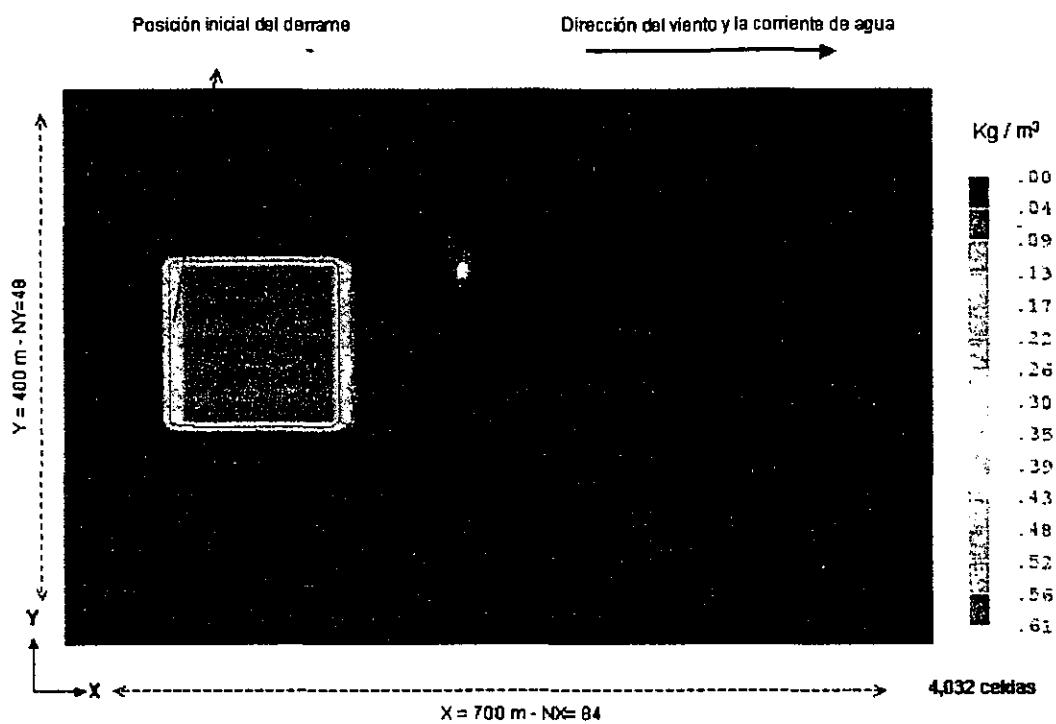


Figura 13. Derrame de petróleo a 90 min.

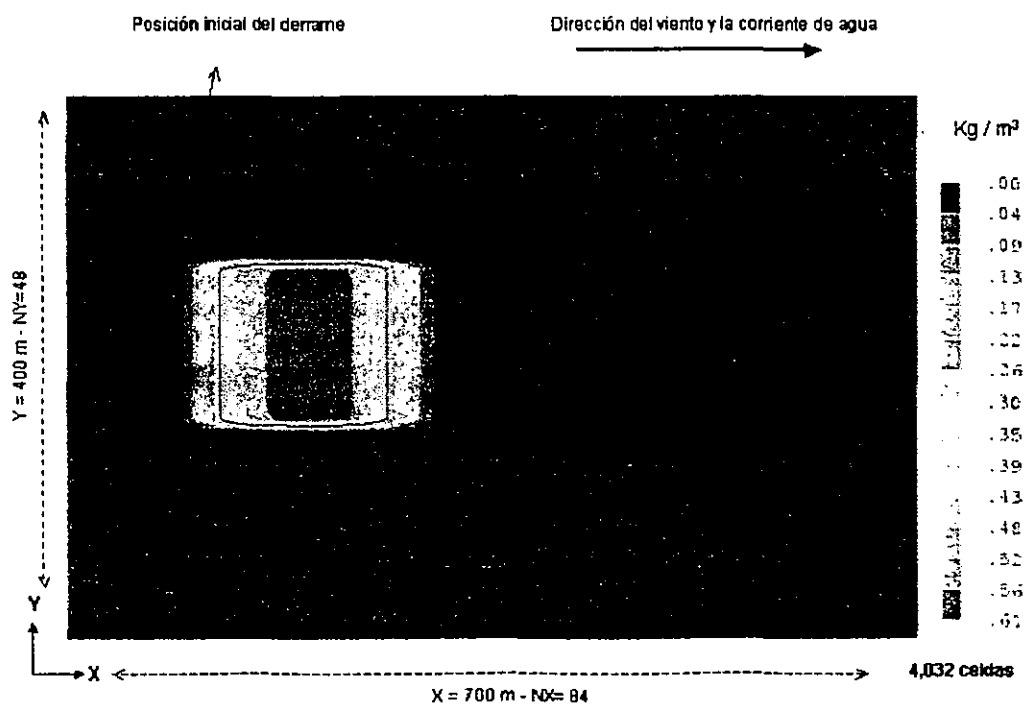


Figura 14. Derrame de petróleo a 160 min.

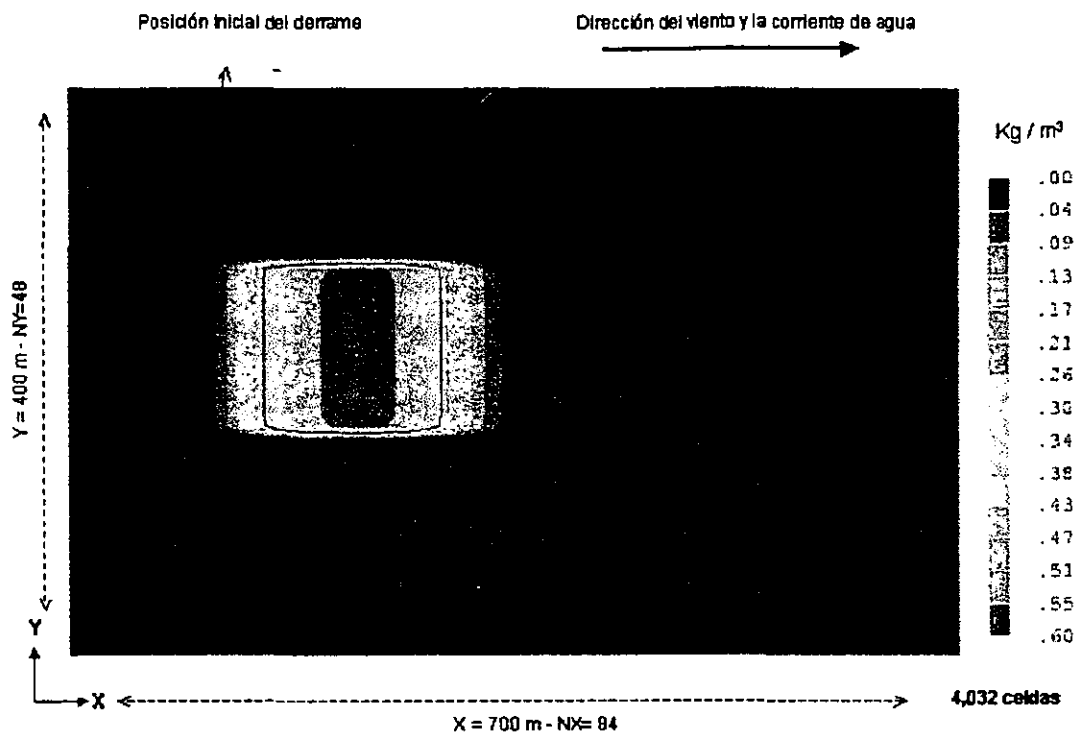


Figura 15. Derrame de petróleo a 225 min.

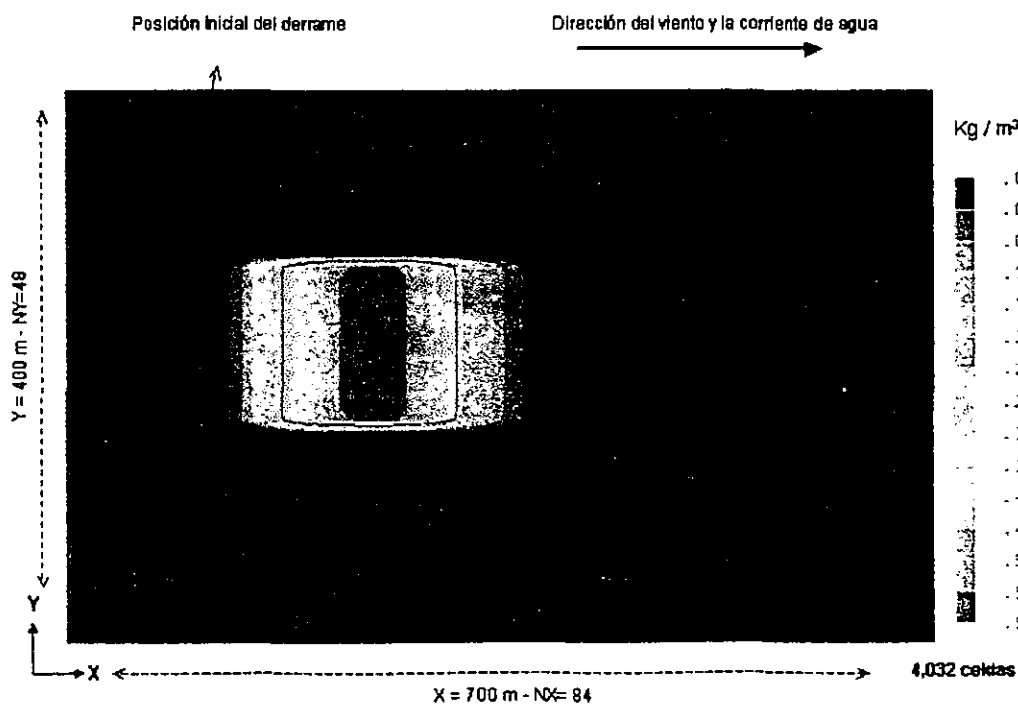


Figura 16. Derrame de petróleo a 295 min.

Un resultado adicional que ilustra la hidrodinámica que actúa sobre el derrame está en la figura 17, donde se presenta el campo de velocidades que actúa sobre el derrame, el cual es constante durante todo el periodo de la simulación, ya que así se reportó en los datos de la prueba de campo. El campo de velocidades está relacionado directamente con el valor de la velocidad de corriente de la simulación numérica ($5e-3$ m/s).

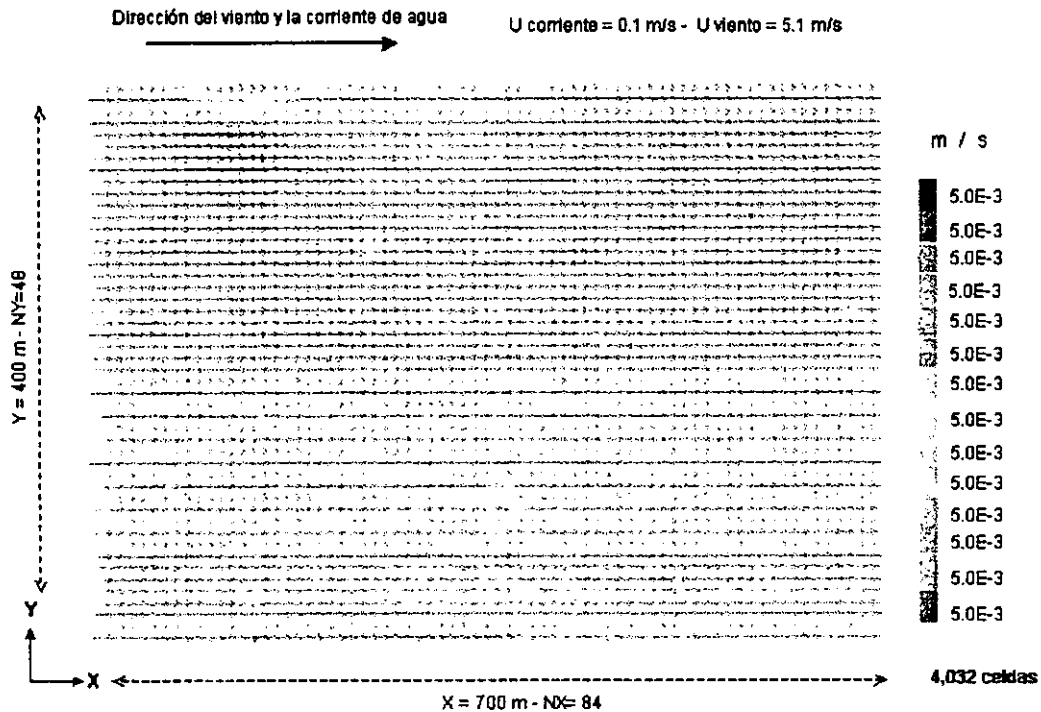


Figura 17. Campo de velocidades.

5.3.2 Discusión de los resultados de estimación del área

En esta sección se trata de ver como se comporta el modelo propuesto frente a la variación de la velocidad de corriente, la velocidad de viento, la temperatura y comparar los resultados obtenidos con el modelo propuesto con el modelo ROSA (Zhubrin, 1997) y correlaciones de escurrimiento descritas en la sección 3.2.2 .

Efecto de la velocidad de la corriente y el viento

El aumento de la velocidad de corriente y velocidad de viento tiene un efecto similar, diferenciándose únicamente en su magnitud, lo cual se debe a que la velocidad del viento es medida a diez metros sobre el nivel del agua y por lo

que el efecto de rozamiento disminuye a tal solo 3% el efecto sobre la superficie del agua (Reed et al 1988; Yapa et al, 1994). Por ejemplo el efecto de una velocidad de corriente de 0.015 m/s, es igual al de una velocidad de viento de 5 m/s. En la figura 18 se pueden observar el efecto de variación de la velocidad de corriente, sobre el tamaño de la mancha de petróleo.

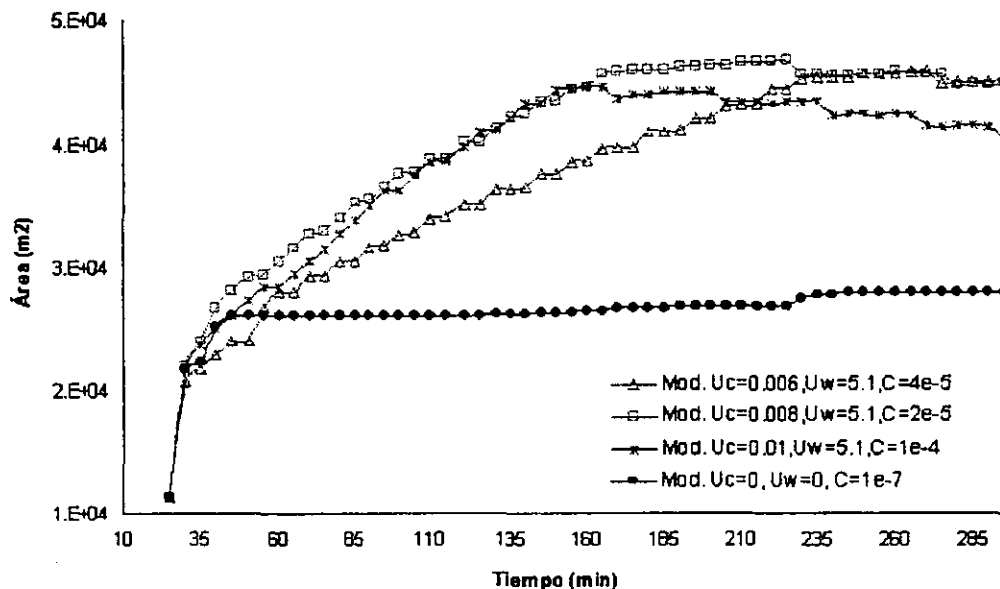


Figura 18. Efecto de la velocidad de corriente y viento.
(U_c , U_w son velocidad de corriente y viento, m/s y C concentración, kg/m³)

De los resultados de la figura 18 se desprende que la velocidad de la corriente le otorga al derrame una energía adicional de escurrimiento horizontal, diferente a la dispersión mecánica o expansión horizontal, el cual es el crecimiento experimentado por un derrame en condiciones de calma, similar al observado en la curva que corresponde a velocidad de cero.

Una observación práctica que coincide con los resultados de Fay (1971), es que en un tiempo el área de la mancha tiende a ser máxima y su tamaño no dependerá de la hidrodinámica del cuerpo de agua, sino únicamente del volumen inicial derramado. Es decir la hidrodinámica del cuerpo de agua solo tiene un efecto temporal sobre el crecimiento de la mancha.

Comparación entre modelos y correlaciones

El modelo propuesto fue comparado con las correlaciones de estimación de área descritas en la sección 3.3.2 (Blokker, 1964; Fay, 1971; Mackay, 1980)

y con el simulador ROSA (Zhubrin, 1997), el cual está programado en código PHOENIC.

Inicialmente se programaron las correlaciones citadas arriba y se modificó a ROSA para simular las condiciones experimentales de la prueba de Lerh et al (1984). En la figura 19 se observan los resultados de las corridas con el modelo ROSA encontrándose que este no puede modelar los efectos de la velocidad de la corriente y el viento, los cuales se deberían ver reflejados en el crecimiento del área. En todas las corridas realizadas el valor del área teórica coincidió y este valor a su vez coincidió con los valores calculados para el área.

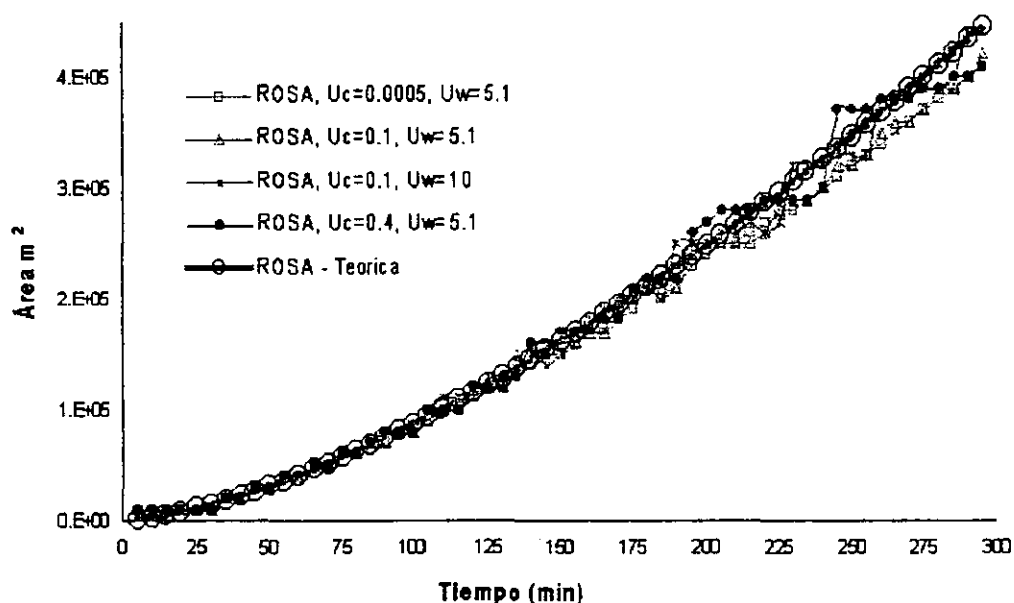


Figura 19. Estimación del área con el modelo ROSA.
(U_c , U_w , son velocidad de corriente y viento, m/s y C concentración, kg/m^3)

Ahora bien, si comparamos los resultados obtenidos por el modelo propuesto, el modelo ROSA y las correlaciones de escurrimiento (Blokker, 1964; Fay, 1971; Mackay, 1980) (ver figura 20), se aprecia como el modelo propuesto es cualitativamente el mejor, sin embargo se obtuvo un coeficiente de ajuste de 0.97 para las correlaciones de Blokker (1964) y Makay (1980), mientras que para la correlación de Fay, (1971) –régimen viscoso–, se obtuvo un coeficiente de ajuste de 0.81. Si bien estos resultados son satisfactorios, frente a un ajuste de 0.83 para el modelo propuesto, estas correlaciones

tienen la desventaja de no poder ajustarse a condiciones hidrodinámicas complejas.

En la figura 20 también se observa la relación que existe entre el simulador ROSA y la correlación de Fay (1971) –régimen inercial-, lo que sugiere que ROSA ha sido calibrado para estimar el área de los derrames en función de esta correlación.

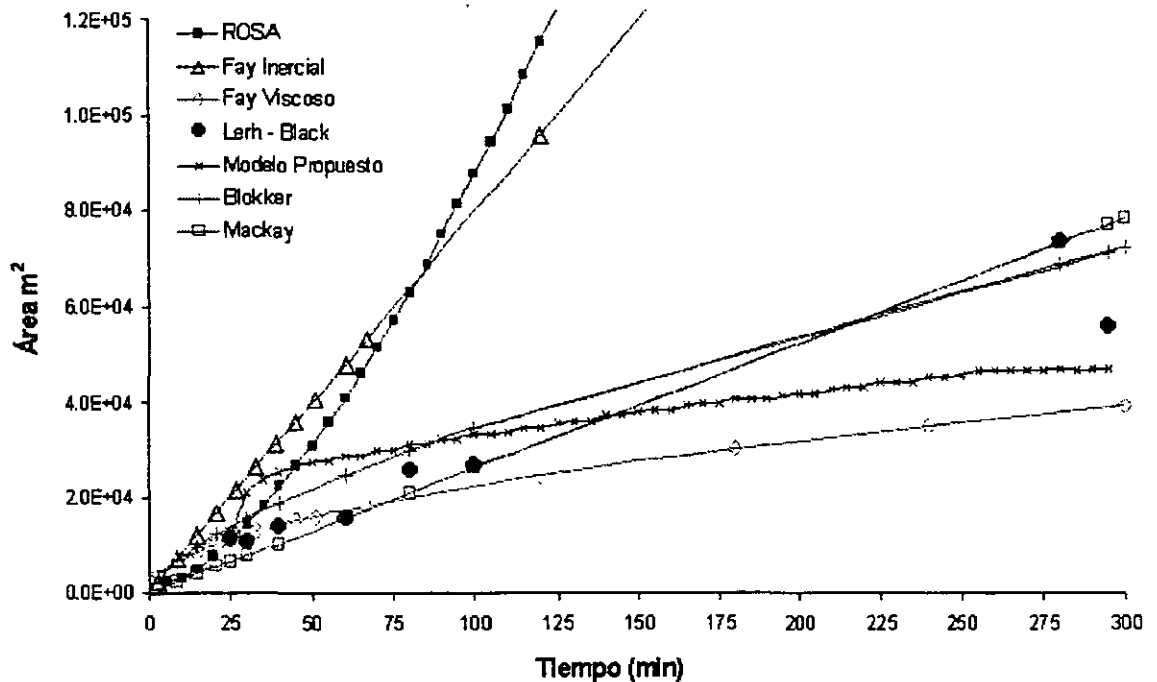


Figura 20. Comparación de estimación del área entre modelos, crudo ligero Arábigo, 1982, volumen 8 m^3 , temperatura 289 °K , viento 5.1 m/s . Fuente: Lerh et al, 1984.

Un resultado final que vale la pena presentar se observa en la figura 21, donde la estimación del área iridiscente reportada por Lerh et al (1984), se ajusta con las correlaciones de Fay (1971) para el régimen de tensión superficial (coeficiente de ajuste 0.98), en cuyo caso el tamaño adoptado por el derrame depende únicamente del volumen inicial y de las propiedades de los fluidos (ver sección 3.2.2).

Las correlaciones de Blokker (1964), Fay (1971) y Mackay (1980) siguen teniendo validez, ya que permiten estimar el crecimiento de un derrame de petróleo en buena forma en condiciones de mar abierto y pierden precisión al los efectos hidrodinámicos.

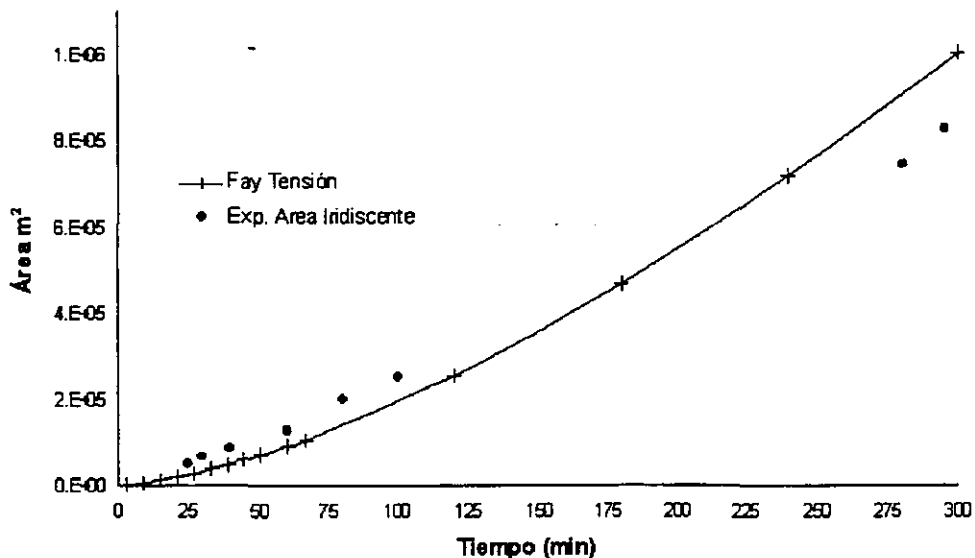


Figura 21. Estimación del área iridiscente, crudo ligero Arábigo, 1982, volumen 8 m^3 , temperatura $289 \text{ }^\circ\text{K}$, viento 5.1 m/s . Fuente: Lerh et al , 1984.

5.3.3 Resultados de la estimación de la evaporación

Para modelar la evaporación se probaron todos los modelos encontrados en la literatura que contaba con suficiente información experimental acerca de los hidrocarburos a modelar, por lo que se emplearon los modelos de Mackay et al (1980), Reed et al (1988), Findicakis et al (1993) y Fingas (1996).

Estos modelos fueron integrados al modelo numérico programado y comparados con los datos de campo de los experimentos descritos al inicio de este capítulo y que se encuentran descritos detalladamente en el anexo 4. Igualmente en el anexo 4 se encuentran los datos de simulación, estos datos fueron obtenidos a partir de la información documentada por los autores y complementada con caracterizaciones de crudos del mar del norte obtenidas del Centro de Tecnología Ambiental de Canadá – CTAC (www.etcentre.org).

Los datos experimentales de la evaporación únicamente fueron medidos en los experimentos de Junio de 1994, realizado con crudo Sture Blend, reportado por Dalliing y Strom (1999) y de Julio de 1987, realizado con crudo Forties, reportado por Li Zi-wei et al (2000). En la figura 22 se observa la comparación de los datos experimentales obtenidos a través de pruebas de campo en el mar del Norte con crudo Sture Blend, el cual es un petróleo medio de densidad de 840 kg/m^3 y viscosidad cinemática $4.76 \text{ e-}5$.

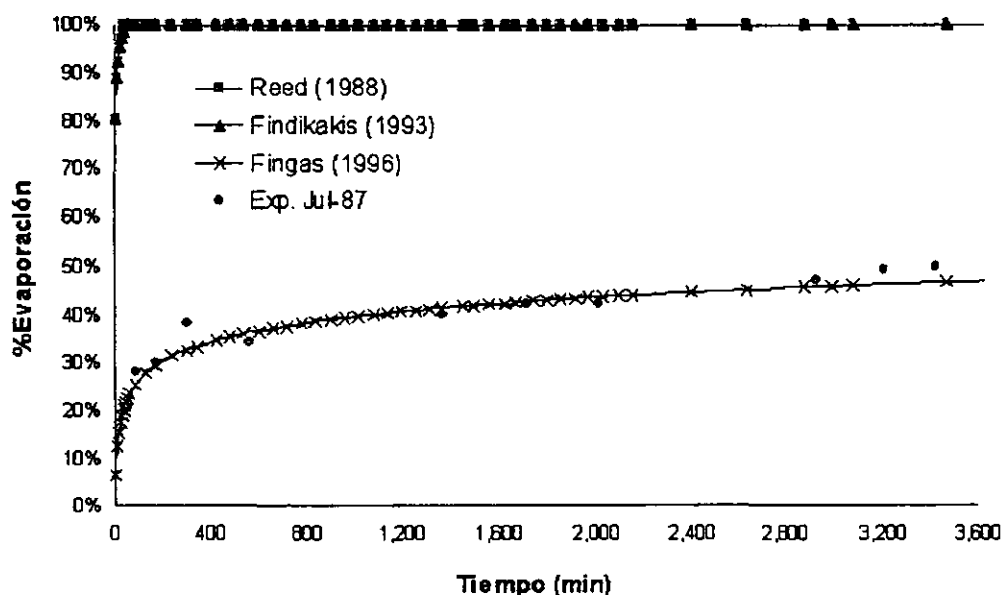


Figura 22. Evaporación crudo medio Sture Blend, Junio-1994, volumen 20 m³, temperatura 288 °K, viento 7-10 m/s. Fuente: Daillin y Strom, 1999.

Es claro que el único modelo que muestra ajuste con los datos de campo es el de Fingas (1996), ya que este es un método analítico, mientras que el de Reed et al (1988) y Findikakis et al. (1993), son de pseudocomponentes.

El método analítico de Fingas (1996) requiere datos experimentales que representen el comportamiento global del crudo, los cuales fueron obtenidos en la documentación del Centro de Tecnología Ambiental de Canadá (www.eteccentre.org), mientras que para tener un buen ajuste de los métodos de pseudocomponentes se requiere tener una completa caracterización del crudo, la cual no se encontraba disponible.

El comportamiento de la evaporación se caracteriza por ser rápida en los primeros minutos y luego lenta hasta hacerse asintótica, debido a la liberación de todos los productos volátiles.

En la figura 23 se observa la comparación de los datos experimentales obtenidos en la prueba de campo realizada en el mar del Norte con crudo Forties, el cual es un petróleo ligero de densidad de 840 kg/m³ y viscosidad cinemática 1.82e-4. También en este caso el modelo que mejor se ajusta es el de Fingas (1996), mientras que los modelos de Reed et al (1988) y Findikakis et al. (1993), nuevamente muestran un alejamiento de los datos de campo.

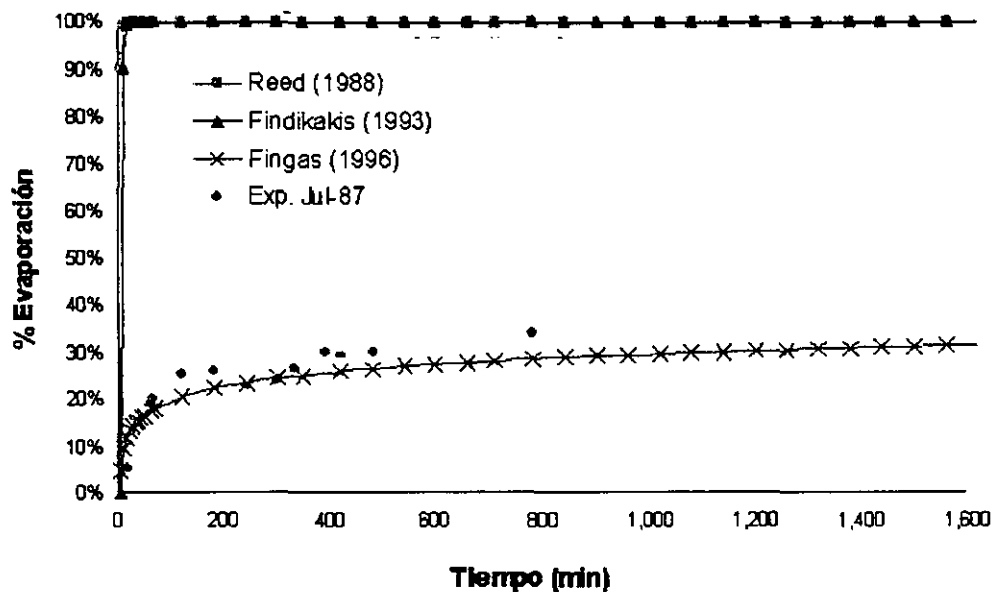


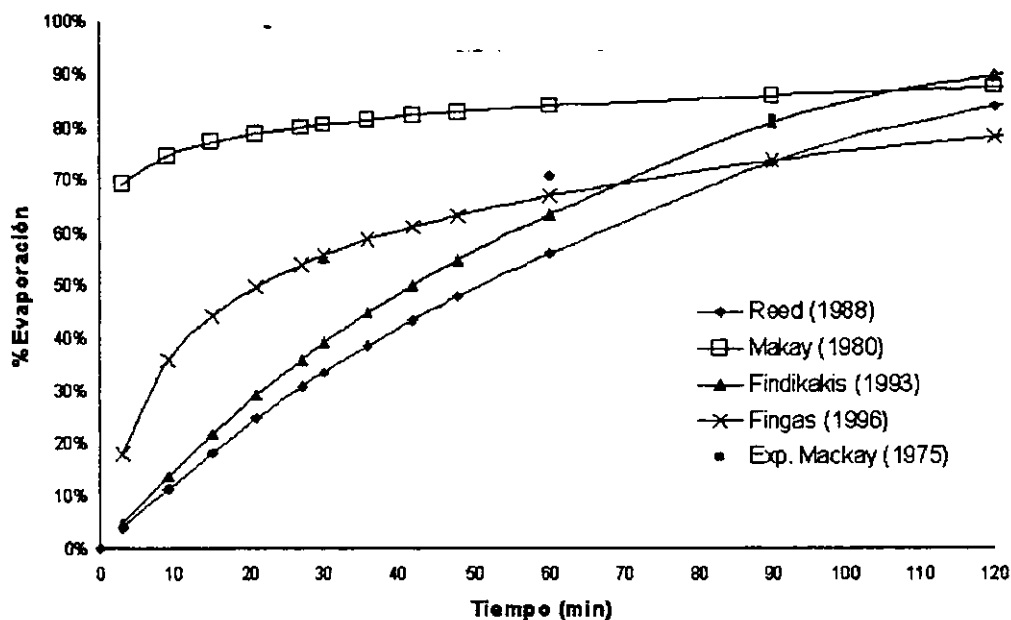
Figura 23. Evaporación crudo ligero Forties, Julio -1987, volumen 24.31 m³, temperatura 283 °K, viento 10 m/s. Fuente: Li-Ze-wei et al, 2000.

También en este caso los datos experimentales fueron obtenidos de la información suministrada por el autor y complementados con datos obtenidos del Centro de Tecnología Ambiental de Canadá (www.etecentre.org)

5.3.4 Discusión de los resultados de estimación de la evaporación

Con el fin de evaluar los modelos de Mackay (1980), Reed et al (1988) y Findikakis (1993), los cuales no mostraron ningún grado de ajuste con los datos de campo, se simuló el experimento de laboratorio realizado por Mackay et al (1975), donde se reportan resultados para la evaporación de la gasolina. Los detalles de los datos de simulación se pueden observar en el anexo 4, sección 5.

En la figura 24 se observan los resultados de la comparación de los modelos, dejando claro que todos los modelos pueden representar la evaporación, unos con mayor ajuste que otros, pero sin embargo los de pseudocomponentes no pueden ser utilizados siempre porque requieren de la caracterización del crudo.



Fuente: Mackay et al, 1975.

Figura 24. Evaporación Gasolina, volumen 0.015 m^3 , temperatura $288 \text{ }^\circ\text{K}$, viento 6.7 m/s

De los modelos de pseudocomponentes probados, el de Reed et al (1988) y Findikakis (1993), son los que mayor ajuste muestran, 0.96 y 0.99 respectivamente, por ello fueron seleccionados para codificarse en el modelo propuesto, para cuando se posea la caracterización del crudo se puedan emplear. Para el modelo de Mackay (1980) el ajuste fue de 0.96 y para el de Fingas (1997), 0.99.

Relación de la evaporación y velocidad del viento

Una de las observaciones relevantes de los datos de campo esta relacionada con el porcentaje de evaporación alcanzado en los primeros minutos del fenómeno, mientras que para el crudo Sture Blent (figura 22) es de 38% a los 300 min, para el crudo Forties (figura 23) no alcanza a ser 30% en el mismo tiempo, lo que deja claro que la evaporación es más rápida en crudos ligeros, que en pesados y que la velocidad del viento a pesar de ser mayor para el caso del crudo medio, no tiene tanta influencia, como la naturaleza del crudo.

Relación de la evaporación y temperatura

El efecto de la temperatura sobre la velocidad de la evaporación es notorio. Por ejemplo si para el experimento de Mackay et al (1975) variamos la

temperatura, utilizando el método de Fingas (1996) para predecir la evaporación, observaríamos que a una mayor temperatura hay una mayor evaporación y a una menor temperatura una menor evaporación, como lo enseña la figura 25.

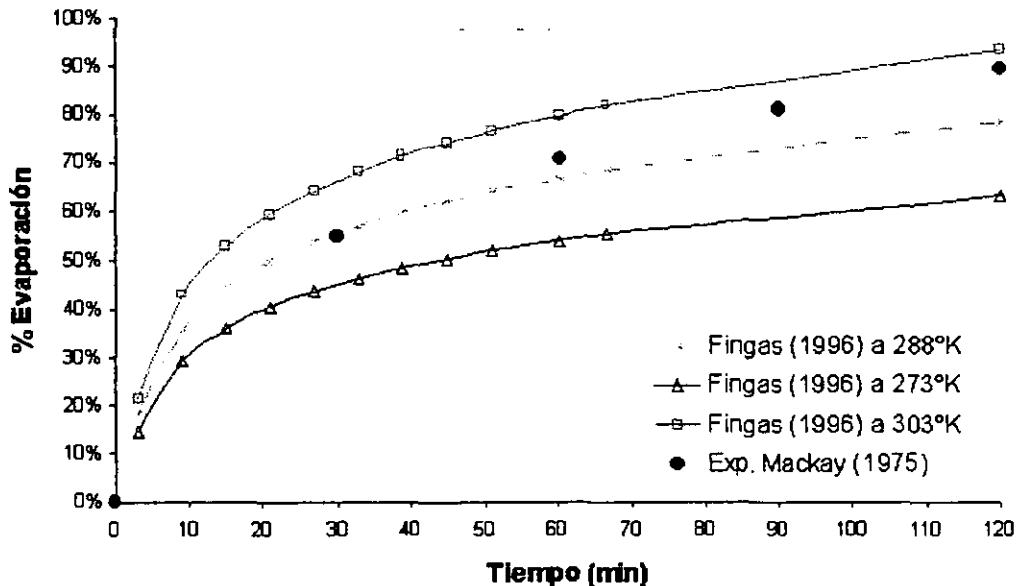


Figura 25. Efecto de temperatura sobre la evaporación de la Gasolina, volumen 0.015 m^3 , temperatura 273 a 303 °K, viento 6.7 m/s. Fuente: Mackay et al, 1975.

5.3.5 Disolución y dispersión vertical

Para estos fenómenos no se encontró datos de campo. Se realizó la simulación del fenómeno para cada una de las pruebas de campo reportadas, lo cual se puede observar en la figuras 26 - 29, para dos de los casos, un crudo ligero, otro pesado, a diferentes velocidades de viento.

Los resultados de la disolución enseñan que el crudo ligero se disuelve en mayor proporción y más rápidamente, lo cual coincide con Cohen et al (1980). Igualmente, a medida que el tiempo transcurre el hidrocarburo pesado encuentra con mayor rapidez el valor máximo de la disolución (figura 27), mientras que para el hidrocarburo medio el crecimiento de la disolución continua (figura 26).

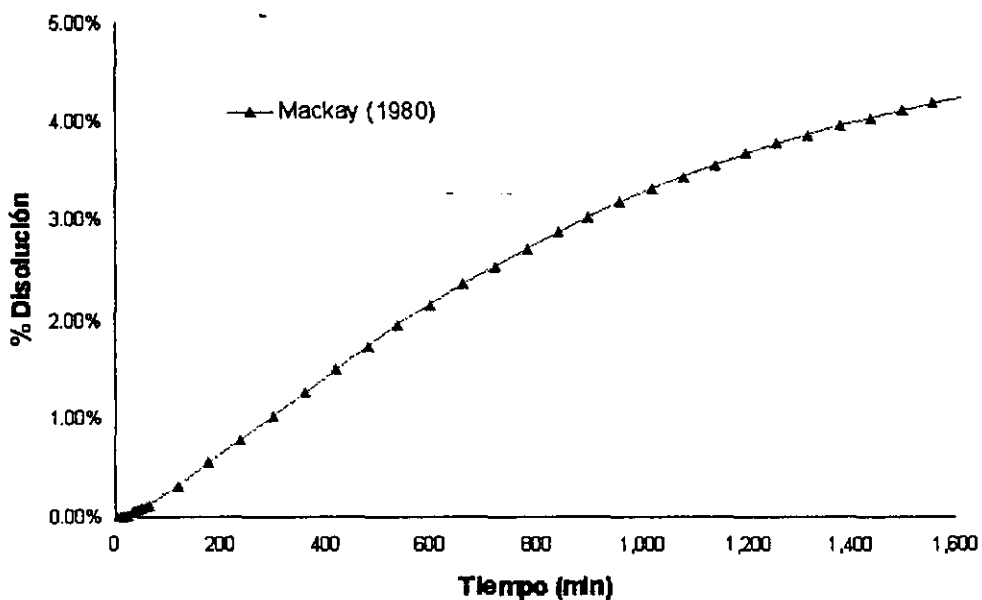


Figura 26. Disolución crudo medio Sture Blend, volumen 20 m³, Junio-1994, temperatura 288 °K, viento 7-10 m/s. Fuente: Daillin y Strom, 1999.

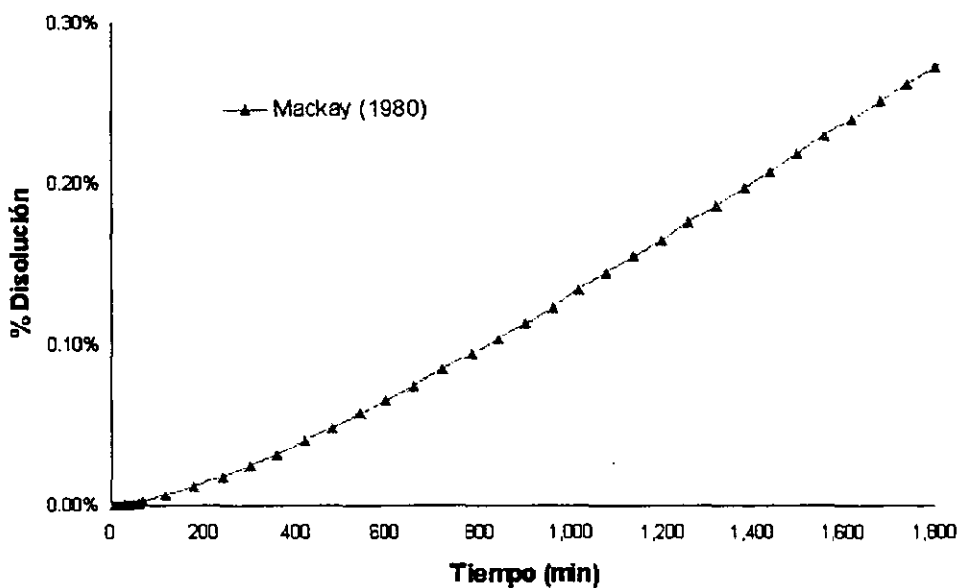


Figura 27. Disolución crudo pesado Troll (día 1), Agosto - 1995, volumen 15 m³, temperatura 288 °K, viento 6 - 9 m/s. Fuente: Daillin y Strom, 1999.

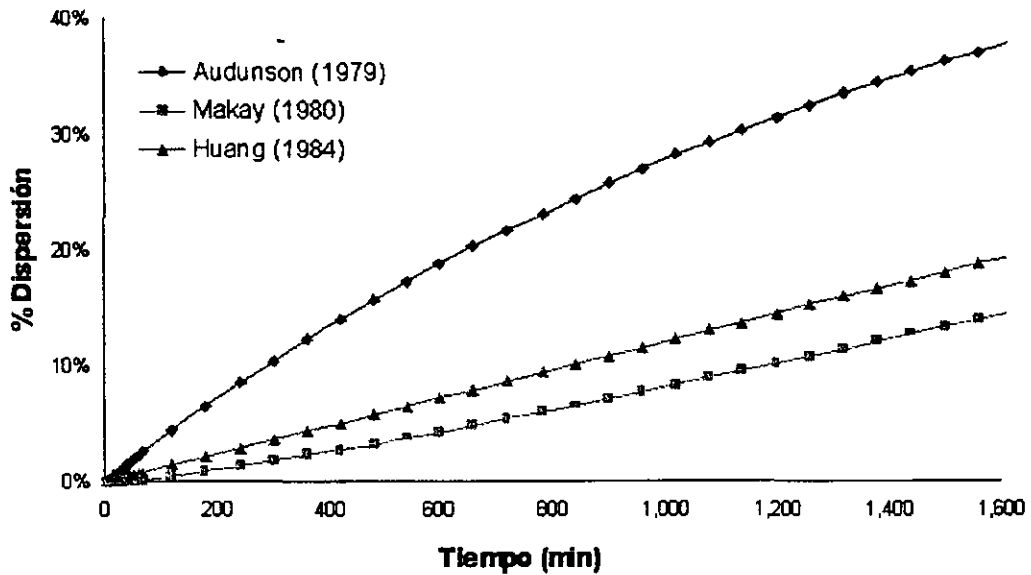


Figura 28. Dispersión vertical crudo medio Sture Blend, volumen 20 m³, Junio-1994, temperatura 288 °K, viento 7-10 m/s. Fuente: Daillin y Strom, 1999.

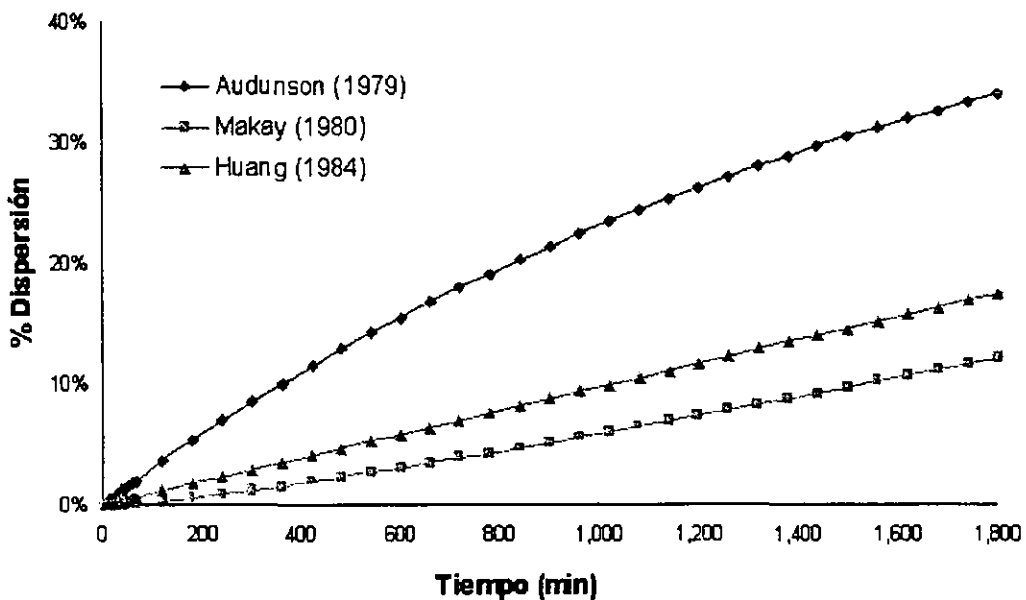


Figura 29. Dispersión vertical crudo pesado Troll (día 1), Agosto - 1995, volumen 15 m³, temperatura 288 °K, viento 6 - 9 m/s. Fuente: Daillin y Strom, 1999.

La dispersión vertical por su parte depende de la geometría de la mancha de petróleo, sus propiedades y guarda una estrecha relación con la velocidad del viento, por lo que la dispersión del hidrocarburo medio (figura 28), es mayor que la del hidrocarburo pesado (figura 29).

Para representar la dispersión vertical se emplean tres modelos (Audunson, 1979; Mackay et al, 1980; Huang, 1984). Los tres modelos representan una misma tendencia y es probable que el modelo de Mackay et al (1980), sea el más representativo, ya que involucra un mayor número de variables, tales como la geometría del derrame (espesor de la mancha), las características del hidrocarburo (masa, viscosidad y tensión superficial) y la velocidad del viento.

La dispersión vertical no es considerada como pérdida de masa, sino como el crecimiento vertical de la mancha a través de una nube de gotas de diferentes tamaños que se forman por la turbulencia generada por el oleaje y que se transportan junto con la mancha. La dispersión puede ser considerada como un fenómeno de pérdida de masa si se tiene en cuenta que a raíz de esta nube de gotas se incrementa la disolución, se activa la sedimentación por la coalescencia de las gotas con partículas suspendidas y a que parte del hidrocarburo es sometido a bioasimilación natural, pero estos fenómenos no representan una fracción considerable de la masa perdida y por otra parte aún es clara su modelación.

5.3.6 Contenido de agua

El contenido de agua o emulsificación fue medido en tres de las pruebas de campo reportadas, las realizadas en julio de 1987 con crudo Forties y agosto de 1995, con crudo Troll (días 1 y 2), todas en el mar del Norte. Los datos experimentales de estas pruebas y el modelado del fenómeno se puede observar en las figuras 30 a 32.

El grado de ajuste de modelo de emulsificación es mayor a media que aumenta el tiempo de evolución del derrame, esto se puede atribuir a que Mackay (1980), integró el modelado de la emulsificación con la corrección de la viscosidad. Si se modelan conjuntamente la emulsificación y la corrección de viscosidad se obtiene buen ajuste, principalmente para la viscosidad, que es el principal efecto de la emulsificación.

Para los tres casos considerados el ajuste entre los datos observados y los simulados varió entre 0.5 y 0.57, explicado principalmente por la limitación del modelo para describir el fenómeno.

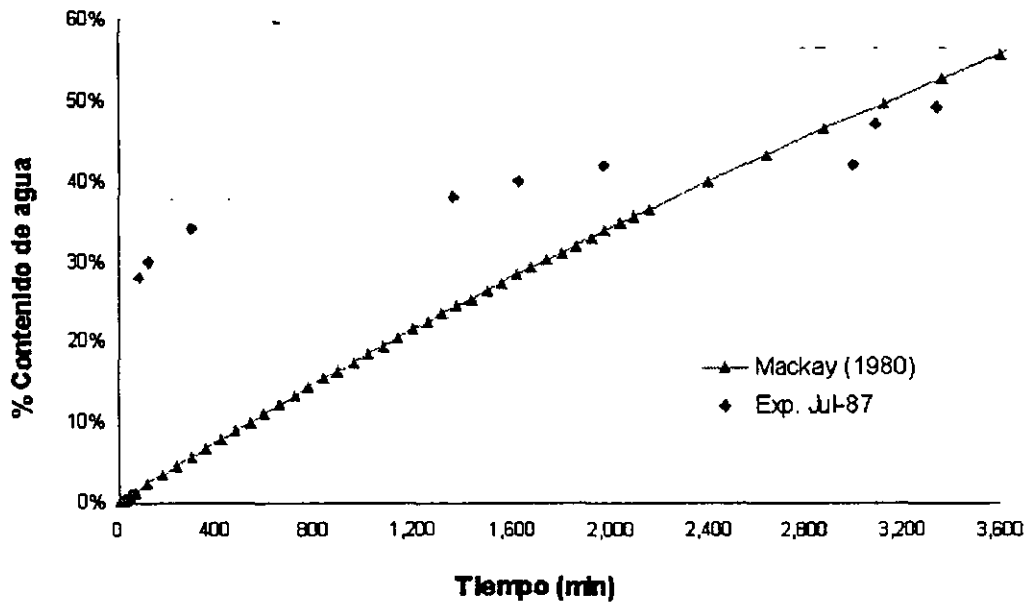


Figura 30. Emulsificación crudo ligero Forties, Julio -1987, volumen 24.31 m³, temperatura 283 °K, viento 10 m/s. Fuente: Li-Ze-wei et al, 2000.

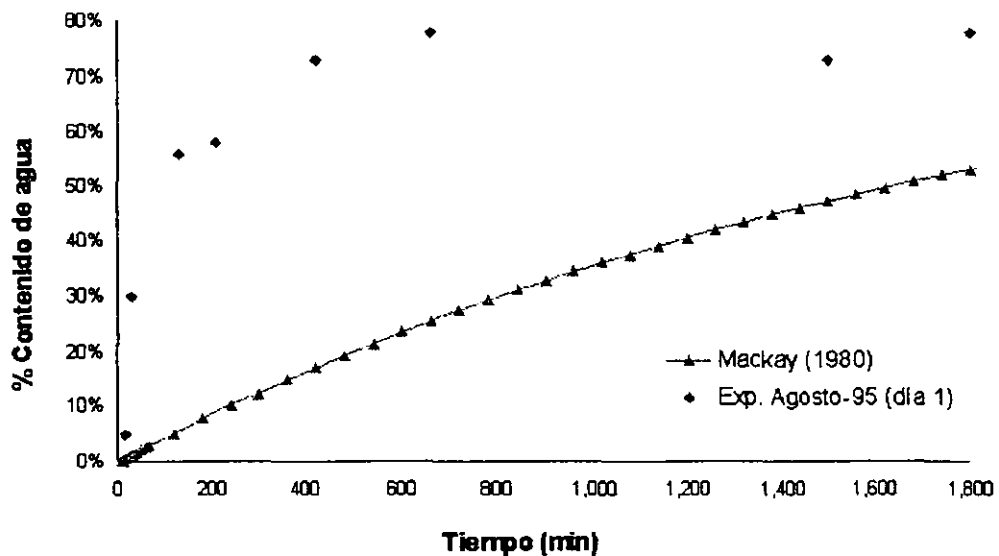


Figura 31. Emulsificación crudo pesado Troll (día 1), Agosto - 1995, volumen 15 m³, temperatura 288 °K, viento 6 - 9 m/s. Fuente: Dailin y Strom, 1999.

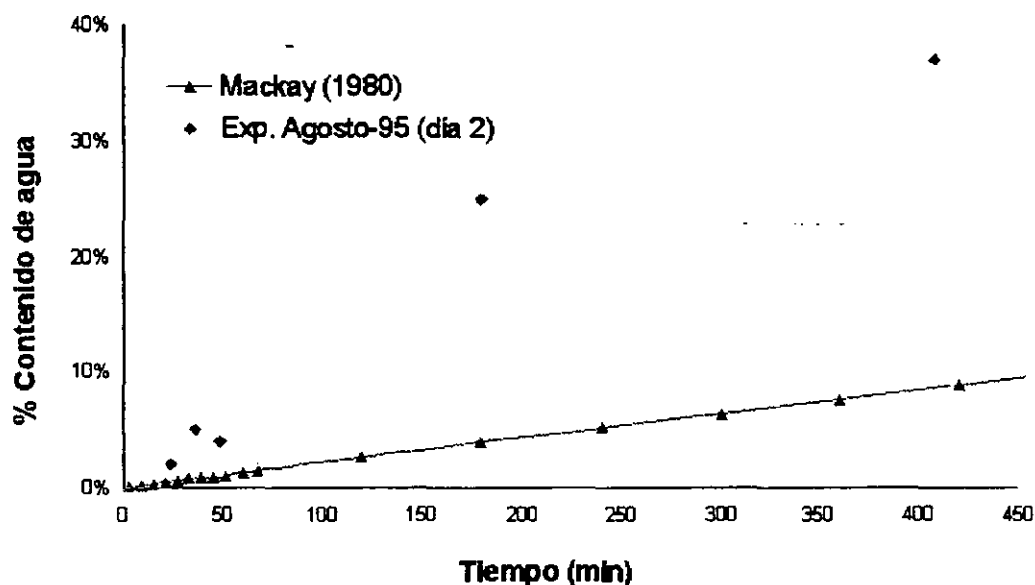


Figura 32. Emulsificación crudo pesado Troll (día 2), Agosto - 1995, volumen 25 m³, temperatura 288 °K, viento 2 - 6 m/s. Fuente: Daillin y Strom, 1999.

En lo referente a las constantes de emulsificación para el caso del crudo tipo liviano Forties (figura 30), se emplearon las propuestas por Mackay et al, 1982, ($K_A=2e-6$ y $C_1=0.7$) citado por Reed et al, 1988, las cuales fueron halladas experimentalmente y para el crudo tipo pesado Troll (figura 31 y 32), se emplearon los propuestos por Cormack, 1983, ($K_A=4.5e-6$ y $C_1=1.15$) citado por Rasmussen, 1985, los cuales también fueron halladas experimentalmente.

Finalmente, la comparación de la emulsificación entre crudos livianos y pesados (figuras 30 y 31), permite concluir que los crudos pesados tienen una mayor tendencia a emulsificarse, pero que sin embargo el resultados final de este fenómeno depende de la velocidad del viento (figuras 31 y 32), siendo directamente proporcional.

5.3.7 Corrección de la viscosidad

La corrección de la viscosidad depende de tres factores importantes, el contenido de agua del hidrocarburo, la fracción evaporada y la temperatura, si suponemos constante la temperatura tal como lo sugieren los datos experimentales reportados, solo es necesario realizar correcciones por emulsificación y evaporación.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

La viscosidad fue medida en todas las pruebas de campo reportadas y para cada uno de los casos se modelo su comportamiento, lo cual se puede observar en las figuras 33– 37.

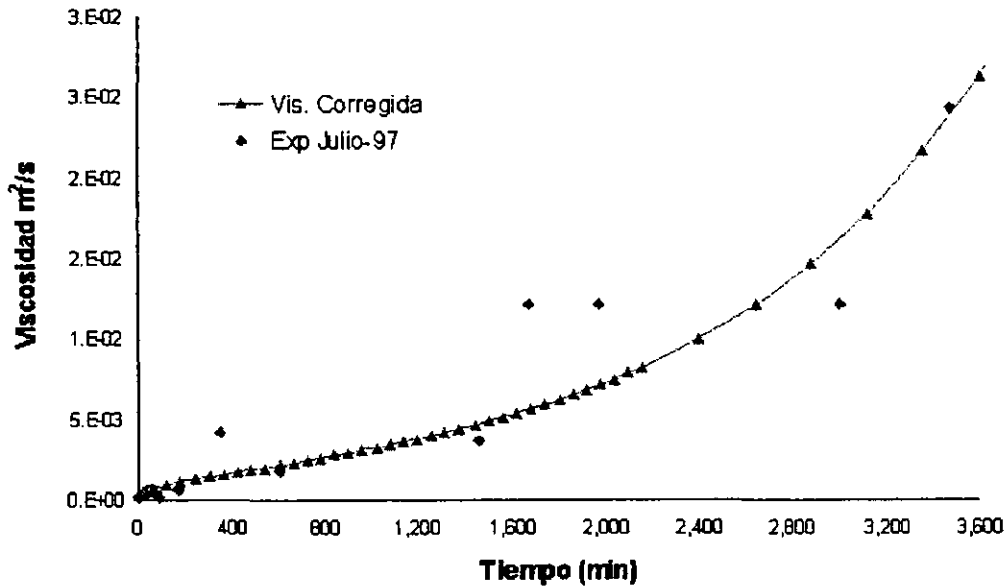


Figura 33. Viscosidad crudo ligero Forties, Julio -1987, volumen 24.31 m³, temperatura 283 °K, viento 10 m/s. Fuente: Li-Ze-wei et al, 2000.

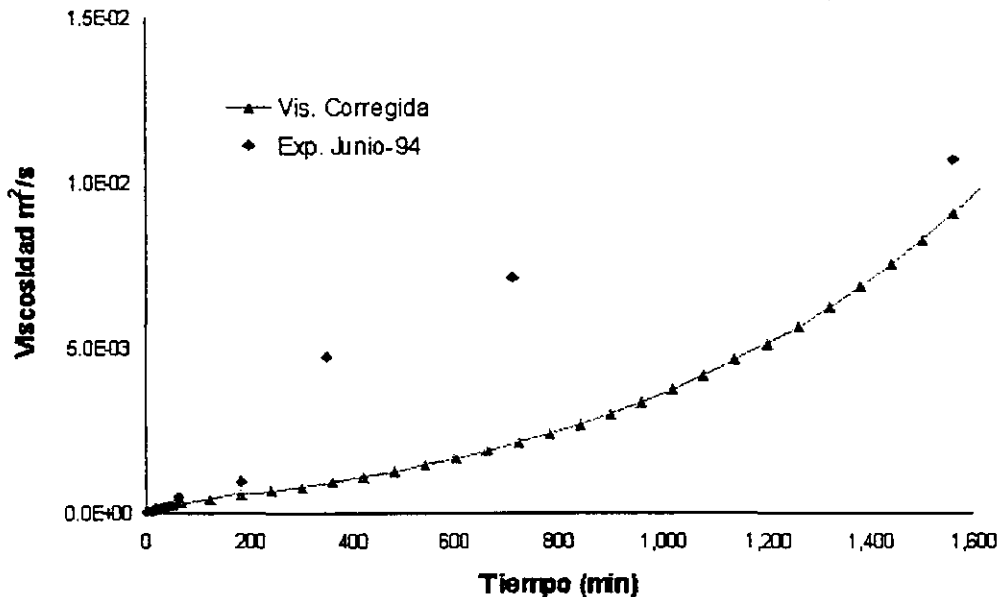


Figura 34. Viscosidad crudo medio Sture Blend, volumen 20 m³, Junio-1994, temperatura 288 °K, viento 7-10 m/s. Fuente: Dailin y Strom, 1999.

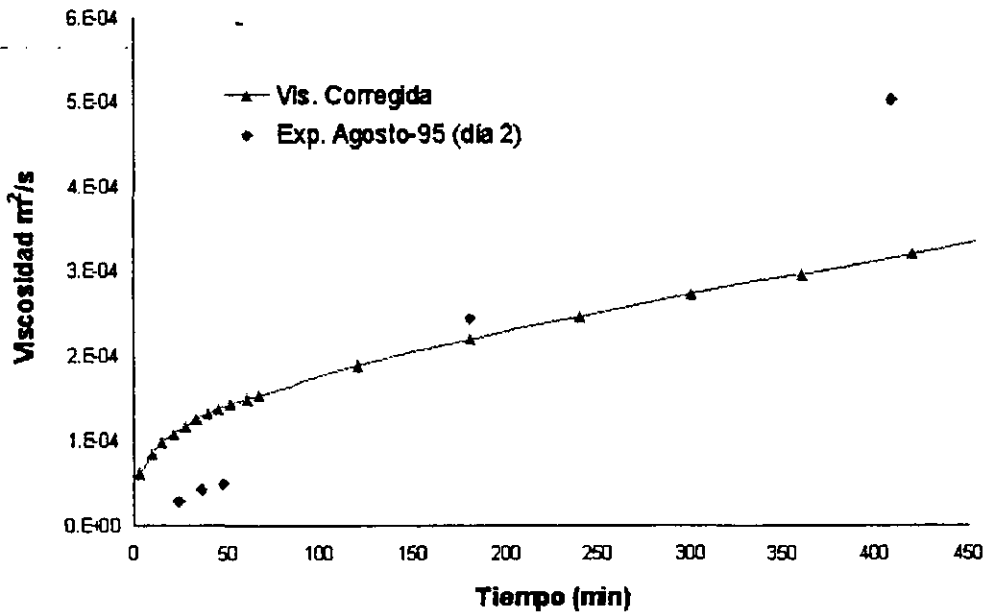


Figura 35. Viscosidad crudo pesado Troll (día 1), Agosto - 1995, volumen 15 m³, temperatura 288 °K, viento 6 - 9 m/s. Fuente: Daillin y Strom, 1999.

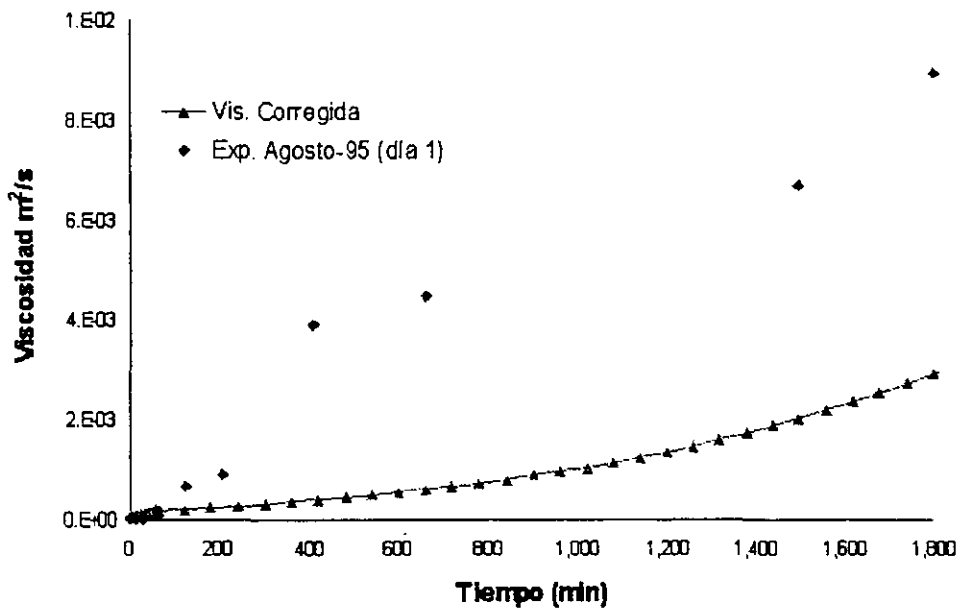


Figura 36. Viscosidad crudo pesado Troll (día 2), Agosto - 1995, volumen 25 m³, temperatura 288 °K, viento 2 - 6 m/s. Fuente: Daillin y Strom, 1999.

Los datos experimentales de la viscosidad muestran que su variación a lo largo del tiempo es notoria, por ejemplo para el caso del crudo Forties (figura 33), aumenta casi 180 veces su valor inicial, para el crudo Sture Blend (figura 34), 2.140 veces, para el crudo Troll (día 1), 450 veces (figura 35) y para el crudo Troll (día 2), 90 veces (figura 36). Estas variaciones son función del tiempo, lo cual explica en parte las diferencias entre las variaciones de la viscosidad (3.600 min, caso Forties; 1.600 min, caso Sture Blet, 1.800min, caso Troll, día1 y 450 min, caso Troll, día 2).

Para la simulación de las pruebas de campo se emplearon diferentes valores del coeficiente de corrección de la viscosidad por evaporación, que según Reed et al (1988), puede variar desde 1 hasta 10, para crudos de ligeros a pesados, así: 6 para el crudo Forties, 9 para el crudo Sture Blend y 10 para el crudo Troll.

El ajuste de los valores calculados con los valores observados es bueno (0.89, crudo Sture Blend; 0.63, Troll Blend primer día; 0.83, Troll Blend segundo día y 0.52, Forties Blend), ya que en tres (figuras 33, 34 y 35) de los cuatro casos considerados el modelo propuesto coincide con el comportamiento y la magnitud de los datos experimentales. La diferencia entre los experimentos y la simulación se debe principalmente a las limitaciones de la formulación para representar el efecto de la hidrodinámica sobre el contenido de agua del hidrocarburo. Para predecir con exactitud el comportamiento de un derrame es necesario experimentar y hallar las constantes particulares para el hidrocarburo, lo cual no siempre es viable.

5.3.8 Corrección de la densidad

El cambio de la densidad depende del contenido del agua y de la evaporación de los hidrocarburos más ligeros. La variación de la densidad no es un parámetro de modelación tan prioritario como la viscosidad, por lo que es común que en los modelos se deprecie.

En la figura 37 se seleccionó uno de los resultados de los casos considerados, este ilustra la variación de la densidad por emulsificación, ya que la corrección por evaporación no fue posible, puesto que se requieren datos experimentales propios para cada tipo de petróleo.

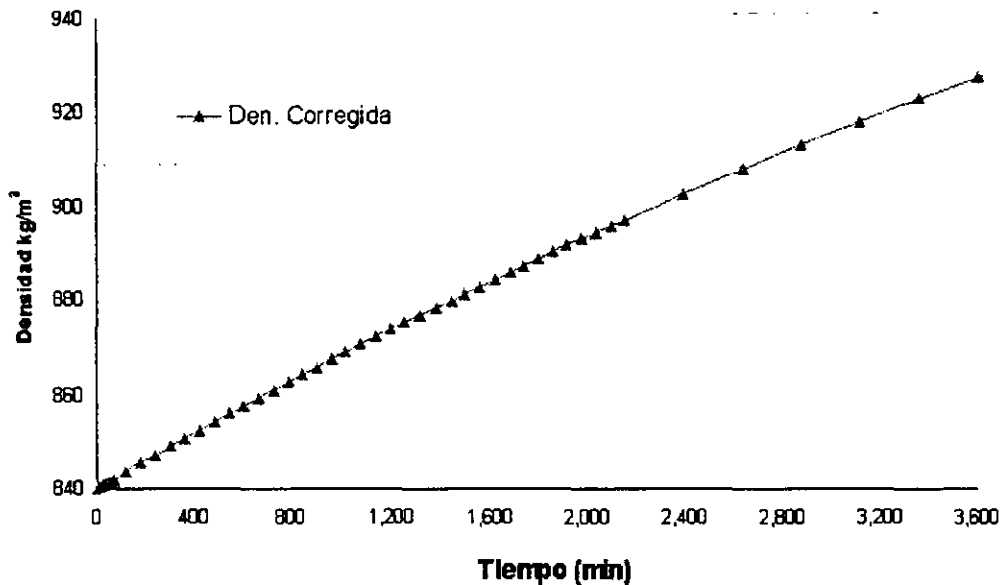


Figura 37. Densidad crudo ligero Forties, Julio -1987, volumen 24.31 m³, temperatura 283 °K, viento 10 m/s. Fuente: Li-Ze-wei et al, 2000.

5.3.9 Integración de procesos

Uno de los objetivos fundamentales de la predicción de derrames de petróleo es dotar al investigador de información que le permitan tomar decisiones acerca de cómo se comportan los procesos asociados a un derrame de petróleo. A continuación se comparan los resultados entre dos tipos de hidrocarburos en diferentes condiciones ambientales con el fin de entender un poco más acerca de la dinámica de los derrames de petróleo.

En las figuras 38 y 39, se ilustran el comportamiento integrado de los procesos de evaporación, disolución y dispersión, para un crudo ligero y otro pesado.

De la observación de estas figuras se corrobora que:

- El hidrocarburo ligero se evapora en mayor porcentaje.
- El hidrocarburo ligero se disuelve en mayor proporción que el pesado.
- Para un hidrocarburo pesado la dispersión vertical comienza a evolucionar más temprano, que en uno liviano.

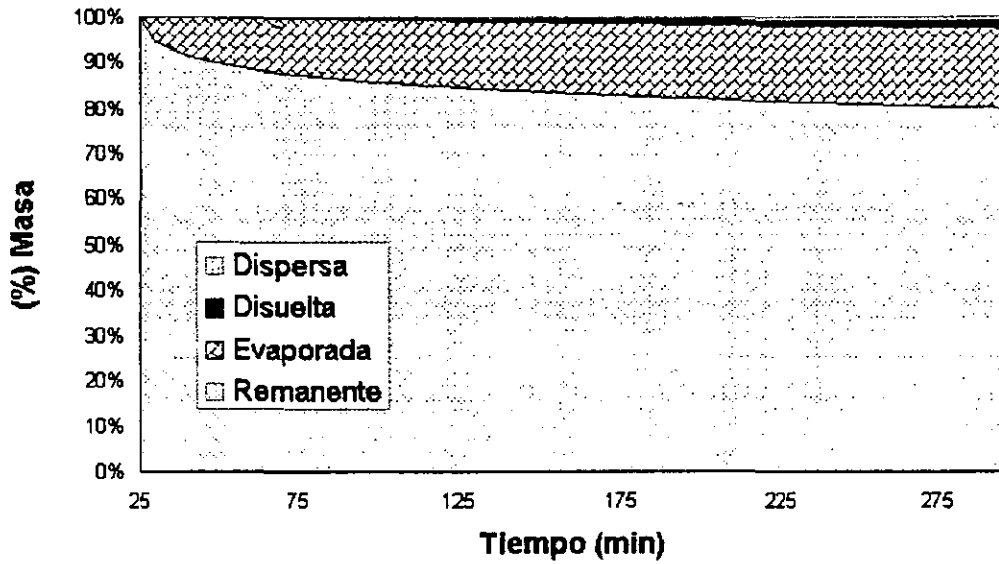


Figura 38. Integración de procesos crudo ligero Arábigo, 1982, volumen 8 m³, temperatura 289 °K, viento 5.1 m/s. Fuente: Lerh et al , 1984.

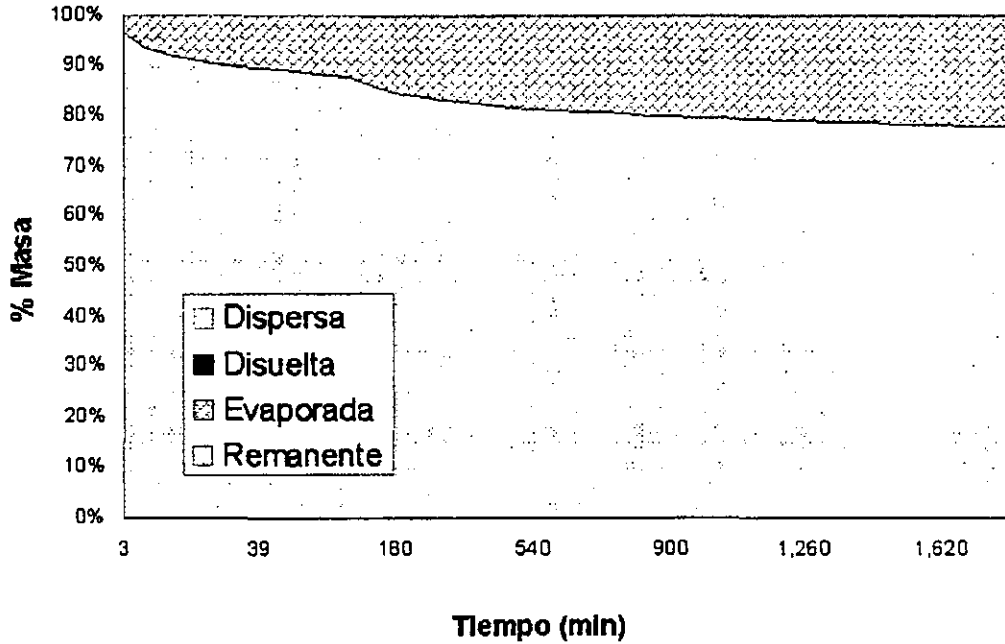


Figura 39. Integración de procesos crudo pesado Troll (día 1), Agosto - 1995, volumen 15 m³, temperatura 288 °K, viento 6 - 9 m/s. Fuente: Daillin y Strom, 1999.

- La evaporación es el proceso que primero tiene lugar en un derrame de petróleo.
- La disolución es menor para los hidrocarburos pesados.
- La dispersión vertical comienza a tener importancia en un tiempo posterior al de la evaporación y disolución.
- La evaporación es mayor a mayor temperatura.
- La evaporación y dispersión vertical son mayores, cuando la velocidad del viento aumenta.
- La disolución es mayor, cuando es más grande el área del derrame.
- Cada proceso tiene un valor máximo, que cuando es alcanzado deja de tener importancia.

6 CONCLUSIONES, RECOMENDACIONES Y NUEVAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

6.1 Conclusiones

Se revisaron y analizaron los modelos empleados para calcular el área de la mancha de petróleo (Blokker, 1964; Fay 1969 y 1971; Hoult, 1972; Lerh, 1984; Mackay, 1980) y se compararon con datos de campo reportados por Lerh (1984). Igualmente, se comparó el método de cálculo de área propuesto en esta investigación, basado en la solución numérica de las ecuaciones de transporte y conservación de masa, arrojando buenos resultados, tanto cualitativos, como cuantitativos (coeficiente de ajuste de 0.83), por lo que se concluye que el método de sumatoria de áreas empleado en esta investigación puede ser utilizado para predecir el crecimiento de una mancha de petróleo en un cuerpo de agua.

Se encontró que los modelos de Fay (1971) -régimen viscoso-, y Blokker (1964), representan adecuadamente el comportamiento de los datos experimentales y que la simulación numérica describe con mayor precisión el fenómeno de crecimiento de una mancha de petróleo, por lo que se concluye que la cota límite de concentración de petróleo de $1e-7 \text{ kg/m}^3$ corresponde a la zona oscura de la mancha de petróleo.

Se encontró que la velocidad de la corriente marina y la velocidad del viento provocan un crecimiento más rápido de la mancha, también se determinó que el factor del efecto advectivo del viento a 10 metros sobre el agua es aproximadamente del 3% de su magnitud, por lo que se concluye que los efectos advectivos de la corriente y el viento pueden considerarse aditivos, empleando un factor de corrección de 0.03 para la velocidad del viento.

Se revisaron y analizaron los modelos disponibles para la estimación de los procesos físicos de pérdida, ganancia y dispersión de masa que tienen lugar

en un derrame de petróleo, obteniéndose varios hallazgos. En el caso de la evaporación la mayoría de los modelos se han obtenido a partir de modificaciones del trabajo experimental y teórico elaborado por Mackay y Matsugu (1975), el cual parte del cálculo de un coeficiente de transferencia de masa, que depende de las propiedades del hidrocarburo y de las condiciones ambientales. Sin embargo, las estimaciones que se hacen a partir de esta propuesta requieren del conocimiento de la composición del hidrocarburo.

Para estimar la masa pérdida por la evaporación también se analizaron modelos de reciente elaboración (Fingas, 1996 y 1997), que requieren del conocimiento de datos experimentales para cada hidrocarburo, los cuales están disponibles y permiten una estimación de la evaporación que arroja muy buen grado de ajuste (0.99), por lo cual se concluye que el modelo de Fingas (1996, 1997) es el que mejor permite representar el proceso de evaporación.

Se compararon los datos experimentales de evaporación de la gasolina (Mackay et al, 1975), con los valores calculados por los métodos de pseudocomponentes, basados en el coeficiente de transferencia de masa (Mackay et al, 1975), observándose que estos modelos representan de buena forma la evaporación (coeficientes de ajuste de 0.96 y .99), por lo que se comprobó que cuando es posible tener la caracterización del hidrocarburo estas formulaciones pueden ser usadas.

En el caso de la disolución se encontraron varios modelos basados en la transferencia de masa en función de un coeficiente de disolución característico y el área superficial de transferencia de masa, en cuyo caso se emplearon los valores de coeficientes reportados por Yapa y Shen (1994), los cuales mostraron buenos ajustes con los datos experimentales. Por lo cual se concluye que el modelo de Mackay (1980), es el más apropiado para el cálculo de la disolución.

El proceso de dispersión fue modelado a partir de correlaciones propuestas por tres diferentes autores (Audunso, 1979; Mackay, 1980; Huang, 1984) que tanto cualitativa, como cuantitativamente muestran un mismo comportamiento y sus resultados se encuentran dentro de los rangos reportados (NOAA, 1992), por lo que se concluye que a pesar de no contar con datos experimentales para evaluar los modelos, estos pueden ser empleados para representar adecuadamente la realidad.

En cuanto a los modelos para estimar el cambio de las propiedades del petróleo (viscosidad y densidad), las formulaciones empleadas para calcular el aumento de la viscosidad y la densidad por evaporación y emulsificación

(Reed et al, 1988 y Mackay, 1980) representan de manera apropiada el fenómeno (coeficientes de ajuste de 0.89, 0.83 y 0.63), por lo que se concluye que pueden ser empleados para determinar la variación de la viscosidad y la densidad.

De acuerdo a los resultados del modelo que representa la emulsificación (Reed et al, 1988), el cual depende de una constante que varía de 1 a 10, las condiciones ambientales y el tipo de hidrocarburo, se puede concluir que usando un valor entre 6 y 10 para el coeficiente de emulsificación se pueden obtener buenos resultados (coeficientes de ajuste de 0.59, 0.57 y 0.50).

6.2 Recomendaciones

Un trabajo adicional se debe enfocar a mejorar los resultados de la predicción del comportamiento de los derrames de hidrocarburos, en particular en lo concerniente al uso de los modelos numéricos determinísticos, ya que estos permitirían una simulación ajustada a las condiciones del área donde ocurre el derrame.

Actualmente se cuenta con modelos que consideran mezclas entre modelos empíricos y numéricos, que no permiten predecir con suficiente precisión y realidad los fenómenos físicos y químicos asociados a los derrames de petróleo, por lo que se debe buscar avanzar en investigaciones que permitan reducir el grado de incertidumbre de los resultados.

Es necesario estructurar una base de datos meteorológicos, hidrodinámicos y de caracterización de hidrocarburos con el fin de tratar de modelar con respecto a las condiciones típicas del área y seleccionar algunos estudios de caso.

6.3 Nuevas líneas de investigación

Para futuras investigaciones se recomienda trabajar en las siguientes temáticas:

Modelos que permitan predecir con mayor exactitud los fenómenos advectivos y su interacción con la dispersión turbulenta, en particular la formación de una pluma de gotas de petróleo en la dirección vertical (Reed et al., 1999; ASCE, 1996 y Spaulding, 1988).

En lo que respecta al estudio de las interacciones con las líneas de costa se

requiere de la formulación de modelos que permitan predecir con mayor precisión la advección y la dinámica de escurrimiento de la mancha de petróleo en las cercanías de la playa, Spaulding (1988), Reed et al (1988).

Para entender el escurrimiento, se requiere explicar: (1) el alargamiento de la mancha, con un espesor no homogéneo, (2) la reducción de la tasa de escurrimiento por cambio de la viscosidad, (3) el rompimiento de la mancha en pequeños parches, (4) la dependencia de la razón de escurrimiento con las condiciones de descarga (ASCE, 1996).

Se debe estudiar el fenómeno de disolución asociado a las gotas de petróleo dispersas en ella debido a la difusión turbulenta, ya que este fenómeno podría representar un porcentaje similar al disuelto en forma directa, Cohen et al. (1980).

Anexo 1

Estadísticas de los derrames de petróleo

Al analizar las estadísticas de derrames de petróleo ocurridos a partir de 1970, con base en la información suministrada por ITOPF (2000), es fácil identificar que el número de derrames de petróleo de proporciones significativas (mayores de 7 m^3) ha descendido considerablemente en la última década y en especial en los últimos tres años, sin embargo no es posible relacionar esta observación con estimaciones de los daños causados por los derrames al entorno ambiental, pues dependen de la ubicación del accidente y las condiciones ambientales. En la tabla 1 se observa un resumen de las estadísticas disponibles de los accidentes de derrames de petróleo.

Son pocos los derrames responsables de la mayoría del petróleo introducido en el mar. Por ejemplo en el periodo de 1990 – 1999 se presentaron 346 derrames mayores de 7 m^3 , los que sumados corresponden a $1,153 \text{ m}^3$, de estos solo 10 accidentes suman 346 m^3 .

Los derrames más grandes de petróleo ocurrieron en los 1979 (Atlantic Empres – 302.105 m^3), 1983 (Castillo de Bellever – 265.263 m^3) y 1991 (ABT Summer 273.684 m^3). Los derrames de petróleo accidentales son conocidos debido a los daños que estos ocasionan, como es el caso del accidente del Exxon Valdez (1989) que a pesar de ocupar el puesto 34 en magnitud es uno de los más estudiados. En la tabla 2 se encuentra una lista de los 21 más grandes derrames de petróleo que han ocurrido desde la década de los 70 y en el figura 1 se observa un mapa con la ubicación de estos incidentes.

Muchos de los accidentes son el resultado de la combinación de acciones y circunstancias, que contribuyen en diferente medida a los resultados finales. Un análisis de los derrames de petróleo de diferentes tamaños en función de las causas, concluye que existen dos grandes grupos: los de origen accidental y los de origen operacional. La tabla 3 agrupa los derrames de acuerdo a su causa, incluyendo un conjunto de los casos en los que se desconoce la causa la misma.

De la tabla 3 se concluye que:

- Muchos de los derrames de petróleo provienen de operaciones de carga, descarga y almacenamiento, las cuales normalmente se realizan en puertos o en terminales petroleras.
- La mayoría de los derrames de origen operacional son pequeños, ya que el 92% involucran cantidades menores a 7 m^3 .
- Los derrames de origen accidental generalmente se deben a colisiones o encallado de barcos y su tamaño es de cantidades que exceden las 700 m^3 .

Año	Entre 7 y 700 m³	Mayores de 700 m³
1970	6	29
1971	18	14
1972	49	24
1973	25	32
1974	91	26
1975	97	19
1976	67	25
1977	65	16
1978	54	23
1979	59	34
1980	51	13
1981	49	6
1982	44	3
1983	52	11
1984	25	8
1985	29	8
1986	25	7
1987	27	10
1988	11	10
1989	32	13
1990	50	13
1991	27	8
1992	31	9
1993	30	11
1994	27	7
1995	20	3
1996	20	3
1997	27	10
1998	22	4
1999	19	5

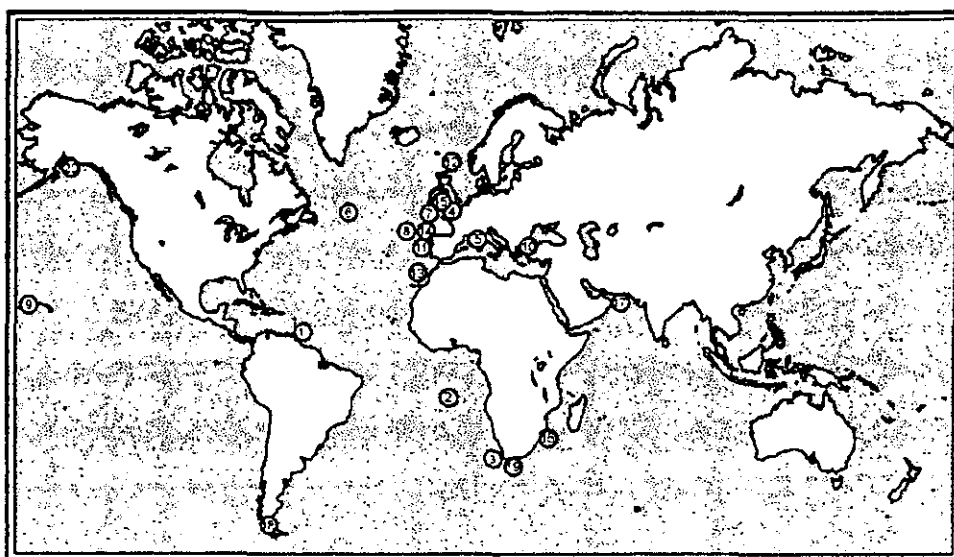
Fuente: ITOPF, 2000

Tabla 1. Frecuencia de derrames de petróleo mayores.

Nombre	Año	Ubicación	Magnitud m ³
Atlantic empress	1979	Tabogo, Este de la India	302.105
ABT Summer	1991	700 millas náuticas en el mar de Angola	273.684
Castillo de Bellver	1983	En el mar cerca de la Bahía de Saldanha, Sur Africa	265.263
Amoco Cadiz	1978	En el mar Británico, frente a Francia	234.737
Haven	1991	En Genoa, Italia	151.579
Odyssey	1988	700 millas nauticas frente a Nueva Escoci, Canada	138.947
Torrey Canyon	1967	Islas Scilly, Reino Unido	125.263
Urquiola	1976	La Coruña, España	105.263
Hawaiian Patriot	1977	300 millas nauticas en el Mar de Honolulu	100.000
Independenta	1979	Bosforo, Turquía	100.000
Jakob Maersk	1975	Oporto, Portugal	92.632
Braer	1993	Islas Shetland, Reino Unido	89.474
Khark 5	1989	120 millas nauticas en el mas Atlantico, frente a las costas de Morocco	84.211
Aegean Sea	1992	La Coruña, España	77.895
Sea Empress	1996	Milford Haven, Reino Unido	75.789
Katia P.	1992	Maputo, Mozambique	75.789
Assimi	1983	55 millas nauticas en el mar frente a Muscat, Oman	55.789
Metula	1974	Estrecho de Magallanes, Chile	52.632
Ixtoc I	1979	Bahía de Campeche, México	47.926
Wafra	1971	En el mar frente a Cape Agulhas, Sur Africa	42.105
Exxon Valdez	1989	Prince Willian Sound, Alaska, Estados Unidos	38.947

Fuentes: ITOPF, 2000, NOAA, 1992 y Oil Spill Intelligence Report, 1997.

Tabla 2. Mayores derrames de petróleo en cuerpos de agua



- | | |
|-----------------------|-----------------|
| 1 Atlantic Empress | 11 Jakob Maersk |
| 2 ABT Summer | 12 Braer |
| 3 Castillo de Bellver | 13 Knaik 5 |
| 4 Amoco Cadiz | 14 Aegean Sea |
| 5 Haven | 15 Sea Empress |
| 6 Odyssey | 16 Kalina P |
| 7 Torrey Canyon | 17 Assimi |
| 8 Urquiola | 18 Metula |
| 9 Hawaiian Patriot | 19 Wafra |
| 10 Independenta | 20 Exxon Valdez |

Figura 1. Localización de los principales derrames de petróleo

CAUSA	ACCIDENTES POR TAMAÑO			TOTAL
	< 7 m ³	7 – 700 m ³	>700 m ³	
OPERACIONALES				
Carga / descarga	2,759	294	17	3,070
Almacenamiento	541	25	0	566
Otras operaciones	1,162	47	0	1,209
Subtotal	4,462	366	17	4,845
ACCIDENTES				
Colisiones	153	236	86	475
Encallado de barcos	219	196	103	518
Falla de equipos	555	73	43	671
Incendios y explosiones	149	16	19	184
Subtotal	1,076	521	251	1,848
OTRAS / DESCONOCIDAS				
Otras / Desconocidas	2,214	162	35	2,411
TOTAL				
Total	7,752	1,049	303	9,104

Fuente: ITOFF, 2000

Tabla 3. Incidentes de derrames por causa, 1974 – 1999

Anexo 2

Esquemas de discretización

En este anexo se presentan los esquemas lineales que se usan en la discretización del término convectivo de la ecuación general (5) introducida en este capítulo 4.

En la formulación de la ecuación discretizada (9), se requiere conocer la densidad ρ y la variable escalar, ϕ en la cara de la celda. Estas variables se calculan en el nodo de la celda, por lo que es necesario interpolar entre celdas para conocer su valor en la cara. Este cálculo de ϕ y ρ en la cara de la celda da lugar a los llamados esquemas de discretización. La determinación de los valores de estas variables en la cara es importante para la precisión y convergencia de la solución numérica.

A continuación, se presentan los esquemas de discretización lineales que se usan en esta Tesis. Estos esquemas se describirán con base al sistema de celdas que se ilustra en la figura 12. Como ejemplo, se obtendrá el valor de ϕ en la cara e de la celda P. La velocidad en la cara e se considerará, sin pérdida de generalidad, positiva ($u_e > 0$).

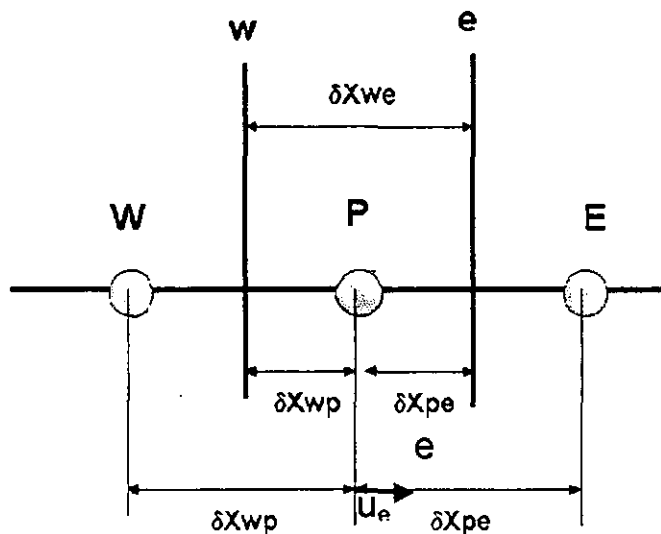


Figura 1. Diagrama esquemático de celdas.

Diferencias desplazadas de primer orden – aguas arriba

Con este esquema se supone que el valor de la variable ϕ en la cara e es igual al del nodo adyacente aguas arriba, es decir, para $u_e > 0$, Patankar (1980):

$$\phi_e = \phi_P \quad (21)$$

Esta alternativa es de implementación sencilla, acotada y altamente estable casi bajo cualquier situación pero tiene los inconvenientes de su precisión, que es de primer orden y de presentar problemas de difusión numérica. Esta falsa difusión es mayor si en el flujo hay un desalineamiento en la dirección del flujo y las líneas de la malla, como por ejemplo en flujos con recirculación.

Diferencias centradas

Este esquema supone una variación lineal de ϕ entre los nodos P y E ; por tanto, el valor en la cara e es:

$$\phi_e = \frac{\phi_E + \phi_P}{2} \quad (22)$$

Este esquema tiene una precisión de segundo orden pero tiene el inconveniente de no estar acotado, por lo que puede presentar inestabilidades numéricas. El límite de estabilidad de este esquema viene dado en función del número de Peclet (ecuación 10), que es un parámetro comparativo entre los procesos advectivo y difusivo.

Para situaciones en que los procesos convectivos dominan sobre los difusivos ($Pe > 2$), por ejemplo flujos con números de Reynolds altos, el esquema presenta oscilaciones numéricas.

Híbrido

Este esquema fue introducido por Spalding (1972) y consiste en combinar los esquemas de diferencias desplazadas y centradas para calcular el valor de la propiedad ϕ en la cara del volumen de control. La selección del esquema se hace en función del número de Peclet de la celda:

- Si $Pe \leq 2$, se usan diferencias centradas.
- Si $Pe > 2$, se usan diferencias desplazadas.

Para flujos con bajo número de Reynolds/Peclet el esquema utilizado es el de diferencias centradas, y por tanto resulta de orden 2; sin embargo, el esquema presenta los problemas asociados al esquema de diferencias desplazadas cuando el flujo está dominado por los procesos de advección ($Pe > 2$).

ANEXO 3

En este anexo se lista el archivo **q1**, que es el archivo donde se define el problema con el lenguaje propio del código PHOENIX.

Archivo de definición q1

```
TALK=f;RUN( 1, 1);VDU=X11-TERM
```

```
GROUP 1. Run title and other preliminaries
```

```
text(Difusión y Convección de una Mancha de Petróleo)
```

```
REAL(DAG,VAG,DPET,VPET,DIFDEN,VOLIN,CONAG,PMOL)
```

```
REAL(FMOL,PREVAP,UWIND,VWIND,TAMB,GV,NSCH,KGAS)
```

```
REAL(PROC,CV,THC,AREA,TSAA,minCON,DENAIR)
```

```
REAL(UCOR,VCOR,HORA,ModEv,KFingas,CFingas)
```

```
REAL(CoefDiso,ExpDiso,Kemul,Cemul,Linc)
```

```
REAL(CD,DENEvp,TimAdd,FlEvP,VOLREF)
```

```
INTEGER(XP,DX,YP,DY)
```

DATOS DE ENTRADA

```
DAG=998.0      DAG      - Densidad del agua, kg/m^3 - RG(1)
VAG=1.00401e-6 VAG      - Viscosidad cinemática del agua, m^2/sg -
              RG(2)
DPET=865.9     DPET      - Densidad del petróleo, kg/m^3 - RG(3)
VPET=1.49e-5   VPET      - Viscosidad cinemática del petróleo, m^2/sg
              - RG(4)
DIFDEN= ((DAG-DPET)/DAG) DIFDEN - Fracción de diferencia de densidades, adim
              - RG(18)
TSAA=26.6      TSAA      - Tensión superficial agua aceite, dyn/cm
              RG(23)
VOLIN=8.0      VOLIN      - Volumen inicial de petróleo derramado, m^3
              - RG(5)
VOLREF=8.0     VOLREF     - Volumen inicial de referencia, m^3 -
              RG(40)
CONAG=0.0      CONAG      - Contenido inicial de agua del petróleo,
              fracción - RG(7)
XP              XP        - Celda de ubicación inicial de la mancha
              en dirección X - RG(16)
```

Anexo 3. Código de programación

XP=10.0
 YP - Celda de ubicación inicial de la mancha en dirección Y - RG(17)
 YP=20.0
 PMOL - Peso molecular del petróleo mol/kg - RG(9)
 PMOL=180.0
 FMOL - Fracción molar del petróleo evaporable - RG(10)
 FMOL=0.25
 PREVAP - Presión de vapor del petróleo atm - RG(11)
 PREVAP=0.3250
 UWIND - Velocidad del viento en la dirección X a 10 m sobre el nivel del mar m/sg - RG(14)
 UWIND=5.1
 VWIND - Velocidad del viento en la dirección Y a 10 m sobre el nivel del mar m/sg - RG(15)
 VWIND=0.0
 UCORR - Velocidad de la corriente de agua en la dirección X m/s - RG(26)
 UCOR=0.006
 VCORR - Velocidad de la corriente de agua en la dirección Y m/s - RG(27)
 VCOR=0.0
 DENAIR - Densidad del aire, kg/m³ - RG(25)
 DENAIR=1.0
 TAMB - Temperatura k - RG(13)
 TAMB=290.0
 GV - Aceleración de la gravedad m/sg² - RG(6)
 GV=9.8
 NSCH - Numero de schmidt - RG(8)
 NSCH=2.7
 KGAS - Constante universal de gases (atm-m³/molK) - RG(12)
 KGAS=8.21e-5
 PROC - ¿Que procesos de pérdida de masa considera incluir? - RG(19)
 1 = ningún proceso
 2 = solo evaporación
 3 = solo disolución
 4 = evaporación y disolución
 PROC=4.0
 ModEv -¿Que modelo de evaporación utilizar? - RG(29)
 1 = Mackay and Matsugu (1975)
 2 = Findikakis et al. (1993)
 3 = Fingas (1996)
 ModEv=3.0
 CONSTANTES DE LOS MODELOS DE PROCESOS
 CoefDiso=0.884
 Exponente de disolución - RG(33)
 ExpDiso=2.38
 Constante de evaporación de Fingas - RG(30)

Anexo 3. Código de programación

KFingas=2.52 Coeficiente de evaporación de Fingas - RG(31)
CFingas=0.037 Masa evaporada al inicio, porcentaje - RG(39)
FIEvp=0.0
CV - ¿Que correcciones de viscosidad considerar?
 - RG(20)
 1 = ninguna
 2 = por evaporación
 3 = por emulsificación (no aplica para gasolina,
 kerosen diesel ligero)
 4 = por evaporación y emulsificación
CV=4.0
CONSTANTES DE LOS MODELOS DE CORRECCION DE LA
VISCOSIDAD
THC - ¿Que tipo de hidrocarburo considerar? - RG(21)
 1 = hidrocarburos ligeros (p.e.: gasolina o diesel)
 10 = hidrocarburos pesados (p.e.: bases lubricantes)
THC=4.0
Constante de emulsificación - RG(34)
Kemul=2e-6 Coeficiente de emulsificación - RG(35)
Cemul=0.7
CD - ¿Que correcciones de densidad considerar? -
RG(36)
 1 = ninguna
 2 = por emulsificación (no aplica para gasolina,
 kerosene, diesel ligero)
CD=2.0
AREA - ¿Que método de calculo de Área emplear? -
RG(22)
 1 = Ecuaciones de Fay
 2 = Sumatoria de Áreas
AREA=2.0
HORA - ¿Quiere simular incluyendo la primera hora?
 - RG(28)
 1 = Incluir primera hora
 2 = Tiempos posteriores a la primera hora
HORA=2.0
TimAdd - Tiempo adicional para restall en s -
RG(38)
TimAdd=0.0
minCON - Mínima concentración del derrame kg/m² -
RG(24)
minCON=0.0001
Linc - Lado inicial de la mancha - RG()
Considerando que la forma inicial de la mancha es
cuadrada
Linc=106.9

GROUP 2. Transience; time-step specification
STEADY=F

GENERACION DE ARCHIVOS DE DATOS

+ Numero de LSTEP para el primer archivo
 IDISPA=2
 + Nombre de los archivos
 CSG1=C

LSTEP=27.0
 TLAST=8100.0
 GRDPWR(T, LSTEP, TLAST, 1.0)

GROUP 3. X-direction grid specification
 CARTES=T

Uso de regiones
 nregx=3
 iregx=1;GRDPWR(X, 6.0, 100.0, -2.0)
 iregx=2;GRDPWR(X, 45.0, 3000.0, 1.0)
 iregx=3;GRDPWR(X, 6.0, 100.0, 2.0)

XULAST=700.0
 NX=84
 GRDPWR(X, NX, XULAST, 1.0)

DX=(Linc/(XULAST/NX))

GROUP 4. Y-direction grid specification

Uso de regiones
 nregy=3
 iregy=1;GRDPWR(Y, 4.0, 200.0, -1.0)
 iregy=2;GRDPWR(Y, 15.0, 1100.0, 1.0)
 iregy=3;GRDPWR(Y, 4.0, 200.0, 1.0)

YVLAST=400.0
 NY=48
 GRDPWR(Y, NY, YVLAST, 1.0)

DY=(Linc/(YVLAST/NY))

GROUP 5. Z-direction grid specification

GROUP 6. Body-fitted coordinates or grid distortion

GROUP 7. Variables stored, solved & named
 STORE(C11, C12, C13, C14, C15, C16, C17, C18, C19, C20)
 STORE(C21, C22, C23, C24, C25, C26, C27, C28, C29, C30, LAMPR)
 STORE(C31, C32, C33, C34, C35, C36, C37, C38, C39, C40)
 SOLVE(C1, C2, C3, C4, U1, V1, P1)
 SOLUTN(P1, Y, Y, Y, N, N, N)

Calculo del coeficiente de difusividad según

Findikakis (1995)

PRNDTL(C3)=-5.8625
 PRNDTL(C4)=-GRND

GROUP 8. Terms (in differential equations) & devices

GROUP 9. Properties of the medium (or media)
 RH01=DAG
 ENUL=VAG

Las propiedades del medio son determinadas junto
 con los datos de entrada

GROUP 10. Inter-phase-transfer processes and properties

GROUP 11. Initialization of variable or porosity fields

FIINIT(U1)=UWIND
 FIINIT(V1)=VWIND

PATCH(UBMAN, INIVAL, XP, (XP+DX), YP, (YP+DY), 1.0, 1.0, 1.0,1.0)
 INIT(UBMAN, C1, 0.0, ((VOLIN*DPET)/(Linc*Linc)))
 INIT(UBMAN, C2, 0.0, ((VOLIN*DPET)/(Linc*Linc)))
 INIT(UBMAN, C3, 0.0, ((VOLIN*DPET)/(Linc*Linc)))
 INIT(UBMAN, C4, 0.0, ((VOLIN*DPET)/(Linc*Linc)))

PATCH(VALINIC, INIVAL, 1, NX, 1, NY, 1.0, 1.0, 1.0,1.0)
 INIT(VALINIC, P1, 0.0, 0.0)
 INIT(VALINIC, U1, 0.0, 0.001*2.7183**(1.03+0.14*UWIND)+UCOR)
 INIT(VALINIC, V1, 0.0, 0.0)

restrt(all)

GROUP 12. Patchwise adjustment of terms (in differential equatio

GROUP 13. Boundary conditions and special sources

EFECTO DEL VIENTO SOBRE LA SUPERFICIE (por velocidad)
 PATCH(WIND, HWALL,1,NX,1,NY,1,1,1,TLAST)
 velocidad programada en GRND1
 COVAL(WIND,U1,1.0,GRND1)
 COVAL(WIND,V1,1.0,0.0)

EFECTO DEL VIENTO SOBRE LA SUPERFICIE (por cortante)
 PATCH(WIND, HIGH,1,NX,1,NY,NZ,NZ,1,TLAST)
 el efecto del esfuerzo cortante programado en GRND
 COVAL(WIND,U1, FIXFLU,GRND)
 COVAL(WIND,V1, FIXFLU,0.0)

ENTRADAS Y SALIDA

Anexo 3. Código de programación

```
ENTRADA DE CORRIENTES DE AGUA
INLET(WIN, WEST, 1, 1, 1, NY, 1, 1, 1, TLAST)
VALUE(WIN, P1, UCOR*RHO1)
VALUE(WIN, U1, UCOR)
VALUE(WIN, V1, VCOR)
```

```
SALIDA DE CORRIENTES DE AGUA
OUTLET(WOUT, EAST, NX, NX, 1, NY, 1, 1, 1, TLAST)
VALUE(WOUT, P1, 0.0)
VALUE(WOUT, U1, 0.0)
VALUE(WOUT, V1, 0.0)
```

```
FUENTE CONTINUA DE PETROLEO
PATCH(FUENTE, VOLUME, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1)
COVAL(FUENTE, C3, FIXFLU, 1)
GROUP 14. Downstream pressure for PARAB=.TRUE.
```

```
GROUP 15. Termination of sweeps
```

```
LSWEEP=30.0
```

```
TSTSWP=1.0
```

```
GROUP 16. Termination of iterations
```

```
GROUP 17. Under-relaxation devices
```

```
RELAX(P1 , LINRLX, 1.0)
RELAX(C1 , LINRLX, 0.7)
RELAX(C2 , LINRLX, 0.7)
RELAX(C3 , LINRLX, 0.7)
RELAX(C4 , LINRLX, 0.7)
RELAX(U1 , FALSDT, 100.0)
RELAX(V1 , FALSDT, 100.0)
```

```
GROUP 18. Limits on variables or increments to them
```

```
GROUP 19. Data communicated by satellite to GROUND
```

```
RG(1)=DAG; RG(2)=VAG; RG(3)=DPET; RG(4)=VPET; RG(18)=DIFDEN
RG(5)=VOLIN; RG(7)=CONAG; RG(16)=XP; RG(17)=YP; RG(9)=PMOL
RG(10)=FMOL; RG(11)=PREVAP; RG(14)=UWIND; RG(15)=VWIND
RG(13)=TAMB; RG(6)=GV; RG(8)=NSCH; RG(12)=KGAS; RG(19)=PROC
RG(20)=CV; RG(21)=THC; RG(22)=AREA; RG(23)=TSAA; RG(24)=minCON
RG(25)=DENAIR; RG(26)=UCOR; RG(27)=VCOR; RG(28)=HORA; RG(29)=ModEv
RG(30)=KFingas; RG(31)=CFingas; RG(32)=CoefDiso; RG(33)=ExpDiso
RG(34)=Kemul; RG(35)=Cemul; RG(36)=CD; RG(37)=DENEvp; RG(38)=TimAdd
RG(39)=FIEvp; RG(40)=VOLREF
```

```
GROUP 20. Preliminary print-out
```

```
GROUP 21. Print-out of variables
```

```
GROUP 22. Spot-value print-out
```

```
IXMON=5.0
```

```
IYMON=5.0
```

```
GROUP 23. Field print-out and plot control
```

```
GROUP 24. Dumps for restarts
```

```
STOP
```

ANEXO 4

Datos experimentales

1. Pruebas para medir el área de derrames - 1982 (Lerh et al 1984)

t (min)	Area Black m2	Esp Black m	Area Sheen m2	Esp Sheen m
25	11,428	7.00E-04	50,000	1.60E-04
30	10,714	7.47E-04	64,285	1.24E-04
40	14,000	5.71E-04	85,714	9.33E-05
60	15,714	5.09E-04	128,571	8.22E-05
80	25,714	3.11E-04	200,000	4.00E-05
100	28,429	3.03E-04	250,000	3.20E-05
280	73,571	1.09E-04	742,857	1.08E-05
295	55,714	1.44E-04	828,571	9.86E-06

2. Primer día - Junio de 1994 (tomado de la figura 5, Dailing et al. 1999)

Dos derrames de características iguales: Tango y Charlie

Tipo de crudo Sture Blend

Volumen 20 m³

Velocidad del viento 7 a 10 m/s

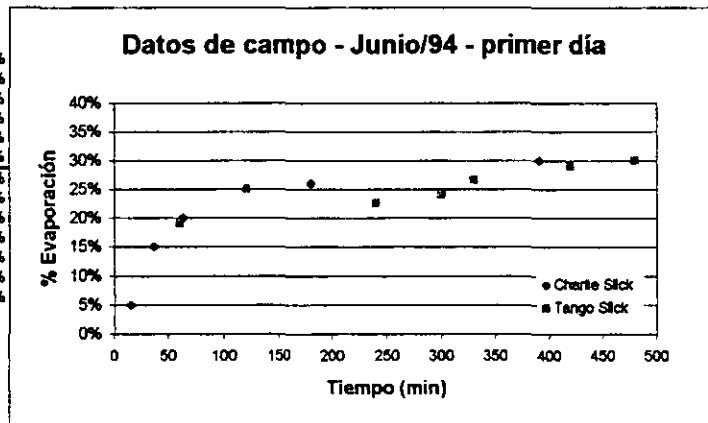
Densidad 840 kg/m³

Temperatura 283 °K

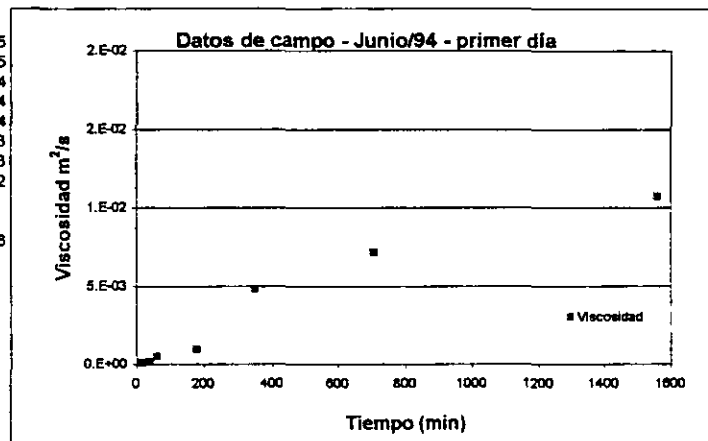
Inferida a través de otros crudos de la zona y comparación de viscosidades

Derrame Charlie	
Tiempo (min)	% Evaporación
15	5%
38	15%
83	20%
180	28%
390	30%
780	34%

Derrame Tango	
Tiempo (min)	% Evaporación
60	19%
120	25%
240	23%
300	24%
330	27%
420	29%
480	30%



Tiempo (min)	Viscosidad (m ² /s)
0	4.78E-05
15	9.52E-05
38	1.43E-04
60	4.78E-04
180	9.52E-04
348	4.78E-03
708	7.14E-03
1580	1.07E-02
0	inicial
0	7.14E-08



3. Primer día de pruebas - Agosto de 1995 (tomado de la figura 6, Dailing, 1999)

Tres derrames iguales

Tipo de crudo Troll Blend

Volumen 15 m³

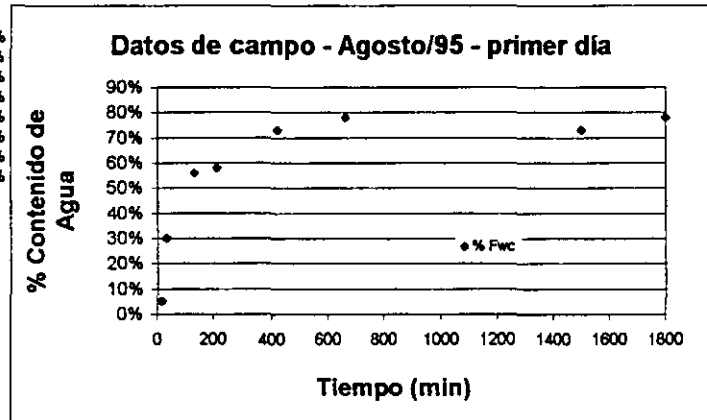
Velocidad del viento 6 a 8 m/s

Densidad 893 kg/m³

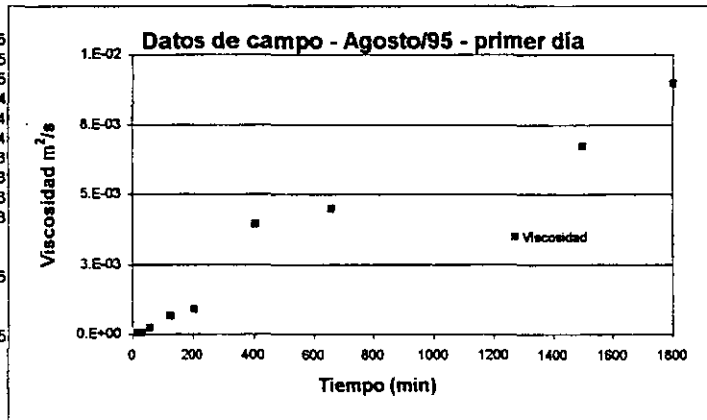
Temperatura 288 °K

Tomadas de la caracterización del artículo

Tiempo (min)	% Contenido de agua
15	5%
30	30%
132	56%
210	58%
420	73%
680	78%
1500	73%
1800	78%



Tiempo (min)	Viscosidad (m ² /s)
0	4.48E-05
15	4.82E-05
30	4.82E-05
80	2.24E-04
126	6.72E-04
204	8.96E-04
408	3.92E-03
680	4.48E-03
1500	8.72E-03
1800	8.96E-03
inicio exp	4.48E-05
inicio lab	3.35848E-05



4. Segundo día de pruebas - Agosto de 1995 (tomado de la figura 7, Dailing et al. 1999)

Tres derrames iguales

Tipo de crudo Troll Blend

Volumen 25 m³

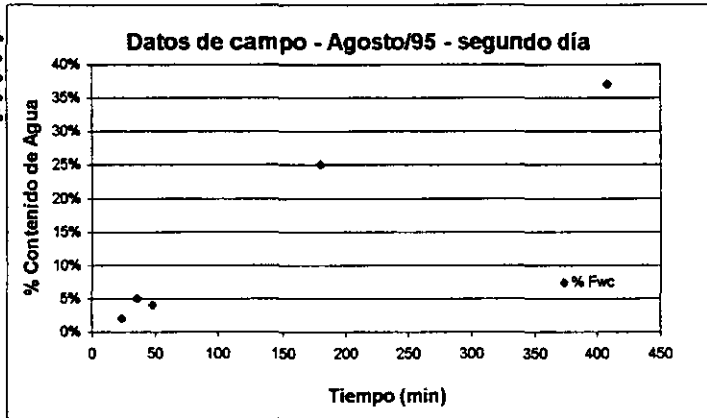
Velocidad del viento 2 a 6 m/s

Densidad 893 kg/m³

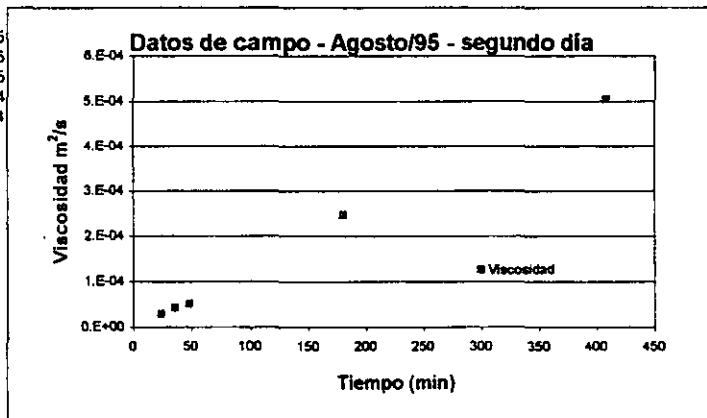
Temperatura 288 °K

Tomadas de la caracterización del artículo

Tiempo (min)	% Contenido de agua
24	2%
36	5%
48	4%
180	25%
408	37%



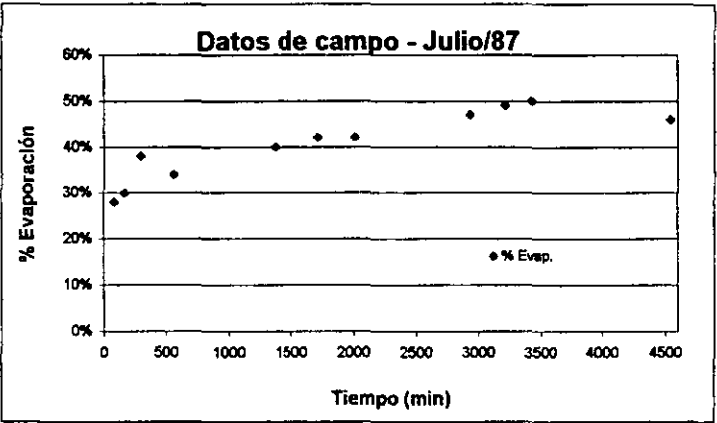
Tiempo (min)	Viscosidad (m ² /s)
24	2.80E-05
36	4.26E-05
48	5.04E-05
180	2.46E-04
408	5.04E-04



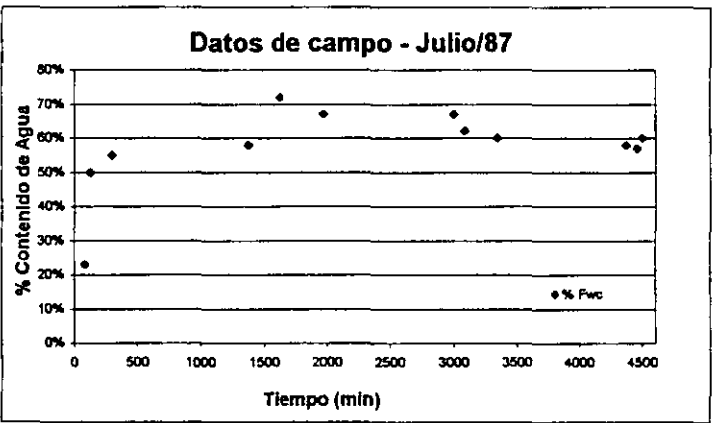
5. Pruebas mar del Norte - Julio 17 de 1987 (tomados fig. 1, Li Zhi-wei et al. 1988)

Un derrame			
Tipo de crudo	Forties		
Masa	20 Toneladas		
Volumen	24.31 m ³	No se cita en el artículo	
Velocidad del viento	ND m/s	No se cita en el artículo	
Densidad	822.7 kg/m ³	Tomadas de la caracterización del artículo	
Temperatura	ND °K	No se cita en el artículo	

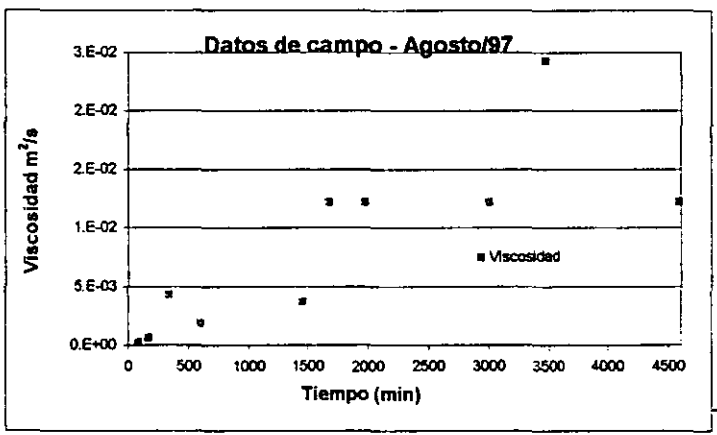
Tiempo (min)	% Evaporación
86	28%
171	30%
557	34%
300	38%
1371	40%
1714	42%
2014	42%
2931	47%
3214	49%
3429	50%
4543	48%



Tiempo (min)	% Contenido Agua
86	23%
129	50%
300	55%
1371	58%
1629	72%
1971	67%
3000	67%
3086	62%
3343	60%
4371	58%
4457	57%
4500	60%



Tiempo (min)	Viscosidad m ² /s
0	1.82E-04
86	2.43E-04
171	6.08E-04
600	1.82E-03
1457	3.65E-03
343	4.25E-03
1871	1.22E-02
4586	1.22E-02
1971	1.22E-02
3000	1.22E-02
3471	2.43E-02
4586	1.22E-02



ANEXO 5

Datos de modelado

1. Datos de Modelado de Procesos: Experimento FORTIES - Julio 17 de 1987

Datos del Derrame			
Volumen Inicial	25 m ³		
Propiedades del Petróleo			
Densidad	840 kg/m ³		
API	35	°C	°K
Viscosidad cinemática	1.82E-04 m ² /s	15	288
Viscosidad Dinámica	1.53E-01 pascal/s	0.009 pascal/s	
Presión de Vapor Aceite	0.3811 atm	381,112 dyn/cm ²	
To	316.4	1,000,000 dyn/cm ²	
Presión de Vapor en Aire	1 atm		
Peso Molecular	180 gr/mol		
Volumen Molar	214 m ³ /mol		
Fracción Molar	1		
Tensión Interfacial Aire - Aceite	N/m		
Tensión Interfacial Agua - Aceite	0.0268 N/m	26.8 dyn/cm	
Contenido inicial de agua	0 fracción		
Máximo contenido de agua	0.7 fracción		
Propiedades del Agua			
Densidad	998 kg/m ³		
Viscosidad Cinemática	1.00E-06 m ² /s	1.002 centipoises	
Viscosidad Dinámica	1.00E-03 pascal/s	dyn-s/cm-100	
Tensión Interfacial Agua - Aire	744.3 N/m - 32"		
Propiedades del Aire			
Densidad	1 kg/m ³		
Viscosidad Cinemática	1 m ² /s	1.002 centipoises	
Viscosidad Dinámica	1 pascal/s	dyn-s/cm-100	
Condiciones Ambientales			
Velocidad del Viento	36,000 m/hr	1,000 cm/s	10 m/s
Temperatura	290 K		
Constante de Gases	8.21E-05 atm-m ³ /mol-K		
Tasa de Reducción Espesor	1		
Aceleración de la Gravedad	9.8066 m/s ²		
Diferencia de tensiones superficiales	2.50E-02 N/m		
Diferencia de densidades Agua - Aceite	16%		
Periodo ola de rompimiento	7 s		
Altura de ola	4 m		
Coefficientes de Ecurrimiento			
Regimen Inercial	1.14		
Regimen Viscoso	1.45		
Regimen Tensión Superficial	2.30		
Área Máxima Fay (1971)	1,118,034 m ²		
Área Máxima Blokker (1964)	6,410,256 m ²		
Coefficiente de Blokker	0.216 m ³ /kg-s		
Constante de Blokker	3		
Constante de Maykay (1980)	150 1/s		
Constantes de Evaporación			
Coefficiente de Kb, Reed (1988)	0.029		
Coefficiente de Km, Yapa (1994)	0.025		
Constante, Yapa (1994)	19.9		
Coefficiente de Drivas (1982)	0.0292		
Número de Schmidt	2.7		
nt/A, número de moles por area	5		
Coefficiente de Fidikakis (1993)	1.00E-12 1/cc		
Constante etcentre (2001)	4		
Coefficiente etcentre (2001)	0.1		
Constantes de Dispersión			
Coefficiente de Audunson (1979)	0.4		

Coefficiente numer., Makay (1980)	0.11		
Coefficiente denorm., Makay (1980)	50.0		
Co de Delvigne et al (1998)	1500	1500 vis>100cp -	1500*100/vis, vis<100cp
Scov de Delvigne et al. (1998)	0.1		
fwc de Delvine et al. (1988)	0.023	1/s	
Dd de Delvigne et al. (1988)	5.32E+02		
No. De Huang (1984)	0.125		
Constantes de Disolución			
KCo, Lu et al (1973)	0.884	Fuel Oil No. 2	Crude Oil
alfa, Lu et al. (1973)	2.38	0.0184 0.423	0.884 gr/m ² hr 2.38 dia ⁻¹
Constantes de Emulsificación			
Ka para Fwc	1.60E-06	Mackay (1992)	Cormack (1983)
C1 para Fwc	0.7	2.00E-06 0.7	4.50E-06 1.15
Constantes de Corrección Viscosidad			
Coefficiente num. Emulsificación Hossain et al. (1980)	2.50		
Coefficiente den. Emulsificación Hossain et al. (1980)	0.65		
Coefficiente de evaporación Makay et al (1982)	6.00	Petróleo ligero	Petróleo pesado
Coefficiente de temperatura Reed et al. (1988)	8770	1.00	10.00
Constante de temperatura Reed et. Al (1988)	29.4		

2. Datos de Modelado de Procesos: Experimento STURE BLEND Junio de 1984

Datos del Derrame			
Volumen Inicial	20	m ³	
Propiedades del Petróleo			
Densidad	840	kg/m ³	
API	38		
Viscosidad cinemática	4.76E-05	m ² /s	°C 10 °K 283
Viscosidad Dinámica	4.00E-02	pascal/s	0.009 pascal/s
Presion de Vapor Aceite	0.5192	atm	519,221 dyn/cm ²
To	307.9		
Presion de Vapor en Aire	1	atm	1,000,000 dyn/cm ²
Peso Molecular	180	gr/mol	
Volumen Molar	214	m ³ /mol	
Fraccion Molar	1		
Tensión Interfacial Aire - Aceite		N/m	
Tensión Interfacial Agua - Aceite	0.023	N/m	23 dyn/cm
Contenido inicial de agua	0	fracción	
Máximo contenido de agua	0.7	fracción	
Propiedades del Agua			
Densidad	998	kg/m ³	
Viscosidad Cinemática	1.00E-06	m ² /s	1.002 centipoises
Viscosidad Dinámica	1.00E-03	pascal/sg	dyn-s/cm-100
Tensión Interfacial Agua - Aire	744.3	N/m - 32°F	
Propiedades del Aire			
Densidad	1	kg/m ³	
Viscosidad Cinemática	1	m ² /s	1.002 centipoises
Viscosidad Dinámica	1	pascal/s	dyn-s/cm-100
Condiciones Ambientales			
Velocidad del Viento	36,000	m/hr	1,000 cm/s
Temperatura	290	K	10 m/s
Constante de Gases	8.21E-05	atm-m ³ /mol-K	
Tasa de Reduccion Espesor	1		
Aceleración de la Gravedad	9.8066	m/s ²	
Diferencia de tensiones superficiales	2.50E-02	N/m	
Diferencia de densidades Agua - Aceite	16%		
Periodo ola de rompimiento	7	s	
Aitura de ola	4	m	
Coefficientes de Esguerrimiento			
Regimen Inercial	1.14		

Regimen Viscoso	1.45		
Regimen Tensión Superficial	2.30		
Área Máxima Fay (1971)	945,742 m ²		
Área Máxima Blokker (1964)	5,128,205 m ²		
Coefficiente de Blokker	0.216 m ³ /kg-s		
Constante de Blokker	3		
Constante de Maykay (1980)	150 1/s		
Constantes de Evaporación			
Coefficiente de Kb, Reed (1988)	0.029		
Coefficiente de Km, Yapa (1994)	0.025		
Constante, Yapa (1994)	18.1		
Coefficiente de Drivas (1982)	0.0292		
Número de Schmidt	2.7		
nt/A, número de moles por area	5		
Coefficiente de Fidikaldis (1993)	1.00E-12 1/cc		
Constante etcentre (2001)	3.4		
Coefficiente etcentre (2001)	0.05		
Constantes de Dispersión			
Coefficiente de Audunson (1979)	0.4		
Coefficiente numer., Makay (1980)	0.11		
Coefficiente denom., Makay (1980)	50.0		
Co de Delvigne et al (1998)	1500 1500 vis>100cp - 1500*100/vis, vis<100cp		
Scov de Delvigne et al. (1998)	0.1		
fwc de Delvine et al. (1988)	0.000 1/s		
Dd de Delvigne et al. (1988)	5.32E+02		
No. De Huang (1984)	0.125		
Constantes de Disolución			
KCo, Lu et al (1973)	0.884	Fuel Oil No. 2	Crude Oil
alfa, Lu et al. (1973)	2.38	0.0184	0.884 gr/m ² hr
		0.423	2.38 dia ⁻¹
Constantes de Emulsificación			
Ka para Fwc	4.50E-06	Mackay (1992)	Cormack (1983)
C1 para Fwc	1.15	2.00E-06	4.50E-06
		0.7	1.15
Constantes de Corrección Viscosidad			
Coefficiente num. Emulsificación Hossain et al. (1980)	2.50		
Coefficiente den. Emulsificación Hossain et al. (1980)	0.65		
Coefficiente de evaporación Makay et al (1982)	10.00	Petróleo ligero	Petróleo pesado
Coefficiente de temperatura Reed et al. (1988)	8770	1.00	10.00
Constante de temperatura Reed et. Al (1988)	29.4		

3. Datos de Modelado de Procesos: Experimento TROLL Agosto de 1995 (día 1)

Datos del Derrame			
Volumen Inicial	15 m ³		
Propiedades del Petróleo			
Densidad	893 kg/m ³		
API	28		
Viscosidad cinemática	4.48E-05 m ² /s		
Viscosidad Dinámica	4.00E-02 pascal/s		
Presión de Vapor Aceite	0.2587 atm		
To	327.0		
Presión de Vapor en Aire	1 atm		
Peso Molecular	180 gr/mol		
Volumen Molar	202 m ³ /mol		
Fracción Molar	1		
Tensión Interfacial Aire - Aceite	N/m		
Tensión Interfacial Agua - Aceite	0.028 N/m		
Contenido inicial de agua	0 fracción		
Máximo contenido de agua	0.7 fracción		
Propiedades del Agua			
Densidad	998 kg/m ³		
Viscosidad Cinemática	1.00E-06 m ² /s		
			1.002 centipoises

Viscosidad Dinamica	1.00E-03 pascal/s	dyn-s/cm-100	
Tensión Interfacial Agua - Aire	744.3 N/m - 32°F		
Propiedades del Aire			
Densidad	1 kg/m ³		
Viscosidad Cinematica	1 m ² /s	1.002 centipoises	
Viscosidad Dinamica	1 pascal/s	dyn-s/cm-100	
Condiciones Ambientales			
Velocidad del Viento	32,400 m/hr	900 cm/s	9 m/s
Temperatura	290 K		
Constante de Gases	8.21E-05 atm-m ³ /mol-K		
Tasa de Reduccion Espesor	1		
Aceleración de la Gravedad	9.8066 m/sg ²		
Diferencia de tensiones superficiales	2.50E-02 N/m		
Diferencia de densidades Agua - Aceite	11%		
Periodo ola de rompimiento	7 s		
Altura de ola	4 m		
Coefficientes de Escurrimiento			
Regimen Inercial	1.14		
Regimen Viscoso	1.45		
Regimen Tensión Superficial	2.30		
Área Máxima Fay (1971)	762,199 m ²		
Área Máxima Blokker (1964)	3,846,154 m ²		
Coefficiente de Blokker	0.216 m ³ /kg-s		
Constante de Blokker	3		
Constante de Maykay (1980)	150 1/s		
Constantes de Evaporación			
Coefficiente de Kb, Reed (1988)	0.029		
Coefficiente de Km, Yapa (1994)	0.025		
Constante, Yapa (1994)	25.7		
Coefficiente de Drivas (1982)	0.0292		
Número de Schmidt	2.7		
n/A, número de moles por area	5		
Coefficiente de Fidikakis (1993)	1.00E-12 1/cc		
Constante etoentre (2001)	2.3		
Coefficiente etoentre (2001)	0.034		
Constantes de Dispersión			
Coefficiente de Audunson (1979)	0.4		
Coefficiente numer., Makay (1980)	0.11		
Coefficiente denom., Makay (1980)	50.0		
Co de Delvigne et al (1996)	1500 1500 vis>100cp - 1500*100/vis, vis<100cp		
Scov de Delvigne et al. (1998)	0.1		
fwc de Delvigne et al. (1988)	0.000 1/s		
Dd de Delvigne et al. (1988)	5.32E+02		
No. De Huang (1984)	0.125		

4. Datos de Modelado de Procesos: Experimento TROLL Agosto de 1995 (día 2)

Datos del Derrame			
Volumen Inicial	25 m ³		
Propiedades del Petroleo			
Densidad	893 kg/m ³		
API	28	*C	*K
Viscosidad cinematica	4.48E-05 m ² /s	10	283
Viscosidad Dinamica	4.00E-02 pascal/s	0.009 pascal/s	
Presion de Vapor Aceite	0.2587 atm	258,734 dyn/cm ²	
To	327.0	1,000,000 dyn/cm ²	
Presion de Vapor en Aire	1 atm		
Peso Molecular	180 gr/mol		
Volumen Molar	202 m ³ /mol		
Fraccion Molar	1		
Tensión Interfacial Aire - Aceite	N/m		
Tensión Interfacial Agua - Aceite	0.028 N/m	28 dyn/cm	
Contenido inicial de agua	0 fracción		
Máximo contenido de agua	0.7 fracción		
Propiedades del Agua			
Densidad	998 kg/m ³		

Viscosidad Cinematica	1.00E-06 m ² /s	1.002 centipoises	
Viscosidad Dinamica	1.00E-03 pascal/s	dyn-s/cm-100	
Tensión Interfacial Agua - Aire	744.3 N/m - 32°F		
Propiedades del Aire			
Densidad	1 kg/m ³		
Viscosidad Cinematica	1 m ² /sg	1.002 centipoises	
Viscosidad Dinamica	1 pascal/s	dyn-s/cm-100	
Condiciones Ambientales			
Velocidad del Viento	21,600 m/hr	600 cm/s	6 m/sg
Temperatura	290 K		
Constante de Gases	8.21E-05 atm-m ³ /mol-K		
Tasa de Reduccion Espesor	1		
Aceleración de la Gravedad	9.8066 m/s ²		
Diferencia de tensiones superficiales	2.50E-02 N/m		
Diferencia de densidades Agua - Aceite	11%		
Periodo ola de rompimiento	7 s		
Altura de ola	4 m		
Coefficientes de Escurrimiento			
Regimen inercial	1.14		
Regimen Viscoso	1.45		
Regimen Tensión Superficial	2.30		
Área Máxima Fay (1971)	1,118,034 m ²		
Área Máxima Blokker (1964)	6,410,256 m ²		
Coefficiente de Blokker	0.216 m ³ /kg-s		
Constante de Blokker	3		
Constante de Maykay (1980)	150 1/s		
Constantes de Evaporación			
Coefficiente de Kb, Reed (1988)	0.029		
Coefficiente de Km, Yapa (1994)	0.025		
Constante, Yapa (1994)	25.7		
Coefficiente de Drivas (1982)	0.0292		
Número de Schmidt	2.7		
nt/A, número de moles por area	5		
Coefficiente de Fidikakis (1993)	1.00E-12 1/cc		
Constante etcentre (2001)	2.3		
Coefficiente etcentre (2001)	0.034		
Constantes de Dispersión			
Coefficiente de Audunson (1979)	0.4		
Coefficiente numer., Makay (1980)	0.11		
Coefficiente denom., Makay (1980)	50.0		
Co de Delvigne et al (1998)	1500 1500 vis>100cp - 1500*100/vis, vis<100cp		
Scov de Delvigne et al. (1998)	0.1		
fwc de Delvine et al. (1988)	0.005 1/s		
Dd de Delvigne et al. (1988)	5.32E+02		
No. De Huang (1984)	0.125		
Constantes de Disolución			
KCo, Lu et al (1973)	0.0184	Fuel Oil No. 2	Crude Oil
alfa, Lu et al (1973)	0.423	0.0184	0.884 gr/m ² hr
		0.423	2.38 dia ⁻¹
Constantes de Emulsificación			
Ka para Fwc	4.50E-06	Mackay (1992)	Cormack (1983)
C1 para Fwc	1.15	2.00E-06	4.50E-06
		0.7	1.15
Constantes de Corrección Viscosidad			
Coefficiente num. Emulsificación Hossain et al. (1980)	2.50		
Coefficiente den. Emulsificación Hossain et al. (1980)	0.65		
Coefficiente de evaporación Makay et al (1982)	10.00	Petróleo ligero	Petróleo pesado
Coefficiente de temperatura Reed et al. (1988)	8770	1.00	10.00
Constante de temperatura Reed et. Al (1988)	29.4		

5. Validación de los modelos de evaporación: Experimento de Mackay et al (1975)

Datos del Derrame			
Volumen Inicial	0.015 m ³		
Propiedades del Petroleo			
Densidad	850 kg/m ³		
API	34	°C	°K
Viscosidad cinematica	8.23E-07 m ² /s	15	288
Viscosidad Dinamica	7.00E-04 pascal/s	0.009 pascal/s	
Presion de Vapor Aceite	0.3343 atm	334,333 dyn/cm ²	
To	317.8		
Presion de Vapor en Aire	1 atm	1,000,000 dyn/cm ²	
Peso Molecular	130 gr/mol		
Volumen Molar	153 m ³ /mol		
Fraccion Molar	1		
Tensión Interfacial Aire - Aceite	N/m		
Tensión Interfacial Agua - Aceite	0.0268 N/m	26.8 dyn/cm	
Contenido inicial de agua	0 fracción		
Máximo contenido de agua	0.7 fracción		
Propiedades del Agua			
Densidad	998 kg/m ³		
Viscosidad Cinematica	1.00E-06 m ² /s	1.002 centipoises	
Viscosidad Dinamica	1.00E-03 pascal/s	dyn-s/cm-100	
Tensión Interfacial Agua - Aire	744.3 N/m - 32°F		
Propiedades del Aire			
Densidad	1 kg/m ³		
Viscosidad Cinematica	1 m ² /s	1.002 centipoises	
Viscosidad Dinamica	1 pascal/s	dyn-s/cm-100	
Condiciones Ambientales			
Velocidad del Viento	24,120 m/hr	670 cm/s	6.7 m/s
Temperatura	288 K		
Constante de Gases	8.21E-05 atm-m ³ /mol-K		
Tasa de Reduccion Espesor	1		
Aceleración de la Gravedad	9.8066 m/s ²		
Diferencia de tensiones superficiales	2.50E-02 N/m		
Diferencia de densidades Agua - Aceite	15%		
Periodo ola de rompimiento	7 s		
Altura de ola	4 m		
Coefficientes de Fay			
Regimen Inercial	1.14		
Regimen Viscoso	1.45		
Regimen Tensión Superficial	2.30		
Área Máxima Fay (1971)	4,286 m ²		
Área Máxima Blokker (1964)	3,846 m ²		
Coefficiente de Blokker	0.216 m ³ /kg-s		
Constante de Blokker	3		
Constante de Maykay (1980)	150 1/s		
Constantes de Evaporación			
Coefficiente de Kb, Reed (1988)	0.029		
Coefficiente de Km, Yapa (1994)	0.025		
Constante, Yapa (1994)	20.3		
Coefficiente de Drivas (1982)	0.0292		
Número de Schmidt	2.7		
nt/A, número de moles por area	5		
Coefficiente de Fidikakis (1993)	1.00E-12 1/cc		
Constante etcentre (2001)	13		
Coefficiente etcentre (2001)	0.21		
Constantes de Dispersión			
Coefficiente de Audunson (1979)	0.4		
Coefficiente numer., Makay (1980)	0.11		
Coefficiente denom., Makay (1980)	50.0		
Co de Delvigne et al (1998)	1500 1500 vis>100 - 1500*100/vis, vis<100		
Soov de Delvigne et al. (1998)	0.5		
fwc de Delvine et al. (1988)	0.000 1/s		
Dd de Delvigne et al. (1988)	5.32E+02		
No. De Huang (1984)	0.125		

ANEXO 6

Ajuste del Modelo Propuesto - MP

1. Área y espesor

1.1 Datos de Área Oscura - 1982 (Lerh et al 1984)

MODELO PROPUESTO

N	t(min)	Área Oscura m2	Área Osc. MP m2	So	Sp	abs(P'i)	abs(Ói)	P'i+Ói	PI
1	25	11,428	11,428	314,441,556	592,059,728	17,733	17,733	1,257,766,225	28,951
2	30	10,714	26,528	340,273,362	85,237,533	2,633	18,447	444,330,143	28,597
3	40	14,000	30,556	229,840,760	27,088,043	1,395	15,161	274,089,878	28,229
4	60	15,714	34,653	180,808,362	1,226,196	5,492	13,447	358,683,448	29,081
5	80	25,714	37,500	11,878,362	3,027,365	8,340	3,447	138,914,746	34,048
6	100	26,429	40,278	7,461,092	20,409,817	11,118	2,732	191,794,801	34,403
7	280	73,571	52,500	1,972,292,510	280,229,358	23,340	44,411	4,590,107,215	57,822
8	295	55,714	52,639	705,088,362	284,898,700	23,479	26,554	2,503,223,038	48,951
Total		233,284	286,082	3,762,084,368	1,294,176,740			9,758,909,495	288,082
Prom		29,161	35,760	470,260,546	161,772,093				35,760

Valor
Raíz

470,260,546	161,772,093
21,685	12,719

a=	21,274
b=	0.4968
d=	0.83

CORRELACIONES DE BLOKKER

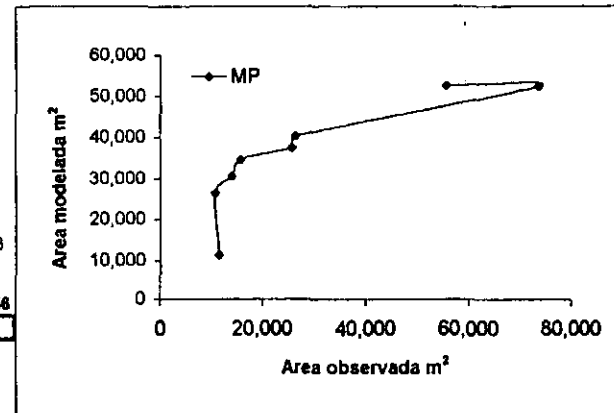
N	t(min)	Área Oscura m2	Área Osc. Blokker m2	So	Sp	abs(P'i)	abs(Ói)	P'i+Ói	PI
1	25	11,428	13,746	314,441,556	437,287,196	15,414	17,733	1,098,717,787	17,671
2	30	10,714	15,523	340,273,362	368,141,497	13,638	18,447	1,029,403,803	18,987
3	40	14,000	18,804	229,840,760	251,321,326	10,356	15,161	651,097,711	20,135
4	60	15,714	24,641	180,808,362	100,338,034	4,520	13,447	322,787,458	21,777
5	80	25,714	29,850	11,878,362	23,111,119	690	3,447	17,107,310	31,356
6	100	26,429	34,638	7,461,092	381	5,477	2,732	67,387,202	32,041
7	280	73,571	88,811	1,972,292,510	1,168,460,709	39,650	44,411	7,086,249,787	77,189
8	295	55,714	71,247	705,088,362	1,338,797,891	42,087	26,554	4,711,461,690	60,094
Total		233,284	277,260	3,762,084,368	3,683,458,153			14,964,212,728	277,260
Prom		29,161	34,658	470,260,546	460,432,019				34,658

Valor
Raíz

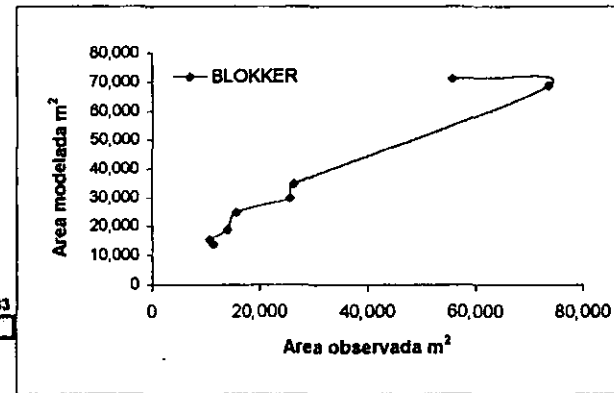
470,260,546	460,432,019
21,685	21,458

a=	8,724
b=	0.9579
d=	0.97

MSEs	MSEa	MSEp	MSEI	MSEu	MSE
2.41E+08		1.31E+08		2.41E+08	0.00E+00
2.52E+08		1.15E+08		4.74E+03	2.50E+08
2.02E+08		1.96E+08		5.41E+06	2.74E+08
1.79E+08		2.47E+08		3.11E+07	3.59E+08
6.95E+07		6.81E+08		1.19E+07	1.39E+08
6.36E+07		6.98E+08		3.45E+07	1.92E+08
2.48E+08		5.41E+09		2.83E+07	4.44E+08
4.57E+07		3.10E+09		1.36E+07	9.45E+06
1,301,194,616		10,564,762,450		365,793,832	1,666,988,448
162,649,327		1,320,595,306		45,724,229	208,373,556
162,649,327	452,600,860	334,437,337	-624,388,871	45,724,229	208,373,556
12,763				6,762	14,435
78%				22%	



MSEs	MSEa	MSEp	MSEI	MSEu	MSE
3.90E+07		1.31E+08		1.54E+07	5.37E+06
3.94E+07		1.15E+08		2.14E+06	2.31E+07
3.76E+07		1.96E+08		1.77E+06	2.31E+07
3.68E+07		2.47E+08		8.20E+06	7.97E+07
3.18E+07		6.81E+08		2.27E+06	1.71E+07
3.15E+07		6.98E+08		6.74E+06	6.74E+07
1.32E+07		5.41E+09		7.04E+07	2.27E+07
1.92E+07		3.10E+09		1.24E+08	2.41E+08
248,396,480		10,564,762,450		231,297,782	479,694,261
31,049,560		1,320,595,306		28,912,223	59,961,783
31,049,560	46,211,581	2,337,960	-16,489,981	28,912,223	59,961,783
5,572				6,377	7,743
52%				48%	



CORRELACIONES DE FAY

N	t(min)	Área Oscura m2	Área Osc. Fay m2	So	Sp	abs(P'i)	abs(Öi)	P'i+Öi	PI
1	25	11,428	11,287	314,441,556	111,379,893	17,873	17,733	1,267,779,541	13,846
2	30	10,714	12,364	340,273,362	89,801,549	16,796	18,447	1,242,040,335	13,525
3	40	14,000	14,277	229,840,760	57,207,855	14,883	15,161	902,630,648	15,006
4	60	15,714	17,488	180,808,362	18,964,829	11,675	13,447	631,069,032	15,779
5	80	25,714	20,191	11,878,362	2,721,783	8,870	3,447	154,157,237	20,287
6	100	26,429	22,574	7,461,092	537,935	6,588	2,732	86,821,097	20,609
7	280	73,571	37,774	1,972,292,510	253,864,095	8,613	44,411	2,811,532,750	41,862
8	295	55,714	38,772	705,088,362	286,682,942	9,612	26,554	1,307,942,626	33,812
Total		233,284	174,726	3,782,084,368	821,160,883			8,403,973,266	174,726
Prom		29,161	21,841	470,260,546	102,645,110				21,841
Valor				470,260,546	102,645,110				
Raíz				21,685	10,131				

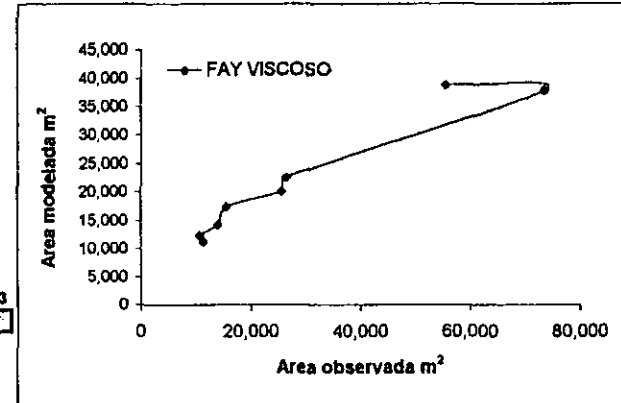
a=	8,694
b=	0,4508
d=	0,81

CORRELACIONES DE MACKAY

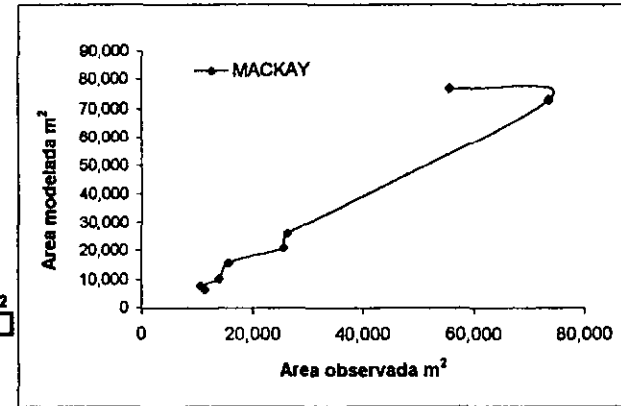
N	t(min)	Área Oscura m2	Área Osc. Mackay m2	So	Sp	abs(P'i)	abs(Öi)	P'i+Öi	PI
1	25	11,428	6,530	314,441,556	537,458,321	22,630	17,733	1,629,134,309	8,401
2	30	10,714	7,837	340,273,362	478,605,516	21,324	18,447	1,581,688,148	7,543
3	40	14,000	10,449	229,840,760	371,135,175	16,712	15,161	1,147,329,830	11,493
4	60	15,714	15,673	180,808,362	197,135,576	13,487	13,447	725,434,231	13,553
5	80	25,714	20,897	11,878,362	77,724,088	8,283	3,447	137,112,743	25,571
6	100	26,429	26,122	7,461,092	12,900,706	3,039	2,732	33,294,560	26,431
7	280	73,571	73,141	1,972,292,510	1,885,955,217	43,981	44,411	7,813,003,759	83,089
8	295	55,714	77,059	705,088,362	2,241,630,868	47,899	26,554	5,543,171,141	61,628
Total		233,284	237,709	3,782,084,368	5,802,545,464			18,610,168,721	237,709
Prom		29,161	29,714	470,260,546	725,318,183				29,714
Valor				470,260,546	725,318,183				
Raíz				21,685	26,932				

a=	5,334
b=	1,2018
d=	0,97

MSEs	MSEa	MSEp	MSEI	MSEu	MSE
MSEs	MSEa	MSEp	MSEI	MSEu	MSE
5.85E+06		1.31E+08		6.55E+06	1.99E+04
7.90E+06		1.15E+08		1.35E+06	2.72E+06
1.01E+06		1.96E+08		5.31E+05	7.68E+04
4.19E+03		2.47E+08		2.91E+06	3.14E+06
2.95E+07		6.61E+08		9.22E+03	3.05E+07
3.39E+07		6.98E+08		3.86E+06	1.49E+07
1.01E+09		5.41E+09		1.67E+07	1.28E+09
4.80E+08		3.10E+09		2.46E+07	2.87E+08
1,563,236,229		10,564,762,450		56,534,915	1,619,771,144
195,404,529		1,320,595,306		7,066,884	202,471,393
195,404,529	75,593,016	398,279,128	-278,467,615	7,066,884	202,471,393
13,879				2,858	14,229
97%				3%	



MSEs	MSEa	MSEp	MSEI	MSEu	MSE
MSEs	MSEa	MSEp	MSEI	MSEu	MSE
9.16E+06		1.31E+08		3.50E+06	2.40E+07
1.01E+07		1.15E+08		8.60E+04	8.28E+06
6.29E+06		1.96E+08		1.09E+06	1.26E+07
4.67E+06		2.47E+08		4.50E+06	1.67E+03
2.03E+04		6.61E+08		2.18E+07	2.32E+07
2.88E+00		6.98E+08		9.54E+04	9.43E+04
9.06E+07		5.41E+09		9.90E+07	1.85E+05
3.50E+07		3.10E+09		2.38E+06	4.56E+08
155,781,813		10,564,762,450		368,224,045	523,985,858
19,470,227		1,320,595,306		46,028,006	65,498,232
19,470,227	28,447,197	53,817,564	-62,794,535	46,028,006	65,498,232
4,413				6,784	8,083
30%				70%	



1.2 Datos de Espesor Oscuro - 1982 (Lerh et al 1984)

N	t(min)	Esp Oscuro m	Esp Oscuro MP m	So	Sp	abs(P'I)	abs(O'I)	P'I+O'I	PI
1	25	7.00E-04	7.00E-04	7.6E-08	2.0E-07	2.8E-04	2.8E-04	3.0E-07	4.1E-04
2	30	7.47E-04	3.02E-04	1.0E-07	2.0E-09	1.2E-04	3.2E-04	2.0E-07	4.3E-04
3	40	5.71E-04	2.43E-04	2.2E-08	1.9E-10	1.8E-04	1.5E-04	1.1E-07	3.4E-04
4	60	5.09E-04	2.06E-04	7.2E-09	2.6E-09	2.2E-04	8.5E-05	9.2E-08	3.0E-04
5	80	3.11E-04	1.86E-04	1.3E-08	4.9E-09	2.4E-04	1.1E-04	1.2E-07	1.9E-04
6	100	3.03E-04	1.71E-04	1.5E-08	7.3E-09	2.5E-04	1.2E-04	1.4E-07	1.9E-04
7	280	1.09E-04	1.23E-04	9.9E-08	1.8E-08	3.0E-04	3.2E-04	3.8E-07	8.3E-05
8	295	1.44E-04	1.22E-04	7.9E-08	1.8E-08	3.0E-04	2.8E-04	3.4E-07	1.0E-04
Total		3.4E-03	2.1E-03	4.1E-07	2.5E-07			1.7E-06	2.1E-03
Prom		4.2E-04	2.6E-04	5.2E-08	3.1E-08				2.6E-04
Valor				5.2E-08	3.1E-08				
Raiz				2.3E-04	1.8E-04				

a=	0
b=	0.5515
d=	0.74

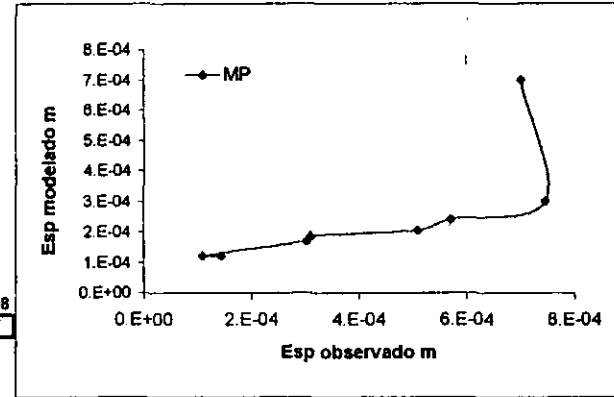
1.3 Datos de Área Iridicente - 1982 (Lerh et al 1984)

N	t(min)	Área Iridicente m2	Área Iridicente Fay m2	So	Sp	abs(P'I)	abs(O'I)	P'I+O'I	PI
1	25	50,000	24,137	59,413,940,625	76,709,701,573	269,613	243,750	263,540,997,308	-10,274
2	30	64,285	31,729	52,654,071,493	72,561,939,470	282,021	229,465	241,558,010,318	7,975
3	40	85,714	48,850	43,278,873,278	63,631,198,035	244,900	208,036	205,150,594,460	35,349
4	60	128,571	89,743	27,284,019,452	44,672,667,285	204,007	165,179	136,297,841,050	90,096
5	80	200,000	138,169	8,789,015,625	29,547,371,325	155,581	93,750	62,165,907,766	181,342
6	100	250,000	193,096	1,914,040,625	11,865,244,230	100,653	43,750	20,852,237,817	245,215
7	280	742,857	904,714	201,697,322,003	384,347,304,105	610,964	449,107	1,123,751,802,804	674,810
8	295	828,571	978,379	288,033,769,452	458,704,491,002	684,630	534,821	1,487,060,701,611	984,305
Total		2,349,998	2,408,818	681,065,052,552	1,118,839,917,025			3,540,378,093,132	2,408,818
Prom		293,750	301,102	85,133,131,569	139,854,989,628				301,102
Valor				85,133,131,569	139,854,989,628				
Raiz				291,778	373,972				

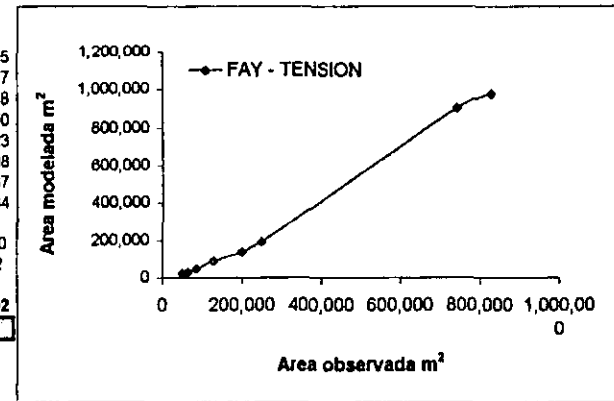
a=	74.146
b=	1.2774
d=	0.98

5.5E-01
5.6E-01
7.1E-01
6.7E-01
8.1E-01
7.4E-01
8.9E-01
7.8E-01

MSEs	MSEa	MSEp	MSEI	MSEu	MSE
8.49E-08		4.9E-07		8.5E-08	1.2E-15
9.76E-08		5.6E-07		1.8E-08	2.0E-07
5.45E-08		3.3E-07		9.0E-09	1.1E-07
4.23E-08		2.6E-07		9.5E-09	9.2E-08
1.37E-08		9.7E-08		6.0E-11	1.6E-08
1.28E-08		9.2E-08		3.5E-10	1.7E-08
6.91E-10		1.2E-08		1.6E-09	2.0E-10
1.76E-09		2.1E-08		4.1E-10	4.7E-10
3.1E-07		1.9E-06		1.2E-07	4.3E-07
3.9E-08		2.3E-07		1.5E-08	5.4E-08
3.9E-08	5.1E-10	4.7E-08	-8.6E-09	1.5E-08	5.4E-08
2.0E-04				1.2E-04	2.3E-04
71%				29%	



MSEs	MSEa	MSEp	MSEI	MSEu	MSE
3.63E+09		2500000000		1.18E+09	668891791.5
3.17E+09		4132561225		5.64E+08	1059894037
2.54E+09		7346889796		1.82E+08	1358956718
1.48E+09		16530502041		1.25E+05	1507603870
3.48E+08		40000000000		1.86E+09	3823124523
2.29E+07		62500000000		2.72E+09	3238012808
1.74E+10		5.51837E+11		8.94E+08	26197721687
2.43E+10		6.8653E+11		3.51E+07	22442581784
52,856,384,307		1,371,376,377,552		7,440,402,912	60,296,787,220
6,607,048,038		171,422,047,194		930,050,364	7,537,098,402
6,607,048,038	5,497,586,699	13,194,943,091	-12,085,481,751	930,050,364	7,537,098,402
81,284				30,497	88,818
88%				12%	



4. Modelos de evaporación: Experimento de Mackay et al (1975)

MODELO DE FINGAS

N	t(min)	Evaporación	Evap. Fingás - MP	So	Sp	abs(P'I)	abs(ÓI)	P'I+ÓI	PI
1	0	0	0	3.5E-01	3.0E-01	5.9E-01	5.9E-01	1.4E+00	0.0E+00
2	25	5.5E-01	5.6E-01	2.1E-03	5.3E-05	3.8E-02	4.5E-02	6.8E-03	5.1E-01
3	30	7.1E-01	6.7E-01	1.3E-02	1.5E-02	7.7E-02	1.1E-01	3.7E-02	6.5E-01
4	40	8.1E-01	7.4E-01	4.9E-02	3.5E-02	1.4E-01	2.2E-01	1.3E-01	7.5E-01
5	60	8.9E-01	7.8E-01	9.1E-02	5.5E-02	1.9E-01	3.0E-01	2.4E-01	8.2E-01
Total		3.0E+00	2.7E+00	5.1E-01	4.1E-01			1.8E+00	2.7E+00
Prom		5.9E-01	5.5E-01	1.0E-01	6.1E-02				5.4E-01

Valor

Raíz

1.0E-01	8.1E-02
3.2E-01	2.8E-01

a=	0
b=	0.6908
d=	0.89

MODELO DE REED

N	t(min)	Evaporación	Evap. Reed - MP	So	Sp	abs(P'I)	abs(ÓI)	P'I+ÓI	PI
1	0	0	0	3.5E-01	2.4E-01	5.9E-01	5.9E-01	1.4E+00	0.0E+00
2	25	5.5E-01	3.3E-01	2.1E-03	2.5E-02	2.6E-01	4.5E-02	9.2E-02	4.5E-01
3	30	7.1E-01	5.6E-01	1.3E-02	4.6E-03	3.1E-02	1.1E-01	2.1E-02	6.0E-01
4	40	8.1E-01	7.3E-01	4.9E-02	5.8E-02	1.4E-01	2.2E-01	1.3E-01	7.0E-01
5	60	8.9E-01	8.4E-01	9.1E-02	1.2E-01	2.5E-01	3.0E-01	3.0E-01	7.7E-01
Total		3.0E+00	2.5E+00	5.1E-01	4.5E-01			1.8E+00	2.5E+00
Prom		5.9E-01	4.9E-01	1.0E-01	9.0E-02				5.0E-01

Valor

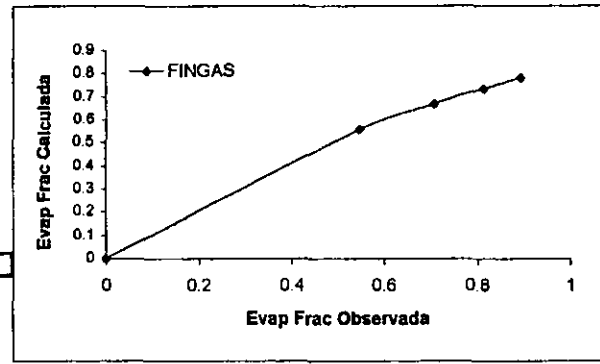
Raíz

1.0E-01	9.0E-02
3.2E-01	3.0E-01

a=	0
b=	0.9174
d=	0.96

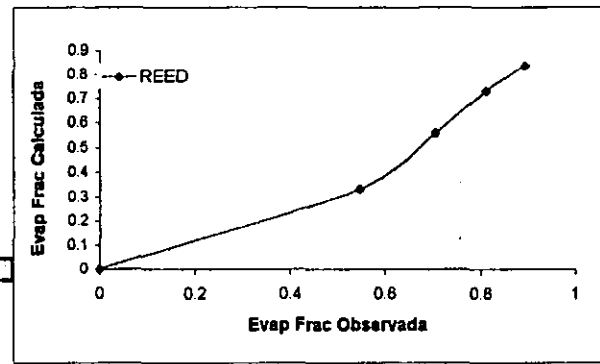
MSEs	MSEa	MSEp	MSEi	MSEu	MSE
0.0E+00		0.0E+00		0.0E+00	0.0E+00
1.5E-03		3.0E-01		2.3E-03	8.9E-05
3.1E-03		5.0E-01		3.4E-04	1.4E-03
4.5E-03		6.6E-01		1.0E-04	6.0E-03
5.8E-03		8.0E-01		1.2E-03	1.2E-02
1.5E-02		2.3E+00		3.9E-03	2.0E-02
3.0E-03		4.5E-01		7.8E-04	3.9E-03
3.1E-03	4.6E-04	5.4E-03	-2.8E-03	7.8E-04	3.9E-03
5.5E-02				2.8E-02	6.2E-02

80%



MSEs	MSEa	MSEp	MSEi	MSEu	MSE
0.0E+00		0.0E+00		0.0E+00	0.0E+00
9.1E-03		3.0E-01		1.4E-02	4.5E-02
1.2E-02		5.0E-01		1.4E-03	2.1E-02
1.4E-02		6.6E-01		1.4E-03	6.5E-03
1.5E-02		8.0E-01		4.6E-03	3.1E-03
5.0E-02		2.3E+00		2.1E-02	7.6E-02
1.0E-02		4.5E-01		4.2E-03	1.5E-02
1.0E-02	2.5E-03	3.1E-03	4.9E-03	4.2E-03	1.5E-02
1.0E-01				6.5E-02	1.2E-01

71%



MODELO DE FINDIKAKIS

N	t(min)	Evaporación	Evap. Findikakis - MP	So	Sp	abs(P ¹)	abs(ÓI)	P ¹ +ÓI	PI
1	0	0	0	3.5E-01	3.0E-01	5.9E-01	5.9E-01	1.4E+00	0.0E+00
2	25	5.5E-01	3.9E-01	2.1E-03	2.4E-02	2.0E-01	4.5E-02	6.1E-02	5.0E-01
3	30	7.1E-01	6.3E-01	1.3E-02	7.7E-03	4.2E-02	1.1E-01	2.5E-02	6.8E-01
4	40	8.1E-01	8.1E-01	4.9E-02	6.8E-02	2.2E-01	2.2E-01	1.9E-01	7.7E-01
5	60	8.9E-01	9.0E-01	9.1E-02	1.2E-01	3.1E-01	3.0E-01	3.7E-01	8.5E-01
Total		3.0E+00	2.7E+00	5.1E-01	5.2E-01			2.0E+00	2.8E+00
Prom		5.9E-01	5.5E-01	1.0E-01	1.0E-01				5.6E-01

Valor	1.0E-01	1.0E-01
Raiz	3.2E-01	3.2E-01

a=	0
b=	0.9983
d=	0.99

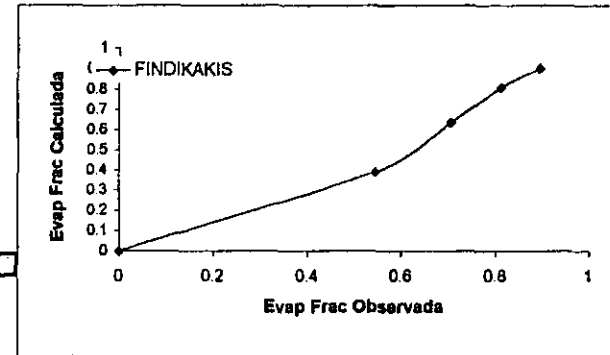
MODELO DE MACKAY

N	t(min)	Evaporación	Evap. Mackay	So	Sp	abs(P ¹)	abs(ÓI)	P ¹ +ÓI	PI
1	0	0	0	3.5E-01	4.6E-01	5.9E-01	5.9E-01	1.4E+00	0.0E+00
2	25	5.5E-01	8.1E-01	2.1E-03	1.7E-02	2.1E-01	4.5E-02	6.7E-02	6.3E-01
3	30	7.1E-01	8.4E-01	1.3E-02	2.7E-02	2.5E-01	1.1E-01	1.3E-01	7.9E-01
4	40	8.1E-01	8.6E-01	4.9E-02	3.4E-02	2.7E-01	2.2E-01	2.4E-01	9.0E-01
5	60	8.9E-01	8.7E-01	9.1E-02	3.9E-02	2.8E-01	3.0E-01	3.4E-01	9.8E-01
Total		3.0E+00	3.4E+00	5.1E-01	5.7E-01			2.2E+00	3.3E+00
Prom		5.9E-01	6.8E-01	1.0E-01	1.1E-01				6.6E-01

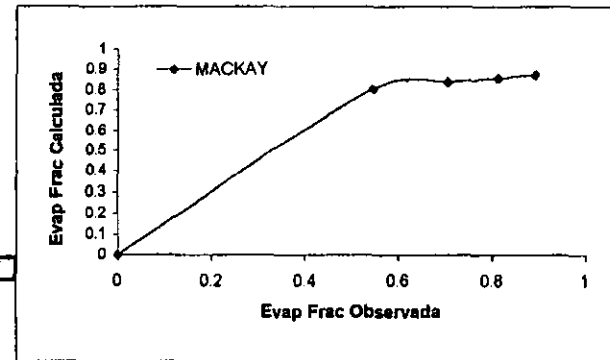
Valor	1.0E-01	1.1E-01
Raiz	3.2E-01	3.4E-01

a=	0
b=	1.0161
d=	0.96

MSEs	MSEa	MSEp	MSEI	MSEu	MSE
0.0E+00		0.0E+00		0.0E+00	0.0E+00
2.1E-03		3.0E-01		1.2E-02	2.4E-02
2.1E-03		5.0E-01		7.1E-04	5.3E-03
2.1E-03		6.6E-01		1.6E-03	3.2E-05
2.1E-03		8.0E-01		2.7E-03	3.1E-05
8.4E-03		2.3E+00		1.7E-02	3.0E-02
1.7E-03		4.5E-01		3.4E-03	5.9E-03
2.1E-03	2.0E-03	1.3E-06	8.8E-05	3.4E-03	5.5E-03
4.6E-02				5.9E-02	7.4E-02
38%				62%	



MSEs	MSEa	MSEp	MSEI	MSEu	MSE
0.0E+00		0.0E+00		0.0E+00	0.0E+00
6.9E-03		3.0E-01		3.1E-02	6.7E-02
7.4E-03		5.0E-01		2.3E-03	1.8E-02
7.7E-03		6.6E-01		1.7E-03	2.2E-03
7.9E-03		8.0E-01		1.2E-02	3.6E-04
3.0E-02		2.3E+00		4.7E-02	8.7E-02
6.0E-03		4.5E-01		9.3E-03	1.7E-02
7.1E-03	6.6E-03	1.2E-04	1.4E-03	9.3E-03	1.6E-02
8.4E-02				9.6E-02	1.3E-01
43%				57%	



3. Contenido de agua

3.1 Crudo Troll Blend primer día de pruebas - Agosto de 1995 (tomado de la figura 6, Dailing, 1999)

N	Tiempo (min)	Contenido agua	Contenido agua MP	So	Sp	abs(P'i)	abs(Oi)	P'i+O'i	PI
1	15	5.0E-02	6.7E-03	2.6E-01	3.7E-02	5.6E-01	5.1E-01	1.1E+00	2.8E-02
2	30	3.0E-01	1.3E-02	7.0E-02	3.5E-02	5.6E-01	2.6E-01	6.8E-01	5.2E-02
3	132	5.6E-01	5.8E-02	1.4E-05	2.0E-02	5.1E-01	3.7E-03	2.6E-01	2.0E-01
4	210	5.8E-01	9.1E-02	2.6E-04	1.2E-02	4.7E-01	1.6E-02	2.4E-01	2.1E-01
5	420	7.3E-01	1.7E-01	2.8E-02	7.9E-04	3.9E-01	1.7E-01	3.1E-01	2.9E-01
6	660	7.8E-01	2.5E-01	4.7E-02	3.0E-03	3.1E-01	2.2E-01	2.8E-01	3.2E-01
7	1500	7.3E-01	4.7E-01	2.8E-02	7.5E-02	9.0E-02	1.7E-01	6.5E-02	2.9E-01
8	1800	7.8E-01	5.3E-01	4.7E-02	1.1E-01	3.2E-02	2.2E-01	6.2E-02	3.2E-01
Total		4.5E+00	1.6E+00	4.8E-01	2.9E-01			3.0E+00	1.7E+00
Prom		5.6E-01	2.0E-01	6.0E-02	3.7E-02				2.1E-01

Valor

6.0E-02 3.7E-02

Raíz

2.5E-01 1.9E-01

a=	0
b=	0.6632
d=	0.57

3.2 Crudo Troll Blend segundo día de pruebas - Agosto de 1995 (tomado de la figura 7, Dailing et al. 1999)

N	Tiempo (min)	Contenido agua	Contenido agua MP	So	Sp	abs(P'i)	abs(Oi)	P'i+O'i	PI
1	24	2.0E-02	5.3E-03	1.6E-02	6.0E-04	1.4E-01	1.3E-01	7.1E-02	4.3E-03
2	38	5.0E-02	7.9E-03	9.2E-03	4.8E-04	1.4E-01	9.6E-02	5.5E-02	9.2E-03
3	48	4.0E-02	1.1E-02	1.1E-02	3.7E-04	1.4E-01	1.1E-01	5.8E-02	7.1E-03
4	180	2.5E-01	3.9E-02	1.1E-02	8.6E-05	1.1E-01	1.0E-01	4.5E-02	5.2E-02
5	408	3.7E-01	8.6E-02	5.0E-02	3.2E-03	6.0E-02	2.2E-01	8.1E-02	7.8E-02
Total		7.3E-01	1.5E-01	9.7E-02	4.7E-03			3.1E-01	1.5E-01
Prom		1.5E-01	3.0E-02	1.9E-02	9.4E-04				3.0E-02

Valor

1.9E-02 9.4E-04

Raíz

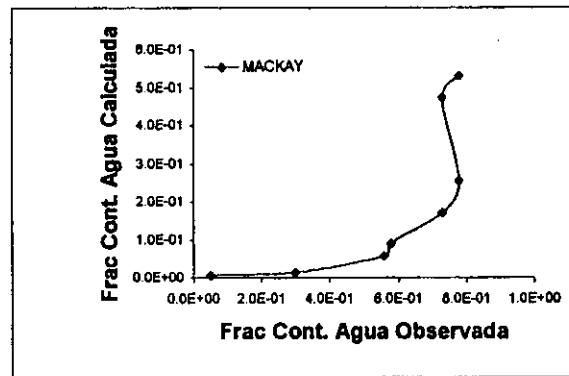
1.4E-01 3.1E-02

a=	0
b=	0.2134
d=	0.59

MSEs	MSEa	MSEp	MSEI	MSEu	MSE
4.8E-04		2.5E-03		4.6E-04	1.9E-03
6.2E-02		9.0E-02		1.5E-03	8.2E-02
1.3E-01		3.1E-01		2.0E-02	2.5E-01
1.4E-01		3.4E-01		1.4E-02	2.4E-01
1.9E-01		5.3E-01		1.5E-02	3.1E-01
2.1E-01		6.1E-01		4.5E-03	2.8E-01
1.9E-01		5.3E-01		3.3E-02	6.5E-02
2.1E-01		6.1E-01		4.4E-02	6.2E-02
1.1E+00		3.0E+00		1.3E-01	1.3E+00
1.4E-01		3.8E-01		1.6E-02	1.6E-01
1.4E-01	1.4E-02	7.2E-02	5.8E-02	1.6E-02	1.6E-01
3.8E-01				1.3E-01	4.0E-01

90%

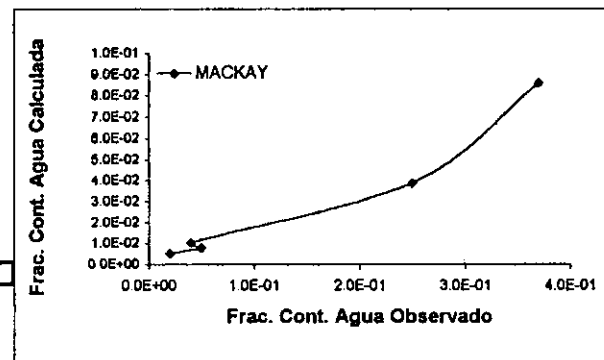
10%



MSEs	MSEa	MSEp	MSEI	MSEu	MSE
2.5E-04		4.0E-04		1.0E-06	2.2E-04
1.7E-03		2.5E-03		1.8E-06	1.8E-03
1.1E-03		1.6E-03		1.2E-05	8.7E-04
3.9E-02		6.3E-02		1.7E-04	4.5E-02
8.6E-02		1.4E-01		7.1E-05	8.1E-02
1.3E-01		2.0E-01		2.5E-04	1.3E-01
2.6E-02		4.1E-02		5.1E-05	2.6E-02
2.6E-02	2.0E-06	2.5E-02	3.3E-04	5.1E-05	2.6E-02
1.6E-01				7.1E-03	1.8E-01

100%

0%



3.3 Crudo Forties pruebas del mar del Norte - Julio 17 de 1987 (tomados fig. 1, Li Zhi-wei et al. 1988)

N	Tiempo (min)	Contenido Agua	Contenido Agua MP	So	Sp	abs(P'I)	abs(OI)	P'I+OI	PI
1	86	2.30E-01	1.65E-02	1.2E-01	1.2E-01	5.6E-01	3.4E-01	8.1E-01	2.3E-01
2	129	5.00E-01	2.47E-02	5.5E-03	1.2E-01	5.5E-01	7.4E-02	3.9E-01	3.0E-01
3	300	5.50E-01	5.71E-02	5.8E-04	9.7E-02	5.2E-01	2.4E-02	2.9E-01	3.5E-01
4	1371	5.80E-01	2.43E-01	3.4E-05	1.6E-02	3.3E-01	5.8E-03	1.1E-01	3.8E-01
5	1629	7.20E-01	2.84E-01	2.1E-02	7.3E-03	2.9E-01	1.5E-01	1.8E-01	5.1E-01
6	1971	6.70E-01	3.36E-01	9.2E-03	1.1E-03	2.4E-01	9.6E-02	1.1E-01	4.6E-01
7	3000	6.70E-01	4.80E-01	9.2E-03	1.2E-02	9.4E-02	9.6E-02	3.6E-02	4.6E-01
8	3086	6.20E-01	4.91E-01	2.1E-03	1.5E-02	8.3E-02	4.6E-02	1.7E-02	4.1E-01
9	3343	6.00E-01	5.24E-01	6.7E-04	2.4E-02	5.0E-02	2.6E-02	5.8E-03	3.9E-01
10	4371	5.80E-01	6.50E-01	3.4E-05	7.9E-02	7.6E-02	5.8E-03	6.6E-03	3.8E-01
11	4457	5.70E-01	6.80E-01	1.7E-05	8.5E-02	8.6E-02	4.2E-03	8.2E-03	3.7E-01
12	4500	6.00E-01	6.68E-01	6.7E-04	8.8E-02	9.1E-02	2.6E-02	1.4E-02	3.9E-01
Total		6.9E+00	4.4E+00	1.7E-01	6.7E-01			2.0E+00	4.8E+00
Prom		5.7E-01	3.7E-01	1.4E-02	5.6E-02				3.8E-01
Valor				1.4E-02	5.6E-02				
Ralz				1.2E-01	2.4E-01				

a=	0
b=	0.8923
d=	0.90

4. Viscosidad

4.1 Crudo Sture Blend primer día - Junio de 1994 (tomado de la figura 5, Dalling et al. 1999)

N	Tiempo (min)	Viscosidad (m ² /s)	Viscosidad MP (m ² /s)	So	Sp	abs(P'I)	abs(OI)	P'I+OI	PI
1	0	4.8E-05	4.8E-05	9.0E-06	2.7E-06	3.0E-03	3.0E-03	3.6E-05	3.2E-05
2	15	9.5E-05	1.5E-04	8.7E-06	2.3E-06	2.9E-03	2.9E-03	3.4E-05	-2.8E-04
3	36	1.4E-04	2.3E-04	8.4E-06	2.1E-06	2.8E-03	2.9E-03	3.3E-05	-2.5E-04
4	60	4.8E-04	2.9E-04	6.6E-06	1.9E-06	2.7E-03	2.6E-03	2.8E-05	-2.9E-05
5	180	9.5E-04	5.6E-04	4.4E-06	1.3E-06	2.5E-03	2.1E-03	2.1E-06	2.9E-04
6	348	4.8E-03	9.3E-04	3.0E-06	5.5E-07	2.1E-03	1.7E-03	1.5E-05	2.8E-03
7	708	7.1E-03	2.1E-03	1.7E-05	1.7E-07	9.5E-04	4.1E-03	2.6E-05	4.4E-03
8	1560	1.1E-02	9.1E-03	5.9E-05	5.5E-05	6.1E-03	7.7E-03	1.9E-04	6.8E-03
Total		2.4E-02	1.3E-02	1.2E-04	8.6E-05			3.8E-04	1.4E-02
Prom		3.0E-03	1.7E-03	1.4E-05	8.3E-06				1.7E-03
Valor				1.4E-05	8.3E-06				
Ralz				3.8E-03	2.9E-03				

a=	0
b=	0.8845
d=	0.88

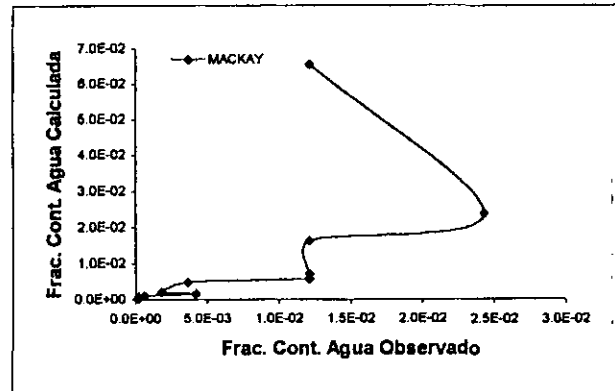
MSEs	MSEa	MSEp	MSEI	MSEu	MSE
3.1E-06		5.3E-02		4.5E-02	4.6E-02
4.2E-02		2.5E-01		7.3E-02	2.3E-01
4.2E-02		3.0E-01		8.3E-02	2.4E-01
4.2E-02		3.4E-01		1.7E-02	1.1E-01
4.2E-02		5.2E-01		5.3E-02	1.9E-01
4.2E-02		4.5E-01		1.6E-02	1.1E-01
4.2E-02		4.5E-01		2.4E-04	3.6E-02
4.2E-02		3.8E-01		5.8E-03	1.7E-02
4.2E-02		3.6E-01		1.7E-02	5.8E-03
4.2E-02		3.4E-01		7.5E-02	4.9E-03
4.2E-02		3.2E-01		8.7E-02	8.2E-03
4.2E-02		3.6E-01		7.3E-02	4.3E-03

4.6E-01		4.1E+00		5.5E-01	1.0E+00
3.9E-02		3.4E-01		4.6E-02	8.4E-02

4.2E-02	4.0E-02	2.0E-05	1.8E-03	4.6E-02	8.6E-02
2.0E-01				2.1E-01	3.0E-01

48%

52%

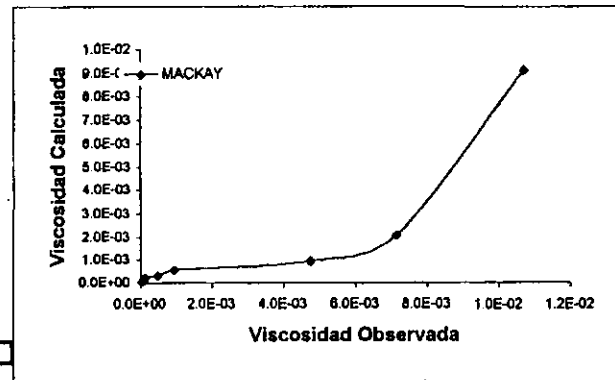


MSEs	MSEa	MSEp	MSEI	MSEu	MSE
2.6E-10		2.3E-09		2.6E-10	0.0E+00
1.4E-07		9.1E-09		1.9E-07	3.4E-09
1.5E-07		2.0E-08		2.3E-07	7.5E-09
2.6E-07		2.3E-07		1.0E-07	3.3E-08
4.4E-07		9.1E-07		7.2E-08	1.6E-07
3.8E-06		2.3E-05		3.6E-06	1.5E-05
7.5E-06		5.1E-05		5.3E-06	2.6E-05
1.6E-05		1.1E-04		5.4E-06	2.6E-06
2.8E-05		1.9E-04		1.5E-05	4.3E-05
3.5E-06		2.4E-05		1.9E-06	5.4E-06

3.5E-08	1.2E-07	2.7E-06	7.1E-07	1.9E-06	5.4E-06
1.9E-03				1.4E-03	2.3E-03

65%

35%



4.2 Crudo Troll Blend primer día de pruebas - Agosto de 1995 (tomado de la figura 6, Dailing, 1999)

N	Tiempo (min)	Viscosidad (m ² /s)	Viscosidad MP (m ² /s)	S _o	S _p	abs(P ¹)	abs(ÓI)	P ¹ +ÓI	PI
1	0	4.48E-05	4.48E-05	6.5E-06	4.2E-07	2.6E-03	2.6E-03	2.6E-05	1.3E-05
2	15	4.82E-05	9.93E-05	6.5E-06	3.5E-07	2.5E-03	2.6E-03	2.6E-05	-3.8E-05
3	30	4.82E-05	1.23E-04	6.5E-06	3.2E-07	2.5E-03	2.6E-03	2.5E-05	-3.8E-05
4	60	2.24E-04	1.56E-04	5.6E-06	2.9E-07	2.4E-03	2.4E-03	2.3E-05	1.2E-05
5	126	6.72E-04	2.08E-04	3.7E-06	2.3E-07	2.4E-03	1.9E-03	1.9E-05	1.4E-04
6	204	8.96E-04	2.62E-04	2.9E-06	1.8E-07	2.3E-03	1.7E-03	1.6E-05	2.0E-04
7	408	3.92E-03	4.05E-04	1.7E-06	8.2E-08	2.2E-03	1.3E-03	1.2E-05	1.1E-03
8	660	4.48E-03	6.22E-04	3.5E-06	4.8E-09	2.0E-03	1.9E-03	1.5E-05	1.2E-03
9	1500	6.72E-03	2.04E-03	1.7E-05	1.8E-06	5.6E-04	4.1E-03	2.2E-05	1.9E-03
10	1800	8.96E-03	2.96E-03	4.0E-05	5.1E-06	3.6E-04	6.4E-03	4.5E-05	2.5E-03
Total		2.6E-02	6.9E-03	9.4E-05	8.8E-06			2.3E-04	7.0E-03
Prom		2.6E-03	6.9E-04	9.4E-06	8.8E-07				7.0E-04
Valor				9.4E-06	8.8E-07				
Raíz				3.1E-03	9.4E-04				

a=	0
b=	0.2857
d=	0.63

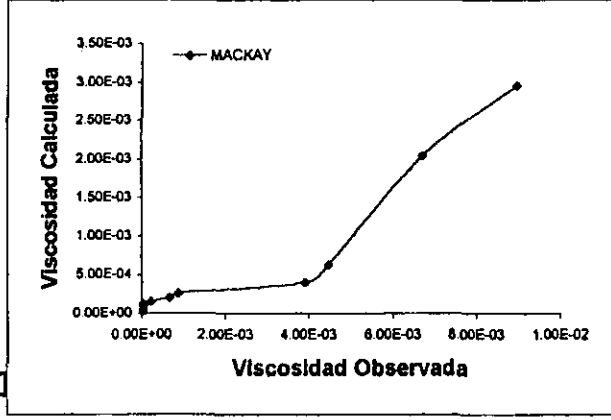
4.3 Crudo Troll Blend segundo día de pruebas - Agosto de 1995 (tomado de la figura 7, Dailing et al. 1999)

N	Tiempo (min)	Viscosidad (m ² /s)	Viscosidad MP (m ² /s)	S _o	S _p	abs(P ¹)	abs(ÓI)	P ¹ +ÓI	PI
1	24	2.80E-05	1.13E-04	2.1E-08	5.0E-09	6.1E-05	1.5E-04	4.3E-08	1.2E-05
2	36	4.26E-05	1.28E-04	1.7E-08	3.1E-09	4.8E-05	1.3E-04	3.2E-08	1.3E-04
3	48	5.04E-05	1.40E-04	1.5E-08	1.9E-09	3.4E-05	1.2E-04	2.5E-08	1.3E-04
4	180	2.46E-04	2.21E-04	5.2E-09	1.4E-09	4.6E-05	7.2E-05	1.4E-08	2.1E-04
5	408	5.04E-04	3.17E-04	1.1E-07	1.8E-08	1.4E-04	3.3E-04	2.2E-07	3.2E-04
Total		8.7E-04	9.2E-04	1.7E-07	2.9E-08			3.4E-07	8.1E-04
Prom		1.7E-04	1.8E-04	3.4E-08	5.8E-09				1.6E-04
Valor				3.4E-08	5.8E-09				
Raíz				1.8E-04	7.8E-05				

a=	0
b=	0.4150
d=	0.83

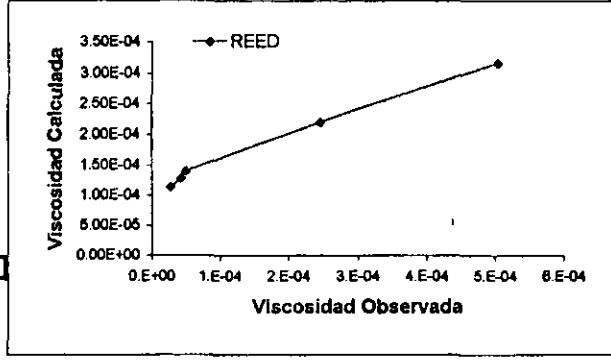
MSEs	MSEa	MSEp	MSEI	MSEu	MSE
1.0E-09		2.0E-09		1.0E-09	0.0E+00
7.4E-09		2.3E-09		1.9E-08	2.6E-09
7.4E-09		2.3E-09		2.6E-08	5.6E-09
4.5E-08		5.0E-08		2.1E-08	4.7E-09
2.8E-07		4.5E-07		4.5E-09	2.2E-07
4.8E-07		8.0E-07		3.3E-09	4.0E-07
8.1E-06		1.5E-05		4.4E-07	1.2E-05
1.1E-05		2.0E-05		3.7E-07	1.5E-05
2.4E-05		4.5E-05		2.9E-08	2.2E-05
4.2E-05		8.0E-05		2.0E-07	3.6E-05
8.5E-05		1.6E-04		1.1E-06	8.6E-05
8.5E-06		1.6E-05		1.1E-07	8.6E-06
8.5E-06	2.7E-09	8.3E-06	1.9E-07	1.1E-07	8.6E-06
2.9E-03				3.3E-04	2.9E-03

99%



MSEs	MSEa	MSEp	MSEI	MSEu	MSE
2.7E-10		7.8E-10		1.0E-08	7.3E-09
7.5E-09		1.8E-09		1.2E-12	7.3E-09
6.7E-09		2.5E-09		5.8E-11	8.1E-09
1.1E-09		6.1E-08		4.6E-11	8.6E-10
3.4E-08		2.5E-07		1.2E-11	3.5E-08
4.9E-08		3.2E-07		1.0E-08	5.8E-08
9.8E-09		6.4E-08		2.1E-09	1.2E-08
1.2E-08	1.2E-08	2.2E-08	-2.3E-08	2.1E-09	1.4E-08
1.1E-04				4.6E-06	1.2E-04

85%



4.4 Crudo Forties pruebas del mar del Norte - Julio 17 de 1987 (tomados fig. 1, Li Zhi-wei et al. 1988)

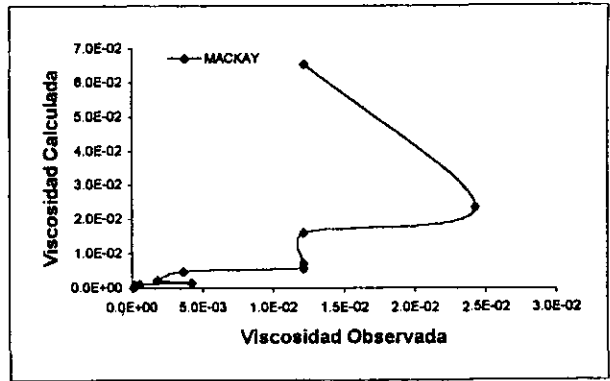
N	Tiempo (min)	Viscosidad (m ² /s)	Viscosidad MP (m ² /s)	So	Sp	abs(P ¹)	abs(Ö1)	P ¹ +Ö1	PI
1	0	1.82E-04	1.82E-04	5.5E-05	1.3E-04	7.4E-03	7.4E-03	2.2E-04	2.4E-04
2	86	2.43E-04	8.71E-04	5.4E-05	1.2E-04	6.7E-03	7.4E-03	2.0E-04	1.9E-03
3	171	6.08E-04	1.15E-03	4.9E-05	1.1E-04	6.5E-03	7.0E-03	1.8E-04	2.4E-03
4	343	4.25E-03	1.59E-03	1.1E-05	1.0E-04	6.0E-03	3.4E-03	8.8E-05	7.3E-03
5	600	1.82E-03	2.20E-03	3.3E-05	9.1E-05	5.4E-03	5.8E-03	1.3E-04	4.0E-03
6	1457	3.65E-03	4.78E-03	1.6E-05	4.8E-05	2.8E-03	4.0E-03	4.6E-05	6.4E-03
7	1671	1.22E-02	5.65E-03	2.1E-05	3.7E-05	2.0E-03	4.5E-03	4.2E-05	1.8E-02
8	1971	1.22E-02	7.15E-03	2.1E-05	2.1E-05	4.5E-04	4.5E-03	2.5E-05	1.8E-02
9	3000	1.22E-02	1.61E-02	2.1E-05	1.9E-05	8.5E-03	4.5E-03	1.7E-04	1.8E-02
10	3471	2.43E-02	2.37E-02	2.8E-04	1.4E-04	1.6E-02	1.7E-02	1.1E-03	3.4E-02
11	4586	1.22E-02	6.55E-02	2.1E-05	2.9E-03	5.8E-02	4.5E-03	3.9E-03	1.8E-02
Total		8.4E-02	1.3E-01	5.8E-04	3.7E-03			6.1E-03	1.3E-01
Prom		7.6E-03	1.2E-02	5.3E-05	3.4E-04				1.2E-02
Valor				5.3E-05	3.4E-04				
Raiz				7.3E-03	1.8E-02				

a=	0
b=	1.3314
d=	0.52

MSEs	MSEa	MSEp	MSEI	MSEu	MSE
3.7E-09		3.3E-08		3.7E-09	0.0E+00
2.8E-06		5.9E-08		1.1E-06	3.9E-07
3.2E-06		3.7E-07		1.6E-06	3.0E-07
9.0E-06		1.8E-05		3.2E-05	7.1E-06
4.8E-06		3.3E-06		3.3E-08	1.4E-07
7.8E-06		1.3E-05		2.8E-08	1.2E-06
3.2E-05		1.5E-04		1.5E-04	4.2E-05
3.2E-05		1.5E-04		1.1E-04	2.5E-05
3.2E-05		1.5E-04		2.7E-06	1.6E-05
9.3E-05		5.9E-04		1.0E-04	3.4E-07
3.2E-05		1.5E-04		2.3E-03	2.8E-03
2.5E-04		1.2E-03		2.7E-03	2.9E-03
2.2E-05		1.1E-04		2.4E-04	2.7E-04
2.3E-05	2.5E-06	1.2E-05	8.0E-06	2.4E-04	2.7E-04
4.8E-03				1.8E-02	1.8E-02

9%

91%



REFERENCIAS

ASCE, (1996), "State-Of-The-Art Review of Modeling Transport and Fate of Oil Spills", American Society of Civil Engineers, *Journal of Hydraulic Engineering*, Vol. 122, No. 11, pg. 594 – 609.

Bassin J., Ichiye T., (1977), "Flocculation Behavior of Suspended Sediment and Oil Emulsions", *Journal of Sedimentary Petrology*, Vol. 47, No. 2, pg. 671 - 677

Battaglia C., "Calpuff and Safe Air: Comparison and Against Fields Experiments above Hilly Terrain", Sixth International Conference on Harmonization within Atmospheric Dispersion Modeling for Regulatory Purposes, October, 11-14, 1999, INSA of Rouen, France.

Bertin J., (1984), Mecánica de Fluidos para Ingenieros, *Prentice Hall*, México.

Bird B., Stewart W., Lightfoot E., (1976), Transport Phenomena, *Wiley International Edition*, Singapur.

Blokker P. C., (1964), "Spreading and evaporation of petroleum product on water", *Proc. Ninth Int. Harbor Conf.*, Antwerp.

Buckmaster J., (1973), "Viscous-Gravity Spreading of Oil Slick", *Journal Fluid Mechanics*, Vol. 59, part 3, pg. 481 – 491.

Cenepa E., Builjes P., (1999), "Methodology of Model Testing and Application to Dispersion Simulation above Complex Terrain", Sixth International Conference on Harmonization within Atmospheric Dispersion Modeling for Regulatory Purposes, October, 11-14, 1999, INSA of Rouen, France.

Cooper N., "A Review of the Model Validation Kit (Boot) and the Draft ASTM Validation Procedures", Sixth International Conference on Harmonization

within Atmospheric Dispersion Modeling for Regulatory Purposes, October, 11-14, 1999, INSA of Rouen, France.

Cohen Y., Mackay D., Shiu W., (1980), "Mass Transfer Rates Between Oil Slicks and Water", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 58, pg. 569 – 575.

Daling P., Brandvik P., Mackay D., Johansen O., (1991), "Characterization of Crude Oils for Environmental Purposes", *Oil and Chemical Pollution*, Vol. 7, pg. 199-224, England.

Dalling P. S., Strom T., (1999), "Weathering of Oil at Sea: Model/Field Data Comparisons", *Spill Science and Technology Bulletin*, Vol. 5, No. 1, pg. 63-74.

Devigne G.A.L., Sweeney C.E, (1988), "Natural Dispersion of Oil", *Oil and Chemical Pollution*, Vol. 4, pg. 281-310.

Di Pietro N., Cox R., (1980), "The Containment of Oil Slick by a Boom Placed Across a Uniform Stream", *Journal Fluid Mechanics*, Vol. 96, part 3, pg. 613 – 640.

Di Pietro N., Huh C., Cox R., (1978), "The Hydrodynamics of the Spreading of One Liquid on the Surface of Another", *Journal Fluid Mechanics*, Vol. 84, part 3, pg. 529 – 549.

Drivas P., (1982), "Calculation of Evaporative Emissions from Multicomponent Liquid Spills", *Environmental Science Technology*, Vol.16, pg. 726 – 728.

Espinosa H., (2000), Simulación Numérica del lujo en Tanques Agitados Mecánicamente, Facultad de Ingeniería, División de Estudios de Posgrado, Tesis de Maestría, México.

Espinosa H., Pech R., (1997), Método de Volumen Finito, Instituto de Ingeniería, Compilación, México.

Fay J. A., (1969), In: D.P. Hoult (editor), Oil on the Sea, Plenum Publication, New York, pg. 53-63.

Fay J., (1971), "Physical Processes in the Spread of Oil on the Water Surface", *American Petroleum Institute*, proc. joint conf. on Preventing and Control of Oil Spills, pg. 463-467.

Findikakis A., Law A. Papadimitrakis Y., (1998), "Assessment of the Risk of Shore Contamination by Offshore Oil Spills" *Model Formulation Oil and Hydrocarbon, Spills, Modeling, Analysis and Control*, Computational Mechanics Public as Hurts, pg. 209 – 220.

Fingas M., (1996), "The Evaporation of Oil Spills: Prediction of Equations Using Distillation Data", *Spill Science and Technology Bulletin*, Vol. 3, No. 4, pg. 191 – 192.

Fingas M., (1997), "The Evaporation of Oil Spills: Prediction of Equations using Distillation Data", *Proceedings of the 20th Arctic and Marine Oil Spill Program (AMOP) Technical Seminar*, Environment Canada, pp. 1 – 20.

Fingas M., Fieldhouse B., Mullin J. (1999), "Water-in-oil Emulsions Result of Formation Studies and Applicability to Oil Spill Modelling", *Spill Sciences and Technology Bulletin*, Vol. 5 No. 1, pg. 81-91.

Fletcher C., (1988), Computational Techniques for Fluid Dynamics, Springer-Verlag, Australia.

Foda M., Cox R., (1980), "The Spreading of Thin Liquid Films on a Water-Air Interface", *Journal Fluid Mechanics*, Vol. 101, part 1, pg. 33 – 51.

Freedman B., (1989), Oil Pollution Environmental Ecology, The Impacts of Pollution and Other Stresses on Ecosystem Structure and Function, Academic Press inc., Harcourt Brace Jovanovich Publishers, Nova Scotia, Canada.

Fueyo N., (1996), Mecánica de Fluidos Computacional para Ingeniería, Universidad de Zaragoza,

Galt J., (1988), "Uncertainty Analysis Related to Oil Spill Modeling", *Spill Science and Technology Bulletin*, Vol. 4, No. 4, pg. 231 – 238, Seattle, Estados Unidos.

Garcia R., (1998), "Some Recommendations for Testing Oil Spill Computer Models", *Oil and Hydrocarbon Spills, Modeling, Analysis and Control*, pg. 97 – 105.

Hill R., Lowles I., Teasdale I., Chambers N., Puxley C., Parker T., Comparison between Field Measurements of 85-KR around the BNFL Sellafield Reprocessing Plant and the Predictions of the NRPB R-91 and UK-ADMS Atmospheric Dispersion Models", Sixth International Conference on

Harmonization within Atmospheric Dispersion Modeling for Regulatory Purposes, October, 11-14, 1999, INSA of Rouen, France.

Hoult D., (1972), "Oil Spreading on the Sea", *Annual Review Fluid Mechanics*, Vol. 4, pg. 341 – 367.

ITOPF, (1998), "Effects of Marine Oil Spills Fate and Effects", International Tanker Owners Pollution Federation, www.itopf.com/effects.html.

ITOPF, (1999), "Fate of Marine Oil Spills", International Tanker Owners Pollution Federation, www.itopf.com/fate.html

ITOPF, (2000), "Historical Data", International Tanker Owners Pollution Federation, www.itopf.com/pstspn.html.

Jokuty P., Whiticar S., Wang Z., Fingas M., Lambert P., Fieldhouse B., Mullin J., (2000), A Catalogue of Crude Oil and Oil Product Properties, Environmental Technology Center, www.etcentre.org/spills/oil_intr.html.

Kiebala L., (1985), "Applied Risk Control for Oil Spills", *Oil and Petrochemical Pollution*, Vol. 2, pg. 293 – 299.

Kullenberg G., (1982), Pollutant Transfer and transport in the Sea, CRC Press, Inc., Vol. 1, Capitulo 1 y Vol. 2, Capitulo 5, Estados Unidos.

Lehr W., Cekirge H., Fraga R., Belen M., (1984) "Empirical Studies of the Spreading of Oil Spills", *Oil and Petrochemical Pollution*, Vol. 2, No. 1.

Lehr W., Fraga J., Bellen M. Cekirge H., (1984b) "A New Technique to Estimate Initial Spill Size Using a Modified Fay-type Spreading Formula", *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 15, No. 9, pp. 326-329.

Lo J., (1991), "Oil Spill Risk Simulation Model", *Journal of Waterway, Coastal and Ocean Engineering*, Vol. 117, No. 3, pg. 285 - 300.

Ludwing J. C., Qin H. Q., Spalding D. B., (1989), The PHOENICS Reference Manual, Tecnical Report CHAM TR/200, CHAM Ltd., London.

Lyman W. J., Reehl W., Rosenblatt D. H., (1982), Handbook of Chemical property Estimation Methods, Mac Graw-Hill Book Co., New York.

Mackay D., Matsugu R., (1975), "Evaporation Rates of Liquid Hydrocarbon Spills on Land and Water", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 51, pg. 434 – 439.

Mackay, D., Buist I., Mascarenhas, and Paterson S., (1980), Oil Spill Processes and Models, Environment Canada Report EE-8.

Mead C. T., Shu-shen Z., Zhi-wei L., (2000), " Modeling of the Behavior of Marine Oil Spills: Applications Based on Random Walk Techniques", *Journal Environmental Sciences*, Vol. 12, No. 1, pg. 1-6.

R., Buffagni M., Puletti M., Daling P., Reed M., (2000), "Application of the Oil Spill Contingency and Response (OSCAR 2000) Modelo to on Offshore Field in the Adriatic Sea", *International Marine Environmental Conference 2000 on numerical and physical modeling of environmental processes*, Athens, Greece.

Nihoul J., (1984), "A Non-Linear Mathematical Model for the Transport on Spreading of Oil Slicks", *Ecological Modeling*, No. 22, pg. 325 – 339

NOAA, (1992), "Oil Spill – Case Histories", National Oceanic and Atmospheric Administration, Report No. HMRAD 92-11, Seattle, Washington.

NOAA, (1995), Overstreet R., Galt J. "Physical Processes Affecting the Movement and Spreading of Oils in Inland Waters", National Oceanic and Atmospheric Administration, pg. 1 – 45, Seattle, Washington.

NOAA, (2000), Hates M., Hoff R., Michel J., Sholz D., Shigenaka G., "An Introduction to Coastal Habitats and Biological Resources for oil Spill Response", National Oceanic and Atmospheric Administration, pg. 2-1 – 2-9, Seattle, Washington.

OSIR, (2000), "Oil Spill Intelligence Report", Oil Spill Intelligence Report, www.cutter.com/osir/orgirst.html.

Patankar S., (1980), Numerical Heat Transfer and Fluid Flow, Hemisphere Publishing Corporation.

PEMEX, (1998), *Manual de Operación para Control de Derrames de Hidrocarburos*, Sonda Campeche, Norma GPTA – III – 5, primera versión.

PEMEX REFINACION, (1988), Plan de Contingencia, Instituto de Ingeniería, México.

Perry, Chilton, (1973), Manual del Ingeniero Químico.

PHOENICS, (1994), Introductory Course on PHOENICS, Inglaterra.

Psarafits H., Nyhart J., Betts D., (1983), First Experiences with the Massachusetts Institute of Technology Oil Spill Model, *Proceedings Oil Spill Conference 1983*, American Petroleum institute, pg. 301 – 305.

Rasmusen D., (1985), "Oil Spill Modeling – A Tool for Cleanup Operations", *Proceedings of the 1985 Oil Spill Conference*, American petroleum Institute, Washington D.C., pg. 243 – 249.

Reed M., Johansen O., Brandvik P., Daling P., Lewis A., Fiocco R., Mackay D., Prentki R., (1999), "Oil Spill Modelling towards the Close of 20th Century: Overview of the State of the Art", *Spill Science and Technology*, Vol. 5, No. 1, pg. 3 – 16, 1999.

Reed M., Ekrol N., (1998), "Quantifying Environmental Implications of Alternative Oil Spill Contingency and Response Plans", *Oil and Hydrocarbon Spills, Modeling, Analysis and Control*, pg. 3-22.

Reed M., Kana T., Gundlach E., Development, (1988), "Testing and Verification of an Spill Surf Zone Mass Transport Model, Alaska", *OCS Region, Minerals Management Service*, 949 east 36th avenue, room 110 anchorage, ak 99508-4302.

Sann A., Wayment E., (1985), "Protection of the Marine Environmental from Hydrocarbon Pollution - an Integrated Planning Approach for Oil Terminals", *Oil and Petrochemical Pollution*, Vol. 2, pg. 193-205.

Shen H., Yapa P., Ha A., (1994), Modeling Oil Spills in a River-Lake System, *Journal of Marine System*, Vol. 4, No. 6, pg. 453 – 471.

Shen H., Yapa P., (1988), "Oil Slick Transport in Rivers", *Journal of Hydraulic Engineering*, Vol. 114, No. 5.

Shiu W., Bobra M., Bobra A., Maijamen A., Suntio I., Mackay D., (1990), "The Water Solubility of Crude Oils and Petroleum", *Oil and Chemical Pollution*, Vol. 7, pg. 57-84.

SINTEF, (2000), [Oil Weathering Manuals](http://www.sintef.no/units/chem/environment/main_OVM.htm), The Foundation for Scientific and Industrial Research at the Norwegian Institute of Technology, www.sintef.no/units/chem/environment/main_OVM.htm.

Sobey R., Barker C., (1997), "Wave-Driven Transport of Surface Oil", *Journal of Coastal Research*, 1997 Vol. 13, No. 2, pg. 490 – 496.

- Sobey R.**, (1983), "Fractional Step Algorithm for Estuarine Mass Transport", *International Journal for Numerical Methods in Fluid*, Vol. 3, 567 – 581.
- Spaulding D.B.**, (1972), A Novel Finite-Difference Formulation for Differential Expressions Involving Both First and Second Derivatives, *Int Journal Numerical Methods Engineering*, 4:551.
- Spaulding D.B.**, (1994), The PHOENICS reference manual V2.0.
- Spaulding M.**, (1988), "A State-of-the-art Review of Oil Spill Trajectory and Fate Modeling", *Oil and Chemical Pollution*, Vol. 4, pg. 39 – 55.
- Stiver W.**, Mackay D., (1984), "Evaporation Rate of Spills of Hydrocarbons and Petroleum Mixtures", *Environmental Science Technology*, Vol. 18, pg. 834 – 840.
- Stolsenbach, K. D.**, Madsen, O. S., Adams, E. E., Pollack, A. M., Cooper, C. K., (1977), "A Review and Evaluation of Basic Techniques for Predicting the Behavior of Surface Oil Slicks" *Report 222, Dep of Civil Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.*
- Streeter V.**, Wylie B., (1985), Mecánica de los Fluidos. *Mc Graw Hill*, 6ta ed., México.
- Venkatram A.**, (1982), "A Framework for Evaluating Air Quality Models", *Boundary-Layer Meteorology*, 24, 371 - 385.
- Venkatram A.**, (1983), "Uncertainty in Predictions from Air Quality Models", *Boundary-Layer Meteorology*, 27, 185 - 196.
- Venkatram A.**, (1999), "Applying a Framework for Evaluating the Performance of Air Quality Models", Sixth International Conference on Harmonization within Atmospheric Dispersion Modeling for Regulatory Purposes, October, 11-14, 1999, INSA of Rouen, France.
- Versteeg H.**, Malalasekera W., (1995), An Introduction to Computational Fluid Dynamics – The Finite Volume Method, *Longman Scientific and Technical*, Malacia.
- Vicente y Rodríguez W.**, (2000), Simulación Numérica de la Combustión y Formación de Contaminantes en Llamas Turbulentas Premezcladas Pobres, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, España.

Villarreal A., Anguiano F., (1996), Diseños Experimentales: Conceptos y Aplicaciones, DEPEFI, UNAM.

Vongvisessomjai S., Fuh Y., Yin A, (1993), "A Mathematical Model of an Oil Spill in the Uppergulf of Thailand", *Oil and Petrochemical Pollution*, Vol. 1, No. 2.

Willmott C., (1981), "On the Validation of Models", *Physical Geography*, Vol. 2, No. 2, 184-194.

Wu J.,(1975), "Wind-Induced Drift Currents", *Journal Fluid Mechanics*, Vol. 68, No. 1, pg. 49 – 70.

Wu J., (1980), "Wind-Stress Coefficients over Sea Surface near Neutral Conditions – A Revisit", *Journal of Physical Oceanography*, Vol. 10, pg. 727 – 740.

Yapa P., Shen H., (1994), "Modeling River Oil Spills: a Review, *Journal of Hydraulic Research*, Vol. 32, No. 5, pg. 765 – 782.

Zannetti P., (1990), Air Pollution Modeling: Theories, Computational Methods and Available Software, IBM Scientific Centre, Norway.

Zhi-wei L., Shu-Shen, Z., Mead C., (2000), "Modeling of the Behavior of Marine Oil Spills: Applications Based on Random Walk Techniques", *Journal of Environmental Sciences*, Vol. 12, No. 1, pg. 1 – 6.

Zhubrin S., (1997), "ROSA: Mathematical Background and Applications", *VII International PHOENICS User Conference*, Sevilla, España.