Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Faculdade de Engenharia

Élida Santos da Silva

Efluentes de 66 plataformas de produção de petróleo e gás natural, Bacia de Campos, Brasil: monitoramento, diagnóstico e avaliação de tendências

Rio de Janeiro
2018

Élida Santos da Silva

Efluentes de 66 plataformas de produção de petróleo e gás natural, Bacia de Campos, Brasil: monitoramento, diagnóstico e avaliação de tendências

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Saneamento Ambiental – Controle da Poluição Urbana e Industrial.

Orientadora: Prof[a] Dr[a]. Marcia Marques Gomes

Rio de Janeiro

2018

CATALOGAÇÃO NA FONTE

UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

S586 Silva, Élida Santos da.
Efluentes de 66 plataformas de produção de petróleo e gás natural, Bacia de Campos, Brasil: monitoramento, diagnóstico e avaliação de tendências / Élida Santos da Silva. – 2018.
246f.

Orientador: Márcia Marques Gomes.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia ambiental - Teses. 2. Água - Poluição por petróleo - Teses. 3. Indústria offshore de petróleo - Teses. 4. Toxicologia ambiental - Teses. I. Gomes, Márcia Marques. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. III. Título.

CDU 504.5:622.323

Bibliotecária: Júlia Vieira – CRB7/6022

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Élida Santos da Silva

Efluentes de 66 plataformas de produção de petróleo e gás natural, Bacia de Campos, Brasil: Monitoramento, diagnóstico e avaliação de tendências

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Saneamento Ambiental – Controle da Poluição Urbana e Industrial.

Aprovado em 23 de agosto de 2018.

Banca Examinadora:

_____

Prof[a]. Dr[a]. Marcia Marques Gomes (Orientadora)

Faculdade de Engenharia - UERJ

_____

Prof. André Luís de Sá Salomão

Faculdade de Engenharia - UERJ

_____

Dr. Jorge Antônio Lopes

Petróleo Brasileiro S.A. - PETROBRAS

Rio de Janeiro

2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família e familiares, principalmente à minha mãe, Rosa, e minhas irmãs, Aline e Laís, pelo contínuo exemplo do caminho do conhecimento.

Agradeço imensamente ao Angelo por ter me acompanhado e me apoiado no cotidiano desta jornada, desde a decisão de participar da seleção do mestrado até os momentos finais desta dissertação.

Aos meus amigos e colegas de trabalho que me ajudaram a ter acesso a todos os dados usados nesta dissertação e por me darem força para me manter no mestrado. Praticamente todo o pessoal da CGPEG de alguma forma contribuiu para que este projeto de mestrado pudesse ser executado. Agradeço especificamente ao João por permitir que eu conciliasse trabalho e mestrado mesmo em momentos adversos e por autorizar meu afastamento do trabalho pelo período que foi possível. Agradeço também ao Itagyba por concordar com a continuidade da minha licença.

Ao IBAMA, agradeço pela concessão do meu afastamento do trabalho para me dedicar exclusivamente ao mestrado.

À ANP pelo bom atendimento e envio dos dados.

À professora Marcia Marques, que aceitou me orientar neste projeto de mestrado e me auxiliou, além das questões acadêmicas, a ter diferentes visões sobre questões e problemas relacionados ao projeto.

Agradeço também aos colegas da equipe de pesquisa da professora Marcia pela boa convivência e ajuda, quando solicitada.

Aos companheiros de PEAMB, turma de 2016, pelo apoio mútuo nesta caminhada do mestrado. A todos os profissionais do PEAMB, professores e técnicos, pela assistência acadêmica prestada.

Aos meus amigos pelo incentivo ao estudo e por compreenderam minha ausência quando foi preciso.

Serei sempre grata a todos vocês!

RESUMO

SILVA, Élida Santos da. *Efluentes de 66 plataformas de produção de petróleo e gás natural, Bacia de Campos/Brasil*: monitoramento, diagnóstico e avaliação de tendências. 2018. 246f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

Atividades de produção de petróleo e gás natural geram efluentes com potencial significativo para causar impactos ambientais. Considerando o aumento na oferta de áreas para realização destas atividades no Brasil, o presente estudo teve por objetivo contribuir com um diagnóstico detalhado da qualidade dos efluentes descartados por 66 plataformas *offshore* na Bacia de Campos, avaliando padrões e tendências. O estudo foi realizado com base em relatórios ambientais de monitoramento de água de produção, águas oleosas e efluentes de sistema de injeção, referentes a 66 plataformas offshore da Bacia de Campos, no período de 2012 a 2016. A água de produção foi o efluente descartado pela maioria das plataformas e o de maior volume de descarte no mar. Embora exista limite de lançamento para a concentração de óleos e graxas (TOG) nos efluentes, uma carga de 695 a 942 toneladas de óleos e graxas foram lançadas ao mar por meio de descarte de água de produção no período considerado. Efluentes de sistema de injeção apresentaram aumento de volume descartado no período, indicando que maior atenção deve ser dada ao gerenciamento de tais efluentes, principalmente por não possuírem limites de lançamento e por conterem substâncias biocidas, inibidoras de incrustação e de limpeza das membranas. Os registros e relatos de descarte de águas oleosas no período foram irregulares, indicando a necessidade de melhorias no gerenciamento da atividade. Análises de tendência evidenciaram o aumento de volume e da carga poluidora da água de produção. Estatísticas descritivas da água de produção indicaram grande variabilidade nas concentrações para variáveis monitoradas segundo Resolução CONAMA 393/2007. De forma geral, a água de produção apresentou concentrações para variáveis químicas compatíveis com este tipo de efluente e com valores provenientes de outras regiões produtoras de petróleo. Porém, em termos de valores medianos, observaram-se maiores concentrações de bário e dos radioisótopos rádio-226, rádio-228, além do aumento da toxicidade associada às amostras estudadas, se comparadas a estudo pretérito de água de produção do Brasil. Análises de componentes principais (PCA) e de correlações entre a toxicidade da água de produção (expressa pela Concentração de Efeito Não-Observável-CENO) e variáveis químicas, indicam que BTEX, naftaleno, fenantreno, radioisótopos e salinidade foram as variáveis mais importantes para descrever a composição química da água de produção, tanto em termos de concentrações quanto em termos de associação com toxicidade. As correlações entre ecotoxicidade (CENO) e variáveis químicas indicaram que menos de 10% da variabilidade em termos de toxicidade da água de produção é explicada por variáveis químicas monitoradas. Um estudo comparativo entre diferentes sistemas de tratamento utilizados na Bacia de Campos sugeriu que o uso de filtros praticado por poucas plataformas foi eficiente para reduzir de forma significativa ($p<0,05$) a concentração de variáveis químicas da água de produção assim como a

toxicidade deste efluente sendo, portanto, uma medida recomendada para os sistemas de tratamentos que não possuem filtros. Os resultados indicam que o gerenciamento dos efluentes das plataformas *offshore* podem ser aperfeiçoados, com melhor registro de volumes e cargas poluidoras lançadas ao mar. É também reforçada a recomendação por parte do IBAMA para substituição no método de quantificação de TOG, implementação de filtros nos sistemas de tratamento e uma avaliação da contribuição de biocidas, inibidores de incrustação e produtos usados na limpeza de membranas para a toxicidade final dos efluentes.

Palavras-chave: Água de produção; Água oleosa; Efluentes de sistema de injeção; Plataformas *offshore* de produção de petróleo, Análise de componentes principais; Ecotoxicidade.

ABSTRACT

SILVA, Élida Santos da. *Effluents from 66 oil and gas offshore platforms in Campos Basin, Brazil:* monitoring, diagnosis and trends. 2018. 246f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

Oil and gas production activities generate effluents with significant potential to cause environmental impacts. Considering the increase in the number of areas to perform these activities in Brazil, the present study aimed to contribute with a detailed diagnosis of the quality of effluents discarded by offshore platforms in the Campos Basin, evaluating patterns and trends. The study was based on environmental monitoring reports of produced water, oily waters and effluents from the injection system, referring to 66 offshore platforms of the Campos Basin, in the period from 2012 to 2016. The produced water was the effluent discarded by most of the platforms and the one of greater volume of discard in the sea. Although there is a threshold value for the concentration of oil and grease (TOG) in the effluents, a load of 695 to 942 tons of TOG have been released into the sea together with production waters discharged during the period. The volume of injection system effluent increased during the period, indicating that greater attention is needed in its management, mainly because this effluent has no threshold value for disposal, and it contains substances acting as biocides, incrustation inhibitors and membrane cleaners. The records and reports of oily water discharged were irregular indicating the need for improvements in the management. Trend analyzes showed the increase in volume and the pollutant load of the production water. Descriptive statistics of production water indicated great variability in the concentrations of chemical and toxicity, which are monitored according to CONAMA Resolution 393/2007. In general, the produced water presented concentrations for chemical variables compatible with this type of effluent and with values coming from other oil producing regions. However, in terms of median values, it was observed higher concentrations of barium, radio-226 and radio- radio-228, in addition to the increased toxicity associated with the studied samples, when compared to a previous study conducted with production water in Brazil. Principal component analysis (PCA) and analysis of correlations between production water toxicity (expressed by the Concentration of Non-Observed Effect-CENO) and chemical variables indicate that BTEX, naphthalene, phenanthrene, radioisotopes and salinity were the variables more important to describe the chemical composition of the produced water, both in terms of concentrations and in terms of association with toxicity. In this sense, the correlations between ecotoxicity (CENO) and chemical variables indicated that less than 10% of the variability in terms of produced water toxicity is explained by these monitored chemical variables. A comparative study between different treatment systems used in the Campos Basin suggested that the use of filters practiced by a few platforms reduced significantly ($p < 0.05$) the concentration of chemical variables in the production water as well as the ecotoxicity of this effluent and filtering is therefore recommended. The results indicate that offshore platform effluent management can be improved, with better records of volumes and pollutant loads. Additional recommendations include: replacement of the TOG quantification method;

installation of filters in the treatment systems and; an evaluation of the contribution of substances such as biocides, incrustation inhibitors and membrane cleaners to the final effluents ecotoxicity.

Keywords: Produced water; Oily wastewater; Injection system effluent; Oil and gas offshore platforms; Ecotoxicity; Principal component analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Componentes e etapas de desenvolvimento da dissertação.....	26
Figura 1.1 -	Consumo mundial de petróleo entre 2007 e 2016.....	29
Figura 1.2 -	Produção mundial de petróleo entre 2007 e 2016.....	30
Figura 1.3 -	Mapa das Bacias Sedimentares brasileiras.....	32
Figura 1.4 -	Produção de petróleo no Brasil entre 2007 e 2016.....	33
Figura 1.5 -	Processos gerais desenvolvidas em uma plataforma de produção de petróleo e gás natural.....	40
Figura 1.6 -	Esquema geral de geração e descarte de efluentes em atividade de produção de petróleo e gás natural	43
Figura 2.1 -	Gráfico de distribuição percentual de plataformas de produção da Bacia de Campos de acordo com suas principais atividades desenvolvidas no período de 2012 a 2016.....	74
Figura 2.2 -	Mapa de localização das plataformas na Bacia de Campos e suas principais atividades.....	75
Figura 2.3 -	Gráfico de distribuição percentual de plataformas de produção da Bacia de Campos de acordo com seus efluentes de processo descartados no período de 2012 a 2016.....	76
Figura 2.4 -	Mapa de localização das plataformas e seus efluentes de processo descartados.....	77
Figura 2.5 -	Séries temporais de volumes totais de produção de petróleo e descarte de efluentes na Bacia de Campos.....	81
Figura 2.6 -	Séries temporais de volume e de carga poluidora de água de produção descartados na Bacia de Campos.....	83
Figura 2.7 -	Boxplot de produção de petróleo por plataforma Bacia de Campos 2012-2016.....	85
Figura 2.8 -	Boxplot de descarte de água de produção por plataforma Bacia de Campos 2012-2016.....	86
Figura 2.9 -	Boxplot de carga poluidora de água de produção por plataforma Bacia de Campos 2012-2016.....	87
Figura 2.10 -	Mapa de descartes médios de água de produção por plataforma para o período de 2012 a 2016.....	88
Figura 2.11 -	Mapa de cargas poluidoras médias da água de produção por plataforma para o período de 2012 a 2016.....	89
Figura 2.12 -	Boxplot de volume de descarte de efluente de URS sem Biocida por plataforma Bacia de Campos 2012-2016.....	90
Figura 2.13 -	Boxplot de volume de descarte de efluente de URS com Biocida por plataforma Bacia de Campos 2012-2016.....	91
Figura 2.14 -	Mapa de volumes médios de efluentes de URS sem biocida por plataforma para o período de 2012 a 2016.....	91

Figura 2.15 - Mapa de volumes médios de efluentes de URS com biocida por plataforma para o período de 2012 a 2016..... 92
Figura 2.16 - Médias de descarte de água de produção e de efluentes de URS por plataforma para o período de 2012 a 2016..... 93
Figura 2.17 - Boxplot de volume de descarte de águas oleosas por plataforma Bacia de Campos 2012-2016..... 94
Figura 2.18 - Boxplot de carga poluidora de águas oleosas por plataforma Bacia de Campos 2012-2016..... 95
Figura 2.19 - Série histórica e linha de tendência para a razão água de produção: óleo produzido..... 96
Figura 2.20 - Série histórica e linha de tendência para a razão carga poluidora de água de produção: óleo produzido..... 98
Figura 2.21 - Série histórica e linha de tendência para produção de petróleo..... 99
Figura 3.1 - Gráfico de Setores para pontos de descarte de água de produção por plataforma..... 108
Figura 3.2 - Gráfico de Setores para sistemas de tratamento de água de produção por plataforma..... 108
Figura 3.3 - Boxplot de bário por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016..... 113
Figura 3.4 - Boxplot de ferro por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016..... 114
Figura 3.5 - Boxplot de manganês por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016..... 115
Figura 3.6 - Boxplot de HPA por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016..... 119
Figura 3.7 - Boxplot de naftaleno por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016..... 120
Figura 3.8 - Boxplot de fenantreno por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016..... 120
Figura 3.9 - Boxplot de BTEX por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016..... 123
Figura 3.10 - Boxplot de benzeno por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016..... 124
Figura 3.11 - Boxplot de tolueno por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016..... 124
Figura 3.12 - Boxplot de etilbenzeno por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016..... 125
Figura 3.13 - Boxplot de o-xileno por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016..... 125
Figura 3.14 - Boxplot de m,p-xileno por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016..... 126
Figura 3.15 - Boxplot de fenóis por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016..... 128
Figura 3.16 - Boxplot de HTP por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016..... 129
Figura 3.17 - Boxplot de TOG por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016..... 130
Figura 3.18 - Boxplot de COT por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016..... 132
Figura 3.19 - Boxplot de nitrogênio amoniacal por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016..... 132
Figura 3.20 - Boxplot de salinidade por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016..... 133
Figura 3.21 - Boxplot de rádio_226 por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016..... 135
Figura 3.22 - Boxplot de rádio_228 por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016..... 135

Figura 3.23 - Boxplot de CENO por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016..... 137
Figura 4.1 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de TOG: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016) 144
Figura 4.2 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de HPA (totais): Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016) 145
Figura 4.3 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Naftaleno: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016) 146
Figura 4.4 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Fenantreno: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016). 146
Figura 4.5 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de BTEX: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016) 147
Figura 4.6 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Benzeno: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016). 147
Figura 4.7 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Tolueno: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016). 148
Figura 4.8 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Etilbenzeno: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016). 148
Figura 4.9 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de HTP: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016) 149
Figura 4.10 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Fenóis: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016) 149
Figura 4.11 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Rádio-226: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016) 150
Figura 4.12 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Rádio-228: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016) 150
Figura 4.13 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Salinidade: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016) 151
Figura 4.14 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Bário: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016) 152
Figura 4.15 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de CENO: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016) 152
Figura 4.16 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de TOG: Água de

produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016) 154
Figura 4.17 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de HPA (totais): Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016) 155
Figura 4.18 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Naftaleno: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016) 155
Figura 4.19 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Fenantreno: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016) 156
Figura 4.20 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de BTEX: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016) 156
Figura 4.21 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Benzeno: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016) 157
Figura 4.22 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Tolueno: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016) 157
Figura 4.23 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Etilbenzeno: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016) 158
Figura 4.24 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de HTP: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016) 158
Figura 4.25 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Fenóis: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016). 159
Figura 4.26 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Rádio-226: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016). 159
Figura 4.27 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Rádio-228: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016) 160
Figura 4.28 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Salinidade: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016) 160
Figura 4.29 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Bário: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016) 161
Figura 4.30 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de CENO: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016) 161
Figura 4.31 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de TOG: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016) 163

Figura 4.32 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de HPA (totais): Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016) 164
Figura 4.33 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Naftaleno: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016) 164
Figura 4.34 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Fenantreno: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016) 165
Figura 4.35 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de BTEX: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016) 165
Figura 4.36 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Benzeno: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016) 166
Figura 4.37 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Tolueno: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016) 166
Figura 4.38 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Etilbenzeno: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016) 167
Figura 4.39 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Fenóis: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016) 167
Figura 4.40 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de HTP: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016) 168
Figura 4.41 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Rádio-226: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016) 168
Figura 4.42 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Rádio-228: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016) 169
Figura 4.43 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Bário: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016) 169
Figura 4.44 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Salinidade: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016) 170
Figura 4.45 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de CENO: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016) 170
Figura 4.46 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de TOG: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016) 173
Figura 4.47 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de HPA (totais): Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016). 173

Figura 4.48 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Naftaleno: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016) 174
Figura 4.49 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Fenantreno: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016). (sem valores atípicos no Boxplot) 174
Figura 4.50 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de BTEX: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016) 175
Figura 4.51 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Benzeno: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016) 175
Figura 4.52 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Tolueno: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016) 176
Figura 4.53 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Etilbenzeno: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016). 176
Figura 4.54 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Fenóis: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016) 177
Figura 4.55 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de HTP: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016) 177
Figura 4.56 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Rádio-226: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016) 178
Figura 4.57 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Rádio-228: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016) 178
Figura 4.58 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Salinidade: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016) 179
Figura 4.59 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Bário: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016) 179
Figura 4.60 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de CENO: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016) 180
Figura 6.1 - Gráfico de Carga Fatorial da água de produção da Bacia de Campos - Simulação 1..... 196
Figura 6.2 - Dendograma da água de produção da Bacia de Campos - Simulação 1. 197
Figura 6.3 - Gráfico de Carga Fatorial da água de produção da Bacia de Campos - Simulação 2..... 198
Figura 6.4 - Gráfico de Escores da água de produção da Bacia de Campos - Simulação 2..... 199

Figura 6.5 - Dendograma da água de produção da Bacia de Campos - Simulação 2. 200

Figura 7.1 - Percentual de não-conformidades dos ensaios de ecotoxicidade da água de produção da Bacia de Campos (2012 a 2016) 213

Figura 7.2 - Boxplots de CENO-NC Não-conforme (n=83) e CENO-Conf. Conforme (n=83) da Água de Produção - Bacia de Campos (2012 a 2016). a) Boxplot com todos os valores representados. b) Boxplots sem representação dos valores atípicos para CENO 214

Figura 7.3 - Boxplots de CENO Não-conforme (n=83) e CENO Conforme (n=402) da Água de Produção - Bacia de Campos (2012 a 2016). a) Boxplot com todos os valores representados. b) Boxplots sem representação dos valores atípicos para CENO..... 215

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Limites de descarte para água de produção e águas oleosas no Brasil, Canadá, Estados Unidos e Mar do Norte..... 63

Tabela 2.1 - Monitoramentos de efluentes industriais descartados pelas unidades marítimas de produção de petróleo e gás natural acompanhados pelo IBAMA..... 66

Tabela 2.2 - Estratégia para a levantamento e organização dos dados das plataformas 68

Tabela 2.3 - Resumo das estatísticas descritivas calculadas..... 72

Tabela 2.4 - Estatística descritiva e produção de petróleo e descarte de efluentes..... 80

Tabela 3.1 - Estratégia para a levantamento e organização dos dados das plataformas 102

Tabela 3.2 - Sistemas de tratamento de água de produção nas plataformas da Bacia de Campos..... 109

Tabela 3.3 - Estatística descritiva para compostos inorgânicos da água de produção... 112

Tabela 3.4 - Estatística descritiva para HPA da água de produção..... 117

Tabela 3.5 - Estatística descritiva para BTEX da água de produção..... 122

Tabela 3.6 - Estatística descritiva para fenóis, HTP e TOG da água de produção..... 127

Tabela 3.7 - Estatística descritiva para COT, N-amoniacal e salinidade..... 131

Tabela 3.8 - Estatística descritiva para Rádio-226 e Rádio-228..... 134

Tabela 3.9 - Estatística descritiva para CENO..... 136

Tabela 4.1 - Plataformas selecionadas para estudo da eficiência de tratamento..... 141

Tabela 4.2 - Resumo das diferenças estatisticamente significativas e não-significativas entre água de produção derivada de diferentes tratamentos em 4 plataformas (2012-2016) 181

Tabela 5.1 - Resumo dos resultados das análises de regressão para CENO e demais compostos da água de produção..... 186

Tabela 5.2 Resumo dos resultados da análise de regressão múltipla com relação à variável CENO..... 190

Tabela 7.1 Condições de preservação e armazenamento de amostras para ensaios crônicos..... 205

Tabela 7.2 Resumo de limites analíticos mínimos e máximos (dependendo do método do laboratório) aplicados às análises das variáveis químicas da água de produção da Bacia de Campos (2012 a 2016) 209

Tabela 7.3 Resumo do levantamento das não-conformidades (NC) das amostras submetidas aos ensaios de ecotoxicidade da água de produção da Bacia de Campos (2012 a 2016) 212

Tabela 7.4 - Resultado do Teste t (n=83) para avaliação de efeito das não-conformidades em amostras dos ensaios de ecotoxicidade da água de produção da Bacia de Campos (2012 a 2016) 214

Tabela 7.5 - Resultado do Teste t (n=83 e n=402) para avaliação de efeito das não-conformidades em amostras dos ensaios de ecotoxicidade da água de produção da Bacia de Campos (2012 a 2016) 215

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BSW	Basic Sediments and Water
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xileno
CCME	Canadian Council of Ministers of the Environment
CENO	Concentração de Efeito Não Observado
CEO	Concentração de Efeito Observado
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CGPEG	Coordenação Geral de Petróleo e Gás
CGMac	Coordenação Geral de Licenciamento Ambiental de Empreendimentos Marítimos e Costeiros
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPROD	Coordenação de Licenciamento Ambiental de Produção de Petróleo e Gás
COT	Carbono orgânico total
DILIC	Diretoria de Licenciamento
EIA/ RIMA	Estudo de Impacto Ambiental/ Relatório de Impacto Ambiental
E&P	Exploração e Produção
EPA	Environmental Protection Agency, U.S.
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HTP	Hidrocarbonetos Totais de Petróleo
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IOGP	International Association of Oil and Gas Producers
MARPOL 73/78	Convenção Internacional para a Prevenção da Poluição por Navios
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MME	Ministério de Minas e Energia
NORM	Naturally Occurring Radioactive Materials
NT	Nota Técnica
PCA	Análise de Componentes Principais
PCP	Projeto de Controle da Poluição
TOG	Teor de óleos e graxas
URS	Unidade de Remoção de Sulfatos

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO 21

Objetivo Geral 27

Objetivos Específicos 27

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 28

1.1 Produção do petróleo no Brasil e no mundo 28

1.2 Sistemas de produção *offshore* de petróleo e gás natural no Brasil: uma breve descrição 34

1.3 Efluentes gerados na produção de petróleo e gás natural 40

1.3.1 Água de produção 44

1.3.2 Água oleosa 48

1.3.3 Efluente do sistema de injeção de água 50

1.4 Questões ambientais ligadas ao descarte dos efluentes 53

1.4.1 Hidrocarbonetos de Petróleo 54

1.4.2 Fenóis 56

1.4.3 Metais 57

1.4.4 Radioisótopos 58

1.4.5 Sais 58

1.4.6 Produtos Químicos 59

1.5 Marco legal ambiental. 60

2 CARCARTERIZAÇÃO DAS PLATAFORMAS E ANÁLISES VOLUMÉTRICAS ... 65

2.1 Monitoramento do efluente e papel do IBAMA 65

2.2 Abordagem Metodológica 67

2.2.1 Identificação e caracterização das plataformas *offshore* 68

2.2.2 Levantamento e agrupamento das informações das características dos efluentes 70

2.2.3 Levantamento e agrupamento das informações de produção de petróleo e gás natural 71

2.2.4 Tratamento dos dados - análises estatísticas 71

2.3 Resultados e Discussão 73

2.3.1 Identificação das plataformas offshore..... 73

2.3.2 Produção de petróleo e descarte de efluentes – Totais da Bacia..... 79

2.3.3 Produção de petróleo e descarte de efluentes – Totais por plataforma..... 84

2.3.4 Séries temporais e análise de tendência para razões entre a produção de petróleo e o descarte de efluentes..... 95

2.4 Conclusões..... 99

3 ANÁLISES SEMESTRAIS DE ÁGUA DE PRODUÇÃO..... 102

3.1 **Abordagem Metodológica**..... 102

3.1.1 Identificação dos equipamentos e tratamentos aplicados à água de produção..... 103

3.1.2 Levantamento e agrupamento das características da água de produção..... 103

3.1.3 Tratamento dos dados - análises estatísticas..... 104

3.2 Resultados e Discussão..... 107

3.2.1 Identificação dos equipamentos e tratamentos aplicados à água de produção..... 107

3.2.2 Características da água de produção 110

3.3 Conclusões..... 138

4 EFICIÊNCIA DE TRATAMENTO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO: ESTUDO DE CASO..... 140

4.1 Abordagem Metodológica..... 140

4.1.1 Seleção das plataformas do estudo de caso..... 140

4.1.2 Tratamento dos dados - análises estatísticas..... 141

4.2 Resultados e Discussão..... 142

4.2.1 Plataforma P-31..... 142

4.2.2 Plataforma P-57..... 152

4.2.3 Plataforma FPSO Espírito Santo..... 162

4.2.4 Plataforma FPSO Fluminense..... 171

4.3 Conclusões..... 181

5 CORRELAÇÕES ENTRE VARIÁVEIS QUÍMICAS E TOXICIDADE DA ÁGUA DE PRODUÇÃO: REGRESSÃO SIMPLES E MÚLTIPLA..... 183

5.1 Abordagem Metodológica..... 183

5.1.1 Regressão simples..... 183

5.1.2 Regressão múltipla..... 184

5.2 Resultados e Discussão..... 185

5.2.1 Análises de Regressão Simples..... 185

5.2.2 Análise de Regressão Múltipla..... 190

5.3 Conclusões..... 192

6 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA) 194

6.1 Abordagem Metodológica..... 194

6.2 Resultados e Discussão..... 195

6.2.1 Simulação 1 (dezessete variáveis) 195

6.2.2 Simulação 2 (doze variáveis) 197

6.3 Conclusões..... 201

7 APRESENTAÇÃO E QUALIDADE DOS DADOS DE MONITORAMENTO SEMESTRAL DA ÁGUA DE PRODUÇÃO..... 202

7.1 Abordagem Metodológica..... 202

7.1.1 Características das análises químicas da água de produção..... 203

7.1.2 Características das análises de ecotoxicidade da água de produção..... 204

7.1.3 Análises Estatísticas – Avaliação dos efeitos das não-conformidades (NC) sobre a ecotoxicidade das amostras..... 205

7.1.4 Formato de apresentação dos relatórios anuais e documentos/laudos apensados..... 206

7.2 Resultados e Discussão..... 206

7.2.1 Características das análises químicas empregadas no monitoramento da água de produção, empresas e procedimentos..... 206

7.2.2 Características das análises de ecotoxicidade empregadas no monitoramento da água de produção..... 210

7.2.3 Formato de apresentação dos relatórios anuais e documentos/laudos apensados..... 216

7.3 Conclusões..... 216

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES...... 219

REFERÊNCIAS..... 224

APÊNDICE A - IDENTIFICAÇÃO DAS PLATAFORMAS E ANÁLISES VOLUMÉTRICAS..... 234

APÊNDICE B - CORRELAÇÕES ENTRE VARIÁVEIS QUÍMICAS E TOXICIDADE DA ÁGUA DE PRODUÇÃO: REGRESSÃO SIMPLES E MÚLTIPLA..... 244

APÊNDICE C - ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS..... 245

INTRODUÇÃO

No decorrer dos últimos anos as atividades de exploração e produção de petróleo e gás natural tiveram grande expansão no território brasileiro. De acordo com dados apresentados no Anuário Estatístico de 2017, publicado pela Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis - ANP (ANP, 2017a), e no Boletim Anual de Exploração e Produção de Petróleo e Gás Natural - 2016, publicado pelo Ministério de Minas e Energia - MME (MME, 2017), no ano de 2016 a produção nacional de petróleo apresentou crescimento de 3,2% em relação ao ano anterior, atingindo a média de 2,5 milhões de barris de petróleo produzidos por dia. Este crescimento segue a tendência apresentada nos no período de 2007 a 2016, cujo aumento acumulado de produção de petróleo foi de 42,3%. Em referência ao gás natural, este aumento de produção também se manteve ao longo destes citados anos, com crescimento de 7,6% no ano de 2016 e acumulado de 108,7% durante dez anos.

No cenário internacional também foi observado aumento na produção mundial de petróleo e gás natural. No ano de 2016 houve crescimento de 0,5% de produção de petróleo e de 0,6% de produção de gás natural, ambos em relação ao ano anterior. Os dois maiores produtores de petróleo do ano de 2016 foram os Estados Unidos e Arábia Saudita, sendo cada um responsável pela produção de 13,4% do petróleo mundial. Em relação ao gás natural, os Estados Unidos produziram no ano 21,1% do gás natural mundial. No mesmo ano, o Brasil foi responsável pela produção de 2,8% do petróleo e 0,7% do gás natural mundiais, ocupando assim a nona posição de produção mundial de petróleo e trigésima posição de produção mundial de gás natural (ANP, 2017a).

De acordo com a ANP (2017b), mesmo com a crescente atividade de exploração e produção (E&P) de petróleo e gás natural no Brasil, as reservas provadas destes recursos aumentaram no período compreendido entre os anos de 2000 e 2016 de 8,5 bilhões para 12,7 bilhões de barris de petróleo e de 221 bilhões para 378 bilhões de metros cúbicos de gás natural. O documento salienta que embora historicamente sejam apresentadas crescentes produções nacionais e que mais de setecentas áreas no país estivessem sob contrato E&P até o mês de maio de 2017, ainda existe um enorme potencial de aumento destas atividades em

território nacional, considerando além das reservas nacionais, o comparativo com as atividades de E&P que são desenvolvidas em outros países como Estados Unidos e Argentina. No sentido de aproveitamento do potencial da indústria do petróleo brasileira, estão planejados até o ano de 2019 sucessivas rodadas de licitações, ofertando blocos para atividade de E&P em diferentes bacias sedimentares, tanto bacias terrestres quanto bacias marítimas, incluindo blocos nos quais as atividades de produção de petróleo e gás natural ainda não são desenvolvidas e blocos em bacias onde as atividades são historicamente desenvolvidas, como na Bacia de Campos e em áreas de grande interesse econômico como blocos na área do denominado Pré-Sal, cujas reservas são consideradas como uma das maiores do mundo e de excelente viabilidade econômica (ANP, 2017b; ODDONE, 2017).

Tendo em vista o histórico de aumento anual da produção de petróleo e gás natural, além das recentes publicadas ofertas de novas áreas para a exploração petrolífera no país, a expectativa é de que ocorra incremento nas atividades de exploração e produção de petróleo e gás no país para próximos anos. Segundo ANP (2017b) e Oddone (2017) com as iniciativas de retomada do setor de petróleo e gás previstas para os próximos anos, o Brasil deverá apresentar maior destaque no mercado mundial de petróleo e gás natural. Estimativas da ANP para o período entre os anos de 2017 e 2027 preveem investimentos em E&P superiores a R$ 840 Bilhões e mais 39 unidades atuando na atividade de produção de petróleo e gás natural (ODDONE, 2017). O Plano Decenal de Expansão de Energia 2026 (MME; EPE, 2017), apresenta as expectativas do governo brasileiro para a produção nacional de petróleo e gás natural, incluindo a previsão para o ano de 2026 do dobro da produção de petróleo em referência a produção de petróleo do ano 2016.

A indústria de E&P é notoriamente uma indústria de relevante interesse global, visto o consumo/dependência atual de petróleo e seus derivados e também todos os seus aspectos econômicos associados à exploração e produção destes combustíveis fósseis, que vão desde a prestação de serviços e construção de estruturas necessárias à realização das atividades até às arrecadações decorrentes da efetiva produção de petróleo, como por exemplo com impostos e *royalties* (MME; EPE, 2014). Porém, além dos benefícios econômicos gerados pelo estabelecimento da indústria do petróleo, são observados efeitos negativos decorrentes destas atividades que podem se manifestar em processos políticos, econômicos, sociais e

ambientais (MME; EPE, 2014; MARTINS et al., 2015; O'ROURKE; CONNOLLY, 2003; TEXEIRA, 2008).

Considerando os impactos socioambientais decorrentes das atividades de produção de petróleo o gás natural, esta atividade é elencada como potencialmente poluidora e utilizadora de recursos naturais pela Política Nacional do Meio Ambiente, Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981 e consequentemente esta atividade está sujeita ao procedimento de licenciamento ambiental (BRASIL, 1981). Atualmente os procedimentos para o licenciamento ambiental de empreendimentos de exploração e produção de petróleo e gás natural desenvolvidas em ambiente marinho são definidos pela Portaria Nº 422, de 26 de outubro de 2011 do Ministério do Meio Ambiente – MMA (MMA, 2011). Por esta normativa, o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA é o órgão responsável por estes licenciamentos ambientais. Estes licenciamentos demandam estudos ambientais prévios sob responsabilidade do empreendedor contendo, dentre outros, a avaliação dos impactos ambientais dos empreendimentos. Além dos estudos ambientais requeridos para o licenciamento ambiental, a Portaria MMA 422/2011 traz o instrumento de Avaliação Ambiental de Área Sedimentar – AAAS como um processo de avaliação ambiental para subsídio do planejamento estratégico de políticas para oferta de blocos para desenvolvimento da indústria de E&P (MMA, 2011). A AAAS foi instituída no ano seguinte à publicação da Portaria MMA 422/2011 pela Portaria Interministerial MME-MMA nº 198/2012 (MME; MMA, 2012).

Em matéria de impactos ambientais, tal qual ocorre em outras atividades industriais, é inerente à produção de petróleo e gás natural a geração de efluentes. O efluente diretamente ligado ao processamento do petróleo é a água de produção, fluido presente nos reservatórios de petróleo e que por este motivo pode ser recuperado dos reservatórios juntamente ao gás e ao óleo nos processos de produção de petróleo e gás natural (BAKKE; KLUNGSØYR; SANNI, 2013; CLARK; VIEL, 2009; C-NLOPB, 2010; EKINS; VANNER; FIREBRACE, 2007; FAKHRU'L-RAZI et al., 2009; GUERRA; DAHM; DUNDORF, 2011; IFC, 2015; IOGP, 2005; NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011; VEIL et al., 2004). Além da geração do efluente água de produção, as unidades marítimas de produção de petróleo e gás natural, ou plataformas *offshore*, também podem gerar outros efluentes tais como as águas oleosas, os efluentes de sistemas de injeção de água (provenientes de unidades de

remoção de sulfatos), os efluentes sanitários e outros (C-NLOPB, 2010; IFC, 2015; IBAMA, 2011).

Dentre os efluentes citados, aqueles relacionados diretamente à atividade de produção de petróleo e gás natural são: água produzida, efluentes oleosos e efluentes do sistema de injeção de água. Em referência à composição destes efluente, eles apresentam composição química variada, sendo composta por diferentes substâncias e elementos, tais como metais, hidrocarbonetos, sais, materiais radioativos e aditivos químicos, que apresentam o potencial de gerar efeitos adversos no ambiente em que são descartados (ARTHUR et al., 2011; EKINS; VANNER; FIREBRACE, 2007; IFC, 2015; NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011). Em relação aos volumes de geração e descarte destes efluentes, existe uma grande variabilidade a depender de cada plataforma *offshore* considerada e o tempo de produção de cada reservatório. Porém, de forma geral, a água produzida, também chamada de água de produção, é o efluente de maior volume de geração (BRETAS, 2011; CLARK; VIEL, 2009; GUERRA; DAHM; DUNDORF, 2011; IOGP, 2005; IOGP, 2017; NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011).

Considerando as produções mundiais de água produzida e de petróleo produzido o *International Association of Oil and Gas Producers* (IOGP, 2017), mostrou que o volume de geração deste efluente pode ser superior ao volume de petróleo produzido, e apenas em 2016 para cada tonelada de petróleo produzido 0,6 toneladas de água de produção foi descartada, e 0,5 toneladas de água de produção foi reinjetada nos reservatórios. No Brasil informações publicadas pela ANP e analisadas por Gomes (2014) indicam que até o ano de 2013 o volume de produção de água produzida ainda não tinha atingido o volume de petróleo produzido, porém observou-se um crescimento histórico nesta proporção entre água e óleo produzidos, e em 2013 a proporção foi de 0,89.

Deste modo, uma unidade marítima de produção de petróleo e gás natural pode gerar quantidades significativas de efluentes ao longo do seu período de operação. A título de exemplo, as plataformas *offshore* mais modernas destinadas à produção de petróleo e gás natural que atuam no Brasil preveem a geração de diferentes efluentes, incluindo água produzida, águas oleosas e efluentes do sistema de injeção de água. Consequentemente estas plataformas são equipadas para tratá-los. Uma plataforma de produção de petróleo construída para atuar na área do Pré-Sal prevê, por exemplo, o tratamento e descarte de 120.000 m³/dia de água

produzida, descarte de 12.720m³/dia de efluentes do sistema de injeção de água e possui dois tanques com capacidade de receber aproximadamente 3.500m³ de águas oleosas para tratamento (PETROBRAS, 2013).

Especificamente em alusão aos impactos ambientais decorrente do descarte de efluentes nas atividades de E&P, a legislação ambiental brasileira e os processos de licenciamento ambiental estabelecem monitoramentos tanto ambientais e quanto dos próprios efluentes, além de estabelecer limites para o descarte dos mesmos (CONAMA, 2005; CONAMA, 2007; CONAMA, 2011; IBAMA, 2011).

O acompanhamento do licenciamento ambiental, e consequentemente o acompanhamento dos resultados dos monitoramentos ambientais e de efluentes exigidos para as atividades de E&P, é feito integralmente pelo IBAMA, que anualmente recebe das empresas operadoras das unidades marítimas de produção de petróleo e gás natural relatórios com os resultados destes monitoramentos. Existe, portanto, uma vasta quantidade de informações sobre o descarte de efluentes a partir de plataformas *offshore*. Estas informações produzidas e reportadas ao órgão ambiental devem, além de servir como base para verificação do cumprimento de normativas ambientais aplicáveis, auxiliar o aperfeiçoamento da gestão ambiental das atividades de produção de petróleo e gás natural desenvolvidas em ambiente marinho.

Assim, tendo em vista o prognóstico de aumento nas produções de petróleo e gás natural e a expectativa de realização destas atividades também em áreas ainda não exploradas, intensificam-se as preocupações ambientais ligadas ao aumento da geração e de descarte no mar de efluentes ligados a esta atividade produtiva.

Neste sentido, a presente dissertação traça um diagnóstico sobre os efluentes industriais (água de produção, água oleosa e efluentes do sistema de injeção de água) descartados por unidades marítimas de produção de petróleo e gás natural atuantes na Bacia de Campos, considerando os descartes ocorridos no período do ano de 2012 ao ano de 2016 e analisando aspectos ambientais, ecotoxicológicos e gerenciais relacionados à atividade em foco.

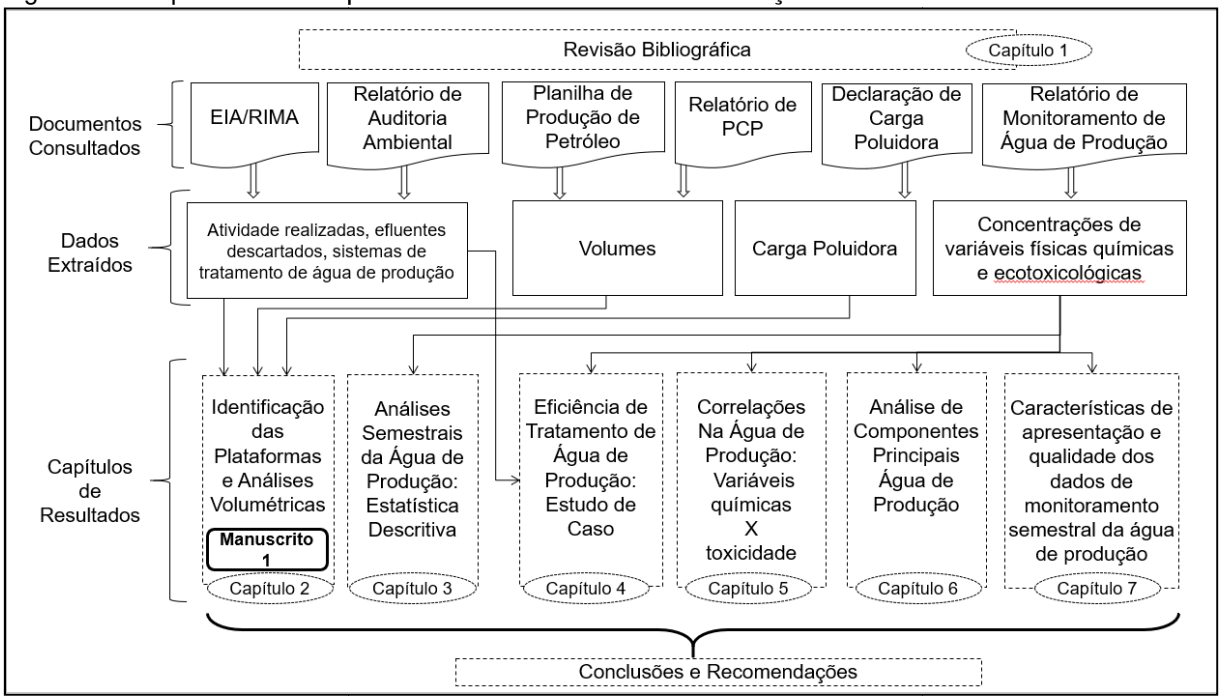
Estrutura da Dissertação

A presente dissertação está estruturada em oito capítulos. O Capítulo 1 apresenta revisão da literatura sobre a produção de petróleo e gás natural, incluindo descrição sobre os sistemas de produção *offshore* do Brasil e os tipos de efluentes gerados e descartados por estes sistemas, considerando suas principais características, formas de gerenciamento e questões ambientais ligadas ao descarte no mar. Nos dois últimos subitens do Capítulo 1 são apresentadas as normativas ambientais ligadas ao descarte dos efluentes industriais bem como o papel desenvolvido pelo IBAMA no contexto de descarte dos efluentes.

Cada um dos Capítulos de 2 ao 7 apresenta as atividades associadas a cada objetivo específico estabelecido, as abordagens metodológicas utilizadas, resultados e discussão, além de conclusões referentes a cada um desses objetivos.

Ao final, são apresentadas as conclusões gerais da dissertação como um todo, com indicação dos aspectos que requerem melhorias em termos de gerenciamento dos efluentes gerados nas plataformas, tendo como estudo de caso a Bacia de Campos. A Figura 1 apresenta fluxograma simplificado das diferentes etapas de desenvolvimento da presente dissertação.

Figura 1: Componentes e etapas de desenvolvimento da dissertação.



Fonte: A autora, 2018.

OBJETIVO GERAL

Contribuir com o aperfeiçoamento da gestão ambiental associada ao setor de óleo e gás, por meio de um diagnóstico detalhado das características químicas e ecotoxicidade dos efluentes (água de produção, águas oleosas e efluentes do sistema de injeção de água) descartados pelas plataformas da Bacia de Campos no período de 2012 a 2016, avaliando padrões e tendências.

Objetivos Específicos

1. Por meio de revisão da bibliografia, traçar um cenário quanto à produção de petróleo no Brasil e seus aspectos ambientais com foco nos efluentes líquidos gerados;
2. Analisar os volumes e carga poluidora dos efluentes industriais descartados pelas plataformas, avaliando padrões e tendências entre 2012-2016;
3. Analisar as variáveis químicas e de ecotoxicidade da água de produção;
4. Avaliar a eficiência dos tratamentos da água de produção em quatro plataformas onde dois sistemas de tratamento distintos são aplicados;
5. Construir modelo que descreva as relações entre as variáveis químicas (variáveis explicativas) e a ecotoxicidade da água de produção por meio da variável Concentração de Efeito Não-Observado CENO (variável resposta);
6. Aplicar Análise de Componentes Principais (PCA) para substituir o número extenso de variáveis originais por um número menor que explique a variação observada;
7. Avaliar a qualidade das informações e os procedimentos aplicados quanto ao acondicionamento e armazenamento das amostras de água de produção, comparando com as normas aplicáveis;
8. Propor medidas de melhoria nos sistemas de coleta, registro e encaminhamento ao IBAMA dos relatórios de monitoramento dos efluentes em pauta.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Produção do petróleo no Brasil e no mundo

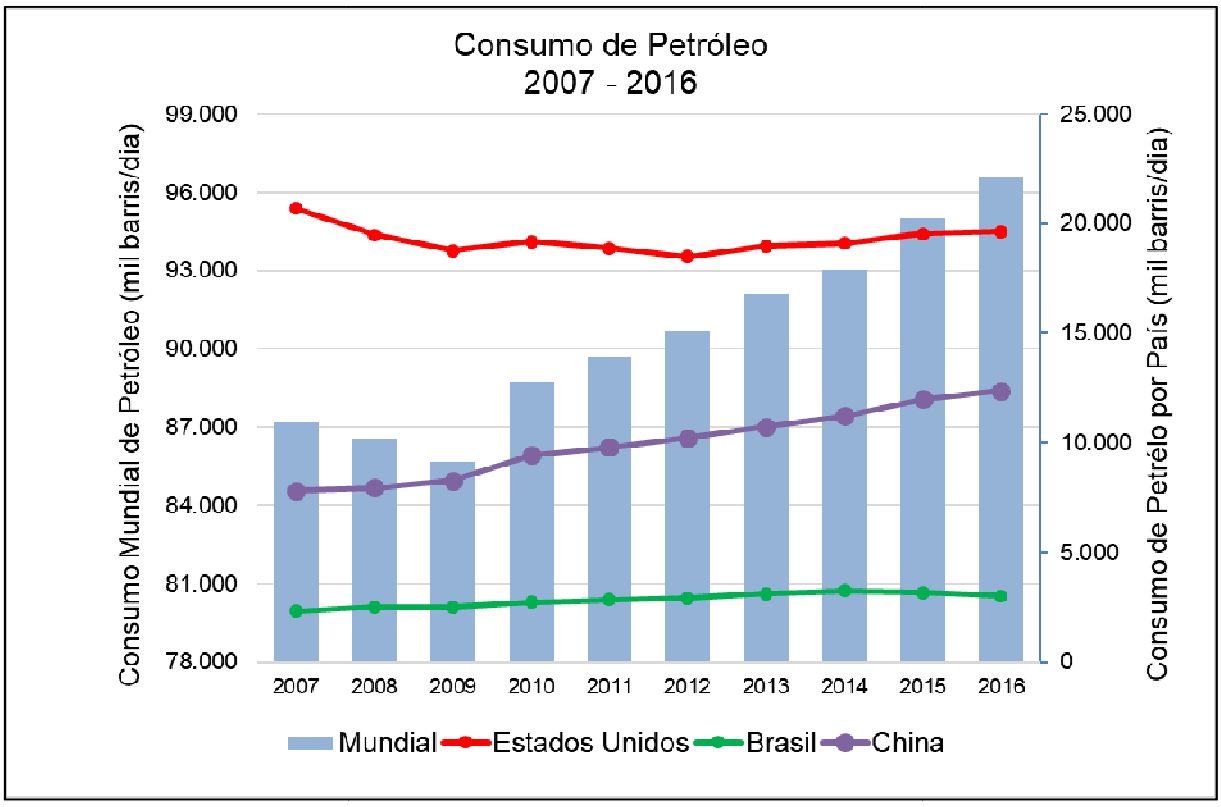
O petróleo e seus derivados são recursos de grande importância mundial tanto em termos energéticos, quando usados como combustíveis, quanto em termos de compostos derivados não energéticos, que são usados em diferentes setores da economia, como ocorre por exemplo com plásticos, solventes e produtos da indústria farmacêutica (THOMAS, 2004).

Especificamente sobre o uso de petróleo e seus derivados como fonte energética, o Relatório do Balanço Energético Nacional 2017 pela Empresa de Pesquisa Energética – EPE (2017) aponta que em 2014 o petróleo e o gás natural foram responsáveis por mais de 50% da oferta mundial de energia e representaram mais de 50% da energia mundial consumida. Considerando os setores consumidores dos derivados do petróleo, o relatório mostrou que o setor de transportes é o maior consumidor destes produtos. Neste sentido, o setor de transportes apresenta histórico de crescimento de consumo de derivados do petróleo. Este setor passou de 45% de consumo de derivados de petróleo para 64,5% em 2014. Este padrão de consumo de petróleo e derivados para fins energéticos pelo setor de transporte também foi verificado no Brasil, onde foi observado o consumo superior a 50% no período de 2007 a 2016.

Em referência ao consumo total de petróleo pelo setor energético, apesar de alguns países terem apresentado quedas de consumo esporádicas, é observado crescente consumo de petróleo e seus derivados (ANP, 2017a; EPE, 2017). Os Estados Unidos, seguidos da China, se mantiveram nos últimos 10 anos como os maiores consumidores de petróleo. No Brasil o consumo de petróleo também apresentou aumento nesta última década (ANP, 2017a). A Figura 1.1, confeccionada com base nos dados da ANP (2017a), apresenta gráfico com os quantitativos mundiais de petróleo consumido, mostrando também os consumos do Brasil e dos Estados Unidos.

Sustentando e acompanhando o crescente consumo de petróleo, as atividades de exploração e produção de petróleo e gás natural vem sendo desenvolvidas e estimuladas ao longo das últimas décadas, refletindo-se nos números de produção de petróleo e gás natural no Brasil e no Mundo.

Figura 1.1 – Consumo mundial de petróleo entre 2007 e 2016.



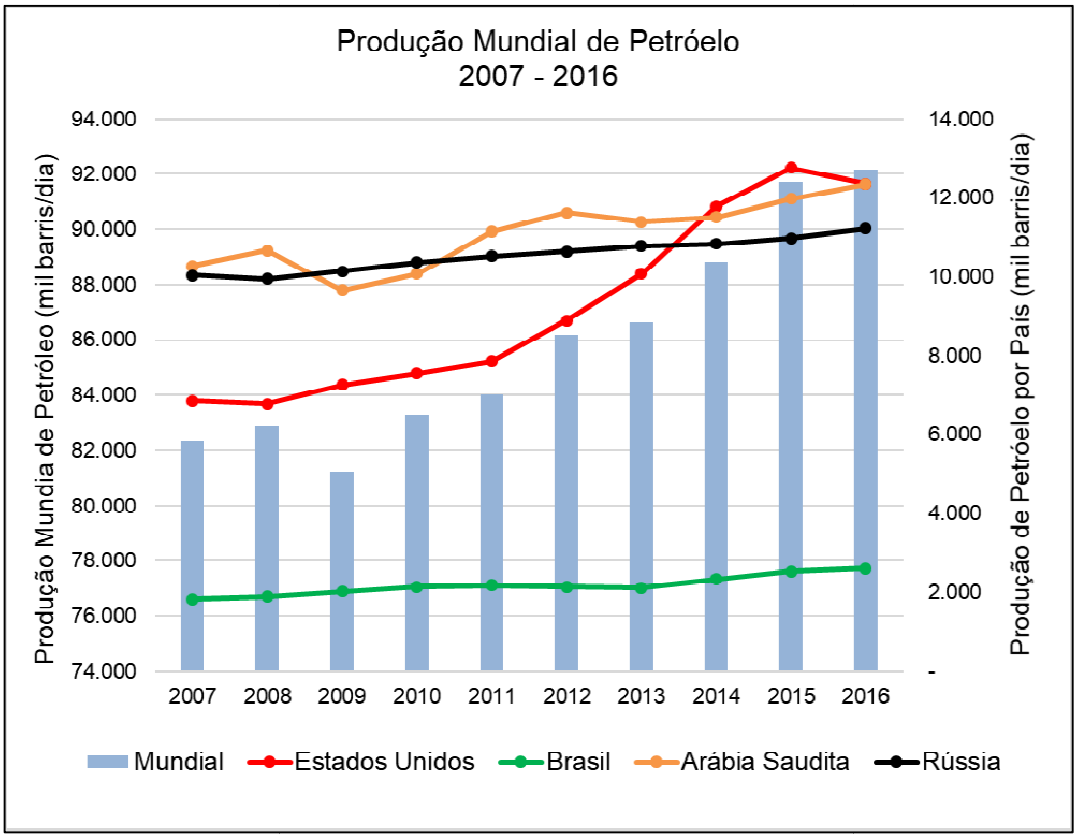
Fonte: A autora, 2017 (Baseado em ANP, 2017a).

A Figura 1.2 mostra gráfico contendo os volumes de petróleo produzido no mundo, dando destaque aos países que mais produzem e ao Brasil na última década (ANP, 2017a; THOMAS, 2004). De acordo com ANP (2017a) é observado aumento constante na produção mundial de petróleo na última década e no ano de 2016 este aumento foi de 0,5%. Os Estados Unidos foram os maiores produtores de petróleo em 2016, seguidos da Arábia Saudita. Cada um destes países foi responsável por mais de 13% da produção mundial de petróleo. No Brasil também foi observado aumento de produção na última década, atingindo aumento acumulado de mais de 40% de produção de petróleo e de mais de 100% de gás natural. Cabe destacar que no ano de 2016 o aumento na produção de petróleo nacional foi de 3,2% em relação ao ano anterior, ocupando assim a nona posição no ranking mundial de produção de petróleo.

As atividades de exploração e produção de petróleo e gás natural no Brasil acontecem em todo o território nacional, tanto em bacias sedimentares terrestres quanto marítimas. O poço descobridor de petróleo em território nacional foi

perfurado em 1939 na Bahia, Recôncavo Baiano, este poço foi o de número 163 perfurado no país e foi fundamental para as atividades de E&P no Brasil. Na década de 1970 foram iniciadas perfurações de poços na Bacia de Campos. A partir destas perfurações foi descoberto o grande potencial produtor de petróleo desta bacia, acarretando no aumento dos esforços para produção de petróleo no mar, especificamente na Bacia de Campos. As descobertas das reservas de petróleo na Bacia de Campos foram aumentando com os estudos na área, consagrando assim a região como grande produtora de petróleo e gás natural. Além da Bacia de Campos, outras bacias sedimentares tanto marítimas quanto terrestres foram e são, até os dias atuais, alvos de estudos geológicos objetivando a descoberta de reservas de petróleo e a exploração destas reservas (ANP, 2015; MORAIS, 2013; THOMAS, 2004).

Figura 1.2 – Produção mundial de petróleo entre 2007 e 2016.



Fonte: A autora, 2017 (Baseado em ANP, 2017a).

No sentido de busca de reservas petrolíferas, o último grande marco para o país foi a descoberta de grandes acumulações de petróleo no Polígono do Pré-Sal, cujas reservas possuem grandes acumulações de óleo de alto valor comercial, com

baixo risco exploratório e, portanto, é considerado como área estratégia para o governo brasileiro (MORAIS, 2013; PPSA, 2017). De acordo com Morais (2013), os estudos geológicos no Pré-Sal se iniciaram em 2001 e os primeiros indícios de óleo foram encontrados em poços perfurados em 2005 na Bacia de Santos. As perfurações em camada de Pré-Sal em diferentes áreas de Bacia de Santos mostraram o grande potencial produtor de petróleo desta camada. Em continuidade aos estudos e perfurações na Bacia de Santos, foram perfurados poços também na camada Pré-Sal na Bacia de Campos, que mostraram a extensão destes reservatórios de Pré-Sal em áreas além das descobertas na Bacia de Santos. Este polígono foi definido pela Lei nº 12.351, de 2010 e possui a extensão aproximada de 149 mil km² em águas profundas do mar entre os estados de Santa Catarina e do Espírito Santo (BRASIL, 2010; PPSA, 2017).

A Figura 1.3 mostra o mapa com a localização das bacias sedimentares brasileiras e dos blocos e campos de atividades de E&P no ano de 2017 e evidencia que as atividades ocorrem em diferentes regiões, além de dar destaque à extensão do Polígono do Pré-Sal (ANP, 2017c).

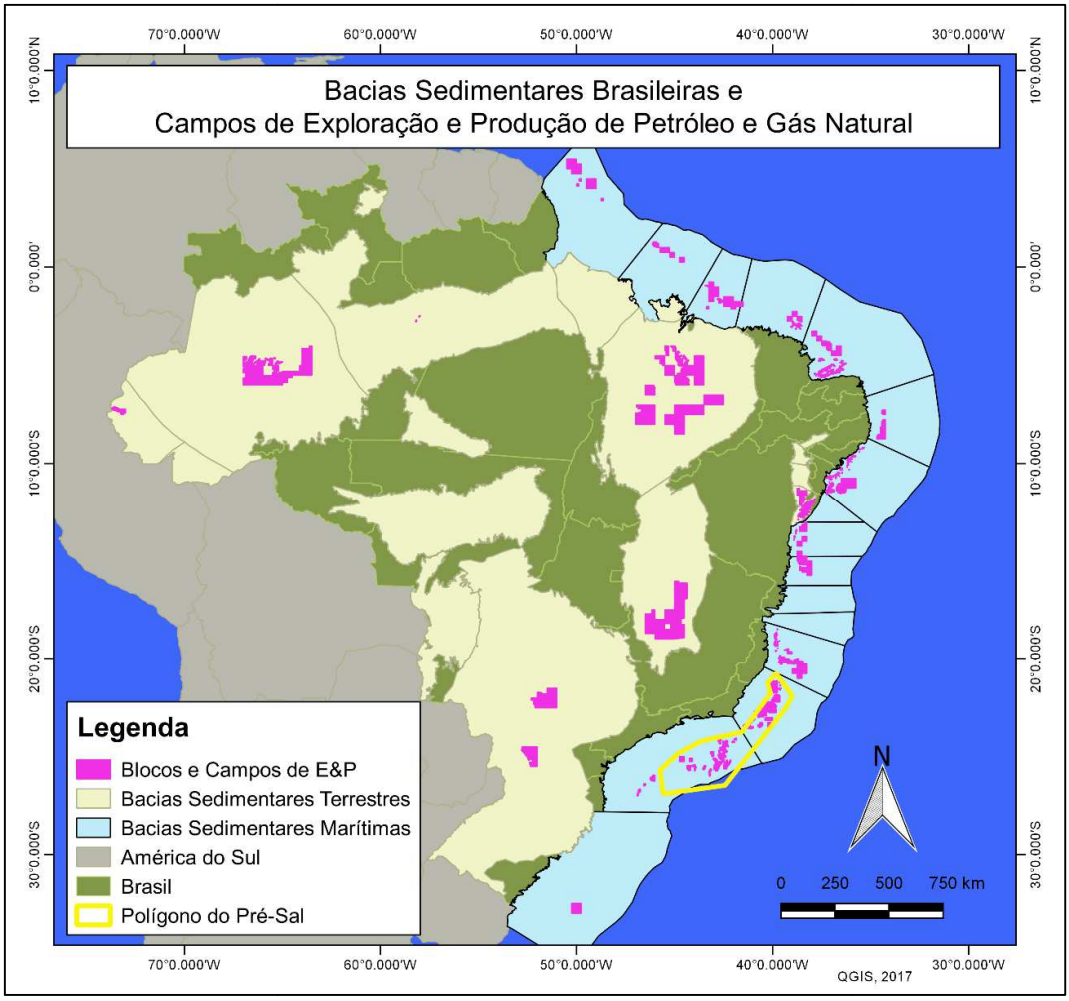
Especificamente sobre a produção de petróleo e gás natural, no ano de 2016 existiam 8527 poços produtores. Destes poços 7772 estavam em terra e 755 se localizavam o mar. Os estados com poços produtores em terra foram Amazonas, Maranhão, Ceará, Rio Grande do Norte, Alagoas, Sergipe, Bahia e Espírito Santo. Os estados com poços marítimos foram Ceará, Rio Grande do Norte, Alagoas, Sergipe, Bahia, Espírito Santos, Rio de Janeiro e São Paulo (ANP, 2017a).

Ainda que as atividades brasileiras de produção de petróleo e gás natural ocorram em bacias sedimentares ao longo do território nacional e embora o número de poços produtores de petróleo e gás natural localizados em terra seja superior ao número de poços em bacias sedimentares marítimas, as bacias sedimentares marítimas são historicamente responsáveis pelo maior volume de produção, sendo no ano de 2016 responsáveis por 94% do volume de petróleo e 77% do volume de gás natural produzidos (ANP, 2017a).

Dentre as bacias sedimentares marítimas, as do sudeste brasileiro, as Bacias de Campos, Santos e Espírito Santo, são as que apresentam historicamente os maiores volumes de produções. Destaque é dado à produção do Pré-Sal que em 2016 representou mais de 40% da produção nacional de petróleo, com 1 milhão de barris de petróleo por dia e 14,5 bilhões de m³ de gás natural por dia, um aumento

de mais de 30% em relação ao ano de 2015 (ANP, 2017a). É importante destacar que em 2017 a produção de petróleo na área do Pré-Sal já correspondia a 47% da produção nacional, com óleo de alta qualidade, confirmando assim a importante viabilidade econômica da produção de petróleo na camada Pré-Sal (ANP, 2017b).

Figura 1.3 - Mapa das Bacias Sedimentares brasileiras.

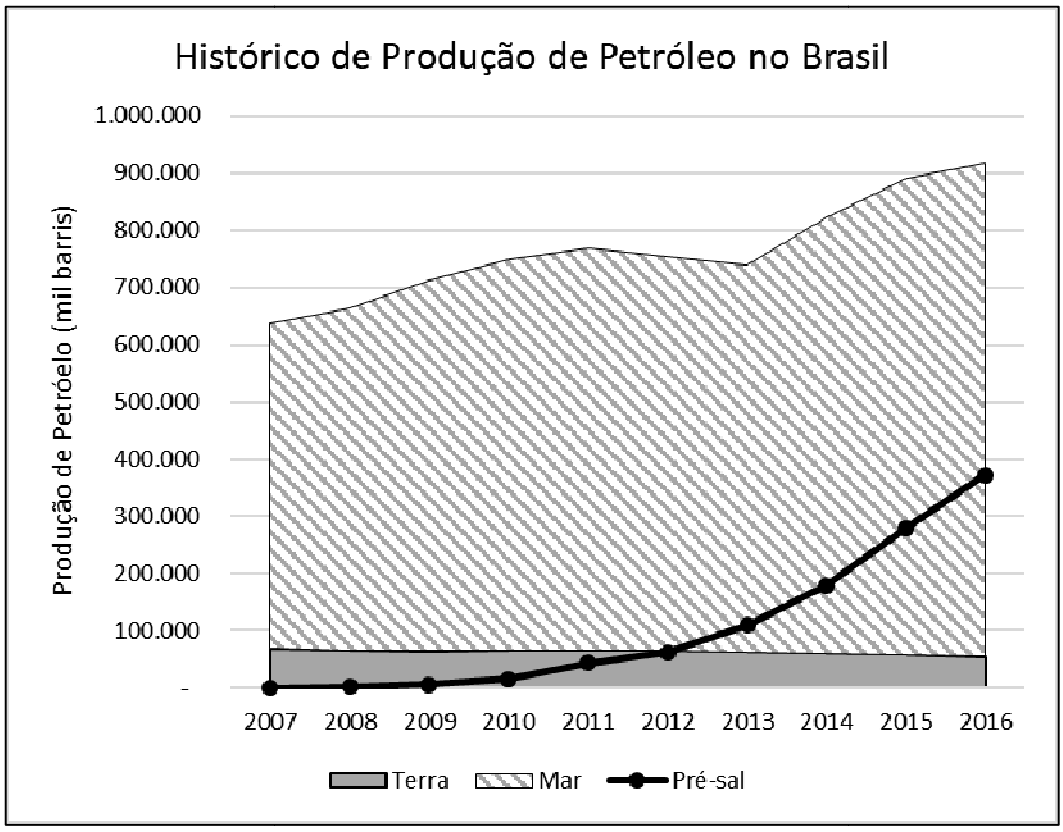


Fonte: A autora, 2017 (Baseado em ANP, 2017c).

Em termos de valores absolutos, no ano de 2016 a produção de petróleo no Brasil foi de mais de 918,7 milhões de barris de petróleo, sendo os poços terrestres responsáveis por produzir 54,688 milhões de barris de petróleo e os poços marítimos pela produção aproximada de 864,043 milhões de barris de petróleo. Apenas os poços do Pré-Sal que foram responsáveis pela produção de aproximadamente 372,746 milhões de barris. No mesmo ano a produção da Bacia de Campos como um todo que foi de mais de 83 milhões de m³ de petróleo (ANP,

2017a). O histórico de produção do Brasil separado pelas produções de bacias terrestres e marítimas é apresentado na Figura 1.4.

Figura 1.4 - Produção de petróleo no Brasil entre 2007 e 2016



Fonte: A autora, 2017 (Baseado em ANP, 2017a).

Em termos de perspectivas para atividades de E&P no país, espera-se um aumento das produções de petróleo e gás natural, considerando que no Brasil existem consideráveis reservas destes combustíveis fósseis. As reservas totais de petróleo do Brasil aumentaram na última década indo de 20.380,4 milhões de barris em 2007 para 22.657,1 milhões de barris de 2016. As reservas em campos marítimos de petróleo eram de 21.615,0 milhões de barris em 2016. As reservas provadas de petróleo, aquelas que de acordo com as leis, tecnologias e economias atuais são recuperáveis comercialmente com elevado grau de certeza, eram de 12 bilhões de barris no mar, sendo 51% destas reservas localizadas no Pré-Sal. Estes números evidenciam a importância em termos de atividades atuais e futuras das atividades marítimas de E&P notadamente nas bacias marítimas e no Pré-Sal (ANP, 2017a; 2017b).

O governo brasileiro em 2017 por meio das Resoluções n^{os} 02/2017, 06/2017, 09/2017, 10/2017 e 16/2017 do Conselho Nacional de Política Energética – CNPE, autorizou rodadas de licitações para atividades de E&P em várias bacias sedimentares no país. A ANP em junho de 2017 publicou o documento "Oportunidades no Setor de Petróleo e Gás Natural no Brasil - Rodadas de Licitações 2017-2019" (ANP, 2017b), neste documento são apresentadas as áreas a serem ofertadas e em estudos para oferta entre os anos de 2017 e 2019. Estas resoluções que incluem áreas terrestres e marítimas, nas bacias sedimentares de Camamu-Almada, Campos, Ceará, Espírito Santo, Foz do Amazonas, Jacuípe, Paraná, Parecis, Pelotas, Pernambuco-Parnaíba, Potiguar, Recôncavo, Santos, Sergipe-Alagoas e Solimões. Nas bacias de Campos e Santos a previsão é de oferta inclusive e áreas do Pré-Sal (ANP, 2017b).

O documento ANP (2017b) apresenta também alguns resultados potenciais das rodadas de licitações, dentre estes resultados, estão citados novos investimentos na ordem de US$ 80 bilhões, a possibilidade de vinte sondas de perfuração atuando simultaneamente gerando mais trezentas poços marítimos e acarretando na necessidade de mais dezessete unidades de produção.

Além das ofertas de áreas para as atividades de E&P, estão sendo tomadas outras medidas para uma manutenção dos investimentos das atividades *offshore*. Oddone (2017) elenca medidas para "destravar investimentos" no setor de E&P como por exemplo, a criação de calendário de oferta permanente de blocos, novas regulações sobre *royalties* e conteúdo local, mudanças contratuais e "agilizar a emissão de licenças ambientais".

Diante das perspectivas para o desenvolvimento das atividades de produção de petróleo e gás natural, é imprescindível que a compreensão das atividades em si e seus impactos socioambientais também seja aprofundada e desenvolvida para o acompanhamento das questões ambientais envolvidas. Cabe destacar esta necessidade de entendimento dos impactos socioambientais principalmente pois o licenciamento ambiental por vezes pode ser considerado um fator com potencial de "atrapalhar" o crescimento da indústria.

1.2 Sistemas de produção *offshore* de petróleo e gás natural no Brasil: uma breve descrição

A atividade de produção de petróleo é definida pela Lei n° 9.478, de 6 de agosto de 1997 em seu Art. 6 como “conjunto de operações coordenadas de extração de petróleo ou gás natural de uma jazida e de preparo para sua movimentação” (BRASIL, 1997). Em outras palavras a produção de petróleo é a fase em que o petróleo e o gás natural são extraídos dos reservatórios e preparados para o seu escoamento/ transporte.

Para a realização da atividade de produção de petróleo e gás natural no mar são instalados Sistemas de Produção. Estes sistemas de produção são compostos por poços produtores (e seus equipamentos); linhas de fluxo da produção e de controle; plataforma (de diferentes tipos e equipamentos); e sistema de escoamento (E&P FORUM; UNEP, 1997; MATOS, 2011; PETROBRAS, 2006).

A escolha do sistema de produção como um todo e da plataforma, depende de cada atividade a ser desenvolvida, sua localização geográfica e de características como a capacidade de armazenamento da produção e os sistemas de escoamento da produção. Na atividade de produção de petróleo e gás natural, os fluidos dos reservatórios (gás, óleo e água) são captados nos poços produtores e conduzidos até as plataformas pelas linhas de fluxo, ou seja, os fluidos são extraídos dos poços e elevados até as plataformas. As plataformas de produção de petróleo e gás natural podem ser de diferentes tipos e possuem a finalidade de realizar processos de separação dos fluidos; processamento do óleo e do gás; tratamento de água produzida; e escoamento da produção de óleo e gás via dutos ou navios. Nem todas as plataformas pertencentes aos sistemas de produção são capazes de realizar todas estas etapas, consequentemente o desenvolvimento de um campo de produção de petróleo e gás natural pode ser composto por um conjunto de plataformas com finalidades distintas. Além dos diferentes equipamentos destinados às atividades dos sistemas de produção de petróleo, existem diferentes tipos de plataformas. As plataformas se diferenciam basicamente pela sua estrutura geral, forma de posicionamento no mar, capacidade de estocagem e métodos de escoamento de óleo. (MATOS, 2011; PETROBRAS, 2006, 2017)

De acordo com Matos (2011) e PETROBRAS (2006, 2017) as plataformas dos sistemas de produção podem ser da seguinte forma:

- Fixas → como o nome sugere, são unidades mantidas fixas assoalho marinho por meio de estruturas rígidas. Não apresentam capacidade de armazenamento

da produção. São utilizadas em atividades desenvolvidas em águas rasas de até 300m de lâmina d'água;

- Semissubmersíveis (SS) → dotadas de sistemas flutuantes estabilizados em colunas que podem ser ancoradas ou não no assolho marinho, quando não são ancoradas utilizam de sistema de posicionamento dinâmico. Assim como as plataformas fixas, as SS não apresentam capacidade de armazenamento da produção. São usadas em lâmina d'água de rasa ou profundas, com mais de 2000m dependendo do sistema de ancoragem;
- TLWP (Tension Leg Wellhead Platform) → são sistemas flutuantes, se diferenciando das unidades semissubmersíveis pelo sistema ancoragem adotado. As TLWP são sempre ancoradas no assoalho marinho por cabos ou tendões tensionados. São usadas em lâmina d'água de até 1500m.
- FPSO (Floating Production, Storage and Offloading) → são plataformas flutuantes do tipo navio que produzem, estocam e fazem transferência de óleo direto para outros navios. Podem ser ancoradas ao assoalho marinho ou utilizarem de sistema de posicionamento dinâmico assim como as plataformas do tipo SS. Podem ser utilizadas em atividades que ocorrem em lâmina altas profundidades;
- FPU (Floating Production Unit) → são unidades tipo navio, diferenciando-se das FPSO por não apresentarem a capacidade de estocagem do óleo produzido;
- FSO (Floating, Storage and Offloading) → são unidades tipo navio. Se diferenciam dos FPSO pois não produzem petróleo, ou seja, não possuem interligações com poços produtores.

Em referência às atividades desenvolvidas nas plataformas de produção de petróleo e gás natural, após a coleta da produção vinda dos poços, uma série de atividades podem ser desenvolvidas. A seguir serão apresentadas breves descrições das principais etapas desenvolvidas pelas plataformas nos processos de produção de petróleo e gás natural (E&P FORUM; UNEP, 1997; MATOS, 2011; ARTHUR et al, 2011; PETROBRAS, 2006, 2013; THOMAS,2004):

Processamento primário do fluido produzido: as plataformas podem estar equipadas com separadores bifásicos, que separam a fase líquida da fase gasosa, ou separadores trifásicos, que separam óleo, água livre e gás. Estas separações

podem ocorrer em mais de uma etapa, passando o fluido produzido por separadores(s) bifásicos e/ou trifásico(s). Nestes separadores, alguns fatores como pressão, velocidade de entrada do fluido, densidades de cada uma das fases do petróleo, tempo de permanência no equipamento, entre outros, determinam o grau de separação dos fluidos de saída.

Processamento do gás: o gás separado no processamento primário geralmente é composto por gás natural, vapor d'água e outros componentes como gás sulfídrico e dióxido de carbono. Assim, o processamento do gás visa reduzir estes componentes enquadrando o gás nas especificações desejadas, para posterior separação das frações de interesse do gás natural, que são as frações leves. Geralmente são feitos processos de desidratação do gás e de dessulfurização para o enquadramento. Para a separação das frações leves podem ser usadas diferentes técnicas como a refrigeração, absorção resfriada ou turbo expansão, por exemplo. Além do escoamento do gás natural tratado para terra, o processamento do gás também permite que ele seja consumido na própria plataforma como combustível ou como auxiliar no método de elevação, por exemplo. A parte líquida do gás é adicionada ao óleo tratado para escoamento posterior. O gás excedente, que não foi escoado ou consumido pode ser queimado seguindo normativa específica da ANP.

Processamento do óleo: após o processamento primário, o óleo ainda pode conter água, nas emulsões óleo/água, e sólidos provenientes de processos corrosivos e de incrustações. Assim o processamento do óleo visa reduzir os teores de água e de sedimentos que não foram retidos no processamento primário. Os equipamentos de processamento de óleo promovem basicamente a desestabilização das emulsões via tratamentos térmicos, químicos ou físicos ou ainda uma combinação destes para a retirada da água presente no óleo. Os tratadores eletrostáticos são equipamentos comuns no processamento de petróleo em plataforma marítima. Nas atividades marítimas também é comum o uso de produtos químicos desemulsificantes para auxiliar na redução de água presente no óleo. Essa retirada de água do óleo produzido é requerida pois, além desta água poder gerar danos em equipamentos devido principalmente a corrosões e incrustações, o óleo processado deve possuir um teor máximo de água e sedimentos para ser aceito em refinarias e para ser

enquadrado na legislação de qualidade do petróleo, seguindo normativa específica da ANP.

Tratamento de água: toda a água separada no processamento primário e/ou no processamento do óleo é encaminhada para o sistema de tratamento de água produzida, que tipicamente é composto por equipamentos que visam reduzir teores de óleos presentes na água para posterior descarte no mar. Normalmente os equipamentos utilizados promovem a separação física e/ou físico-química do óleo presente na água. Além da opção de descarte, existe a possibilidade de tratamento desta água para reinjeção nos reservatórios porém, esta opção é pouco aplicada no Brasil, conforme estudos ambientais apresentados nos processos de licenciamento ambiental das plataformas *offshore* da Bacia de Campos, Apêndice A.

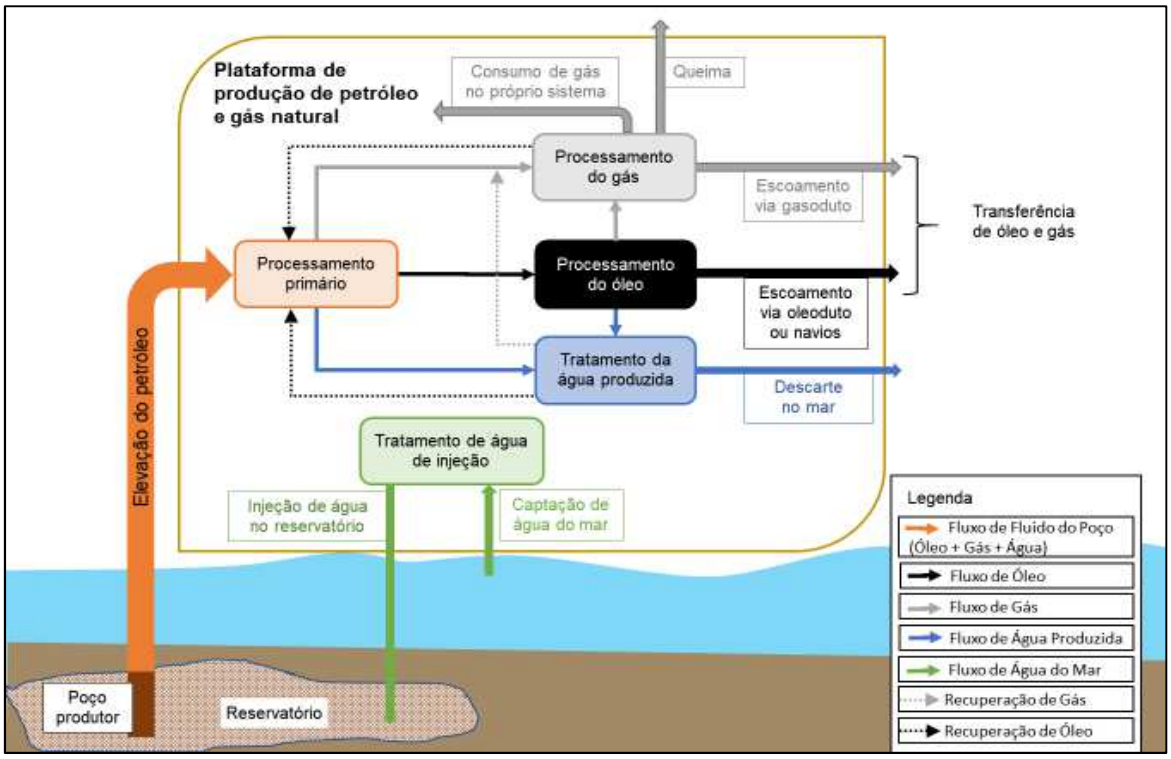
Transferência de óleo e gás: após o tratamento do óleo e do gás, estes produtos estão aptos ao escoamento. Nas atividades marítimas, tipicamente o gás é escoado via gasoduto para terra, onde ocorre a sua transformação comercial; e o óleo pode ser escoado para terra para posterior refino via oleodutos ou via transferência direta para navios, transferência via *offloading*. Plataformas do tipo FPSO e FSO possuem tanques de estocagem de óleo e podem reter este produto até o momento da transferência.

Métodos de recuperação/injeção de fluidos: a extração do petróleo é feita via poços produtores e pode ser aumentada por meio dos denominados métodos de recuperação. A recuperação primária é aquela cuja energia do próprio reservatório é suficiente para promover a migração dos fluidos dos reservatórios para os poços produtores. Porém, esta energia pode não estar presente ou não ser suficiente em alguns reservatórios para a viabilidade da produção. Assim, são utilizados métodos que auxiliam na recuperação de fluidos dos reservatórios. Em atividades marítimas a injeção de fluidos nos reservatórios é um dos métodos consagrados. O fluido injetado pode ser água ou gás. O objetivo da injeção dos fluidos é deslocar o óleo do reservatório para os poços. Além da injeção de fluidos existem outros métodos como por exemplo os térmicos, que objetivam reduzir a viscosidade do óleo promovendo seu deslocamento para os poços e métodos químicos, onde espera-se a interação do óleo com os produtos injetados a fim de viabilizar sua migração para os poços.

Conforme já mencionado, nem todas as plataformas dos sistemas de produção de petróleo e gás natural estão equipadas para realizar todos os processos descritos anteriormente. Porém, para ilustrar os processos gerais mais comuns nos sistemas marítimos de produção de petróleo e gás natural no Brasil, é apresentada a Figura 1.5 (E&P FORUM, UNEP, 1997; MATOS, 2011; PETROBRAS, 2006; THOMAS, 2004).

Os processamentos do óleo e do gás e os tratamentos de água produzida e de água de injeção, além feitos por meio de equipamentos, utilizam também uma série de produtos químicos. Estes produtos químicos são usados tanto para garantir a integridade dos equipamentos, como é o caso de produtos para prevenir corrosões e incrustações, quanto para auxiliar nos processos de produção por meio de auxílio na separação entre água, gás e óleo, como é o caso dos produtos que quebram emulsão. Alguns dos aditivos químicos amplamente utilizados na produção de petróleo e nos tratamentos de água de injeção e água produzida são os inibidores de corrosão, desemulsificantes, inibidores de incrustação, inibidores de hidrato de gás, coagulantes/floculantes e biocidas. Os volumes utilizados destes aditivos químicos dependem do tipo de petróleo, dos sistemas e equipamentos de produção de petróleo e gás natural, bem como dos sistemas de tratamento de água produzida e de água de injeção instalados nas plataformas (ARTHUR et al., 2011; GUERRA; DAHM; DUNDORF, 2011; HUDGINS, 1994; IFC, 2015; IOGP, 2005; NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011; PETROBRAS, 2013; SPINELLI et al., 2005).

Figura 1.5 - Processos gerais desenvolvidas em uma plataforma de produção de petróleo e gás natural.



Fonte: A autora, 2017 (Adaptado de E&P FORUM; UNEP, 1997; MATOS, 2011; PETROBRAS, 2006; THOMAS, 2004).

Hudgins (1994) e Neff, Lee e Deblois (2011) destacam que dependendo do aditivo químico ele pode ser solúvel eu água ou em óleo, assim de acordo com a solubilidade, os aditivos podem ser encontrados no petróleo produzido a ser transferido e/ou na água produzida a ser descartada no mar.

1.3 Efluentes gerados na produção de petróleo e gás natural

As plataformas dos sistemas de produção de petróleo e gás natural são unidades onde ocorrem simultâneas atividades, que vão desde atividades de alimentação e hospedagem, até as atividades propriamente inerentes ao processamento do óleo e do gás. A geração de efluentes ocorre em diversas etapas destas atividades (C-NLOPB, 2010; IBAMA, 2011; IFC, 2015; NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011; PETROBRAS, 2013).

De acordo com IFC (2015) os efluentes gerados na produção de petróleo e gás natural são:

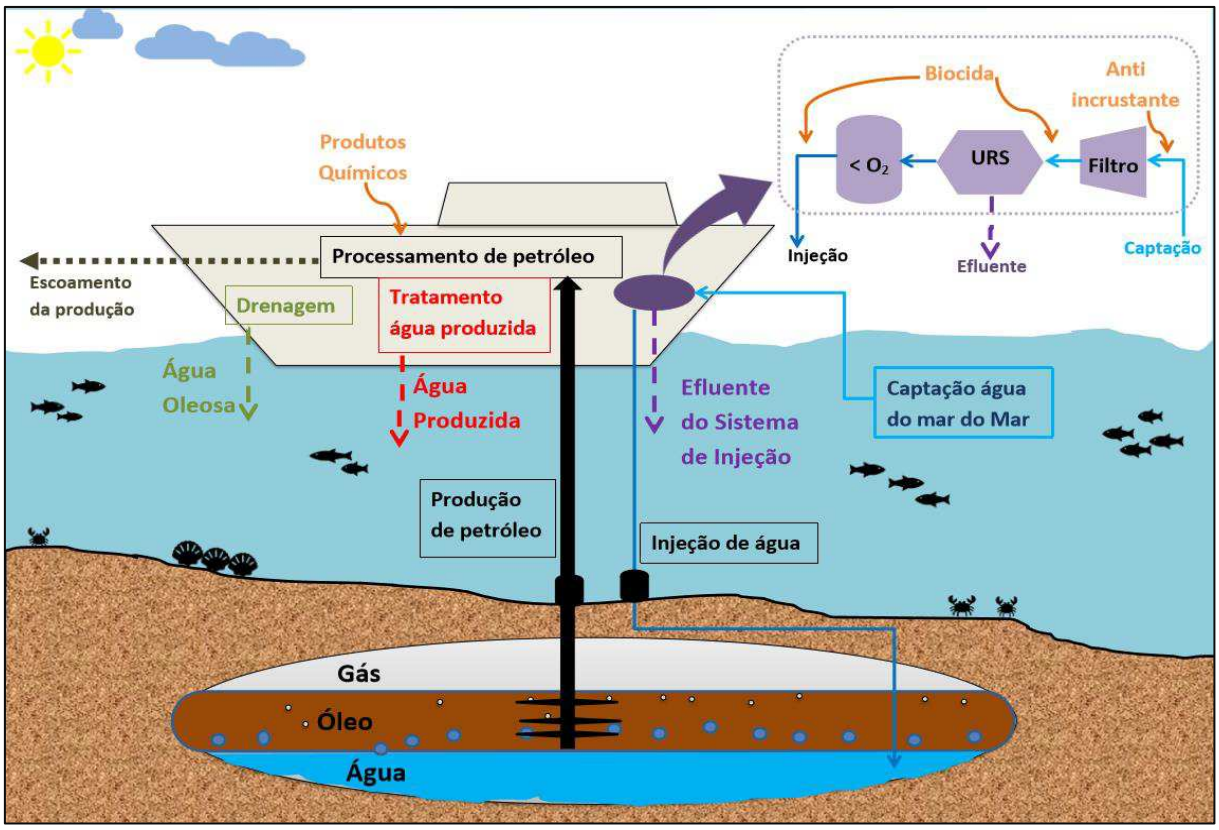
- Água de produção – água proveniente dos reservatórios e que é produzida juntamente com o óleo e o gás;

- Água oleosas – águas provenientes de drenagens de equipamentos e/ou áreas sujeitas à contaminação por óleo;
- Água de sistema de injeção – a água destinada à injeção nos poços é sempre tratada e este tratamento gera, além da água a ser injetada, efluente concentrado dos compostos segregados da água mar. Em plataformas em que se utilizam Unidades de Remoção de Sulfatos, além deste efluente operacional também existe o efluente gerado na limpeza do equipamento;
- Água de resfriamento– água usada em trocadores de calor dos equipamentos da plataforma. Geralmente composta por água filtrada e aditivos químicos para minimizar a formação de filmes biológicos nos filtros e trocadores de calor. Os sistemas de resfriamento podem tanto ser feitos em sistema fechado quanto em sistema aberto;
- Salmoura - água proveniente de processos de dessalinização de água do mar para geração de água doce para diversos usos na plataforma, inclusive de resfriamento em sistema fechado e uso em caldeiras;
- Águas de drenagem– águas drenadas provenientes de chuvas, de spray marinho ou de manutenção de áreas sujeitas ou não à contaminação por óleo. É comum nas plataformas existir sistemas de drenagem aberto e fechado. Nestes sistemas, a drenagem fechada é aquela conectada diretamente aos equipamentos de processo e a drenagem aberta é aquela proveniente de lavagem de diversas áreas da plataforma, inclusive de áreas sujeitas a contaminação por óleo. Assim, a água de drenagem pode ser contaminada por óleo e então passar a ser considerada como água oleosa para fins de tratamento e descarte;
- Águas de lastro – águas acondicionadas em tanques usadas para manutenção da estabilidade das plataformas flutuantes. Os tanques de água de lastro são separados dos tanques de carga de óleo, porém pode existir contaminação por óleo em casos onde a água pode ocupar tanques de estocagem de óleo. Tal situação é rara, podendo ocorrer em casos emergenciais extremos;
- Água de refluxo – água proveniente de operações de fraturamento hidráulico, além de água possuem químicos que auxiliam no processo de fraturamento hidráulico;

- Água proveniente de testes hidrostáticos – água proveniente de testes hidrostáticos aplicados em equipamentos, notadamente linhas e tubulações. É composta basicamente de água do mar filtrada e de aditivos químicos usados para garantir a integridade dos equipamentos;
- Efluentes sanitários – de acordo com a Resolução CONAMA 430/2011 (CONAMA, 2011) são os efluentes "residenciais, comerciais, águas de infiltração na rede coletora, os quais podem conter parcela de efluentes industriais e efluentes não domésticos".

Conforme apresentado, uma plataforma de produção de petróleo e gás natural pode gerar efluentes de características e origens variadas. Apesar de todos estes efluentes se originarem devido à atividade produtiva em questão, a água produzida, os efluentes do sistema de injeção e as águas oleosas se destacam pela ligação direta com a produção de petróleo e gás natural. Esta correlação é feita uma vez que a água de produção é produzida juntamente ao petróleo e o gás natural; os efluentes de sistema de injeção são gerados no processo que objetiva favorecer a extração do petróleo do reservatório, e os efluentes oleosos podem ser gerados diretamente da manutenção dos equipamentos de produção ou pela drenagem de áreas sujeitas à contaminação por óleo, incluindo o óleo produzido na própria plataforma. Cabe destacar a importância da água produzida devido aos expressivos volumes de geração, seus potenciais de impactos ambientais e legislação ambiental específica (CONAMA, 2007; IFC, 2015; LEGNER, 2013; NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011, VIEL et al., 2004). As águas oleosas e os efluentes de sistemas de injeção contendo Unidades de Remoção de Sulfatos também são objetos de normativas ambientais, sendo o descarte de efluentes oleosos regulados inclusive por legislação internacional (IBAMA, 2011; MARPOL, 1973/1978). A Figura 1.6 apresenta de forma resumida um esquema geral de geração destes três efluentes nas plataformas de produção de petróleo e gás natural.

Figura 1.6 - Esquema geral de geração e descarte de efluentes em atividade de produção de petróleo e gás natural.



Fonte: A autora, 2017 (Adaptado de IBAMA, 2011; IFC, 2015; LEGNER, 2013; PETROBRAS, 2006; PETROBRAS, 2013).

Nesta dissertação serão considerados para efeito de avaliação de efluentes gerados na produção de petróleo e gás natural apenas águas oleosas, efluentes de sistemas de injeção com unidades de remoção de sulfatos - URS e água produzida. Porém, é importante salientar que todos os efluentes gerados em uma plataforma de petróleo podem apresentar potencial poluidor quando descartados no mar, a depender de sua composição, volume e regime de descarte.

A seguir, serão apresentadas separadamente as características e as estratégias de gerenciamento mais comuns para cada um dos efluentes de processamento de petróleo e gás natural.

1.3.1 Água de Produção

De acordo com a Resolução CONAMA 393/2007 (CONAMA, 2007), água produzida, ou água de produção, é a água normalmente produzida junto com o petróleo. A quantidade de água que chega às plataformas de produção *offshore* varia em função de diversos fatores, dentre estes se destacam as características do reservatório, técnicas de recuperação secundária de petróleo e a idade do poço produtor, uma vez que com o passar do tempo de produção do reservatório a proporção de água recuperada aumenta em relação à quantidade de óleo recuperado (CLARK; VIEL, 2009; C-NLOPB, 2010; EKINS; VANNER; FIREBRACE, 2007; FAKHRU'L-RAZI et al., 2009; IFC, 2015; IGUNNU; CHEN, 2012; IOGP, 2017; NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011; THOMAS, 2004).

Diversos estudos indicam que a composição química da água de produção é bastante variada, porém as classes de compostos presentes neste efluente são primordialmente os mesmos, podendo estar presentes nas formas dissolvida e/ou dispersa. As principais classes de compostos presentes na água produzida são (BAKKE; KLUNGSØYR; SANNI, 2013; DÓREA et al., 2007; NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011; IOGP, 2005):

- sais: a salinidade da água produzida é comumente maior que da água do mar. Os íons inorgânicos mais abundantes são sódio, cloro, magnésio, sulfato, cálcio, potássio e cromo;
- carbono orgânico;
- ácidos orgânicos: ácidos carboxílicos geralmente de baixo peso molecular;
- hidrocarbonetos de petróleo: os hidrocarbonetos de petróleo podem estar presentes nas formas dissolvida ou dispersa e podem ser classificados como saturados e aromáticos, sendo os mais importantes na água produzida por consequência de seus potencias de toxicidade:
    - benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno - BTEX, e benzenos;
    - hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPA;
    - fenóis;
- metais: os metais mais frequentes na água produzida são o bário, ferro, manganês, mercúrio e zinco. Porém outros como arsênio, cádmio, cromo, cobre, chumbo, molibdênio, níquel e vanádio também podem estar presentes;

- radioisótopos: a ocorrências de materiais radioativos (NORM) é considerada comum na água produzida, sendo o rádio-226 e rádio-228 os mais abundantes;
- produtos químicos: biocidas, inibidores de incrustação, inibidores de corrosão, desemulsificantes, coagulantes/floculantes, inibidores de hidratos, entre outros, são produtos químicos usados na produção do petróleo e gás natural ou no tratamento da água produzida e desta forma podem estar presentes na água produzida.

No Brasil, Gabardo (2007) realizou estudo da composição de água de produção proveniente de plataformas offshore no período de 1996 a 2006. Neste estudo mais de 50 amostras foram analisadas e chegou-se à conclusão de que a composição da água de produção brasileira era similar à composição deste efluente gerado no Mar do Norte.

Estudos indicam que o volume de água de produção gerada na produção de petróleo e gás natural pode superar a produção de petróleo de um poço. De acordo com o último relatório de Indicadores de Performance Ambiental publicado pela *International Association of Oil and Gas Producers* (IOGP, 2017), o volume mundial de água produzida gerada em 2016 foi superior ao volume total de petróleo produzido, neste ano para cada tonelada de hidrocarboneto produzido 1,1 toneladas de água de produção foi gerada. Thomas (2004), Clark e Veil (2009) e Veil (2011) destacam que a quantidade de água produzida no início da produção de um poço de petróleo é baixa, porém ao longo da do tempo de produção a tendência dos poços é de diminuir a recuperação de petróleo e gás natural e aumentar a produção de água. Em Veil (2011) é apresentada uma estimativa mundial da razão água: óleo variando de 2:1 a 3:1. Thomas (2004) indica que em campos maduros de produção de petróleo e gás natural, a água de produção pode corresponder a 98% dos efluentes gerados na atividade. Gomes (2014) com base nos dados da ANP, evidencia o crescimento progressivo de geração de água produzida nas plataformas *offshore* brasileiras no período entre os anos de 2007 e 2013, cuja razão água: óleo foi de 0,62 em 2007 e de 0,89 em 2013. Estes dados mostram que no Brasil, até o ano de 2013, o volume de água produzida gerada ainda é inferior ao volume de petróleo produzido, porém verifica-se que grandes volumes deste efluente são gerados.

Gerenciamento de água de produção

O gerenciamento da água de produção com o intuito de reduzir seus impactos ambientais passa por diferentes medidas, que vão desde a redução da geração do efluente até técnicas avançadas de tratamento para remoção de compostos e substâncias específicas que possibilitem o reuso ou o descarte deste efluente (OSPAR, 2013). As alternativas recomendadas para o gerenciamento da água produzida são: evitar que a água produzida chegue às unidades de produção; injeção da água produzida; reuso em operações nas plataformas *offshore*; consumo da água de produção fora das atividades produtivas, e no caso de nenhuma das alternativas ser possível, o descarte da água produzida (ARTHUR; LANGHUS; PATEL, 2005; GUERRA; DAHM; DUNDORF, 2011; VEIL, 2011).

Veil (2011) aponta alguns reusos possíveis para a água de produção, tais como o uso como água de injeção em atvidades de recuperação de petróleo; uso na agricultura; injeção com propósitos hidráulicos (evitar intrusão salina em aquíferos, controlar subsidência de terrenos); reuso como água industrial (em sistemas de combate a incêndio e controle de poeiras) e reuso inclusive como água potável. Mesmo existindo diferentes possibilidades de reuso da água produzida, a utilização deste efluente como água de injeção em processos de recuperação de petróleo é considerada a única forma de reuso vivável para a água de produção gerada em plataformas *offshore* e este reuso ocorre principalmente devido a questões ambientais expressas em normativas que restringem o descarte deste efluente (JUDD et al., 2014).

Bader (2007a) e Veil (2011) indicam que a opção de reinjeção de água de produção nos reservatórios de petróleo não é historicamente usada em atividadades marítimas de produção de petróleo e gás natural, visto principalmente a disponibilidade de água do mar para as operações de injeção, cujo tratamento é menos complexo que o da água de produção, e a possibilidade, na maioria dos países produtores de petróleo e gás natural, de descarte da água produzida no mar.

Dadas às limitações de redução de geração e de reuso da água de produção, o descarte deste efluente no mar tem sido destinação final mais praticada pelas atividades maritimas de produção de petróleo (VEIL, 2011).

Mesmo com a permissão de descarte de água de produção no mar, geralmente este efluente deve atender a critérios de qualidade mínimos

estabelecidos nas normativas ambientais, como ocorre no Brasil e em outros país pela limitação do TOG no efluente. Assim, seja para descarte ou para reúso, a água de produção deve ser tratada. Arthur, Langhus e Patel (2005) e Fakhru'l-Razi et al.(2009) destacam que o tratamento da água de produção apresenta como objetivos principais a remoção de óleos e graxas dispersos, remoção de compostos orgânicos solúveis, desinfecção, remoção de sólidos suspensos e areias, remoção de gases dissolvidos, dessalinização, remoção de dureza, e remoção de NORMs. Para atigir estes objetivos são normalmente utilizados tratamentos unitários ou uma combinação destes (ARTHUR; LANGHUS; PATEL, 2005; OSPAR, 2013; SATHTHASIVAM; LOGANATHAN; SARP, 2016).

Atualmente existem diferentes técnicas capazes de tratar a água de produção. Com base nos trabalhos de Alves (2014); Arthur, Langhus e Patel (2005); Fakhru'l-Razi et al.(2009); Coca-Prados, Gutiérrez-Cervelló e Benito (2011); Guerra, Dahm e Dundorf (2011); Igunnu e Chen (2012); Motta et al. (2013); OSPAR (2013); Pichetel (2016); Veil et al. (2004) e Veil (2011) é possível verificar que as tecnologias que podem ser aplicadas ao tratamento de água de produção são baseadas em tratamentos físicos, tratamentos por membranas, tratamentos térmicos, tratamentos químicos, tratamentos biológicos e tratamentos eletroquímicos. Apesar de existirem várias técnicas capazes de tratar a água de produção, nem todas são utilizadas em plataformas *offshore*, por diversos fatores, incluindo o espaço requerido para instalação, incompatibilidade entre a vazão de geração do efluente e a vazão do tratamento, utilização de produtos químicos, dificuldades na manutenção dos equipamentos/sistemas, ausência de exigência legal, entre outros (ARTHUR; LANGHUS; PATEL, 2005). Em unidades offshore geralmente são usadas combinações de separação física e tratamento químico da água produzida (IFC, 2015; MOTTA et al., 2013; VEIL et al., 2004; VEIL, 2011).

No Brasil as unidades marítimas de produção de petróleo e gás natural geralmente são configuradas com equipamentos capazes de reduzir os teores de óleos e graxas da água de produção, visto a limitação de TOG imposta pela legislação ambiental brasileira. Assim, notadamente são utilizadas tecnologias consagradas para a remoção do óleo disperso presente na água de produção. Thomas (2004) e Gabardo (2007) destacam que os hidrociclones, combinados com outros equipamentos como flotadores e filtros, são os equipamentos mais utilizados nas plataformas *offshore* brasileiras para o tratamento da água de produção.

Gabardo (2007) mostra que nas 24 unidades brasileiras de produção de petróleo estudadas a água de produção era tratada isoladamente ou pela combinação de hidrociclones, flotadores, separadores água/óleo, tratadores eletrostáticos de óleo e tanques de *slop* (funcionando como um separador gravitacional).

As unidadades marítimas que atuam nas produção de petróleo do Pré-Sal da Bacia de Santos, que são as mais novas a atuar no país, possuem como equipamentos principais dos sistema de tratamento de água de produção os vasos desgaseificadores, os hidrociclones e os flotadores. Nestes sistemas, a água de produção resultante da separação primária do petróleo (separação óleo, gás e água) e da separação nos tratadores de óleo (tratadores eletrostáticos) é direcionada para os vasos degaseificadores, em seguida para os hidrociclones e porteriormente aos flotadores. Após passar por este tratamento, a destinação final do efluente é o descarte no mar. Existe monitoramento on-line do TOG do efluente que permite que o descarte do mesmo seja fechado caso o limite de TOG seja ultrapassado. Este sistema de tratamento é projetado para remover óleo livre e é instalado com a finalidade de atender à Resolução CONAMA 393/2007 para o descarte da água (PETROBRAS, 2013).

1.3.2 Água oleosa

As águas oleosas são efluentes gerados nas atividades rotineiras das plataformas *offshore* de produção de petróleo e gás natural, como por exemplo, operações de manutenção de equipamentos; drenagem de áreas contidas com possibilidade de contaminação, tais como áreas de bombas e áreas de contenção de vasos e tanques, e; atividades de limpeza de áreas e tanques de óleo e de produtos químicos (C-NLOPB, 2010; EPA, 2011; IBAMA, 2011; PETROBRAS, 2013). De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 2011), águas oleosas são uma mistura complexa de água, óleo lubrificante, graxas, produtos de limpeza, além de outros fluidos e resíduos que possam estar presentes nas áreas de drenagem contaminadas e sejam resultantes das atividades de manutenção e limpeza de equipamentos. É importante salientar que os estudos citados pela EPA (2011) são referentes a diferentes tipos de embarcações, não necessariamente relacionadas ou exercendo atividade de produção de petróleo e gás natural. Porém as origens das águas oleosas em plataformas *offshore* são as mesmas das origens deste efluente em quaisquer embarcações.

Por ter origem variada e complexa, a composição química das águas oleosas varia entre diferentes plataformas *offshore,* bem como varia temporalmente nestas unidades produtivas de acordo com as atividades desenvolvidas. O principal constituinte deste efluente são os óleos e graxas, nas formas de óleo livre, óleo disperso e óleo emulsionado, mas também podem estar presentes compostos orgânicos e inorgânicos, como uma variedade de metais (arsênio, cobre, cádmio, cromo, chumbo, mercúrio, selênio e zinco), sólidos, e outros (EPA, 2011; MCLAUGHLIN et. al., 2014). Como parte do efluente oleoso de unidade marítima de produção de petróleo é proveniente de drenos de equipamentos de processo, todos os compostos presentes no petróleo bruto e na água produzida podem estar presentes também nas águas oleosas das unidades *offshore* de produção de petróleo e gás natural.

Estudos apresentados em EPA (2011) mostram que as concentrações de óleos e graxas das águas oleosas podem variar de 100 a 500mg/L em navios. McLaughlin et al. (2014) salientam que o descarte de águas oleosas no mar a partir de navios é uma importante fonte de óleo para o ambiente, sendo comparável inclusive com descargas acidentais de óleo no mar.

Gerenciamento de água oleosa

No intuito de diminuir os impactos ambientais dos descartes das águas oleosas, as grandes embarcações utilizam, geralmente, equipamentos separadores de água/óleo que operam por gravidade e separadores centrífugos. Estes equipamentos são aptos a tratar o efluente oleoso, reduzindo os teores de óleos e graxas para níveis abaixo de 15mg/L, que é o limite determinado pelas descargas de efluentes pela MARPOL 73/78 (EPA, 2011) e seguido pela legislação brasileira (IBAMA, 2011).

Como o citado para água produzida, os separadores água/óleo e as centrífugas removem óleo disperso do efluente e desta forma quando se objetiva remover óleo dissolvido ou quando não são atingidos os teores de óleos e graxas que permitem o descarte do efluente no mar, são necessários tratamentos de polimento do efluente (COCA-PRADOS; GUTIÉRREZ-CERVELLÓ; BENITO, 2011; EPA, 2011; MCLAUGHLIN et al., 2014).

Em Coca-Prados, Gutiérrez-Cervelló e Benito (2011), EPA (2011) e Mclaughlin et al. (2014) são mostrados que os sistemas que permitem maior qualidade do

efluente tratado, além da alcançada com os separadores gravitacionais e que usados para efluentes oleosos são baseados em técnicas de absorção/adsorção, tratamento biológico, coagulação/floculação, flotação, tratamento eletroquímico e filtração por membranas.

Jamaly, Giwa e Hasan (2015) apresentam revisão sobre o tratamento de efluentes oleosos e apontam melhorias nas tecnologias de tratamentos eletroquímicos, tratamentos por membranas, tratamentos biológicos, tratamentos por adsorção e ultravioleta, além de apresentar estudos com tecnologias híbridas. Os desafios apontados para o tratamento das águas oleosas foram semelhantes aos apresentados para o tratamento da água produzida e evidenciam que a complexidade do efluente e sua ampla variabilidade são desafios para o desenvolvimento de sistemas de tratamento para efetivo uso na indústria.

Como a geração de água produzida normalmente é muito superior à geração de águas oleosas em unidades *offshore* de produção de petróleo e gás natural, a maioria dos estudos sobre gerenciamento de efluentes de plataformas offshore é focado na caracterização e no tratamento de água produzida, ficando menos evidente nestes estudos a preocupação ambiental com o gerenciamento das águas oleosas.

As unidadades marítimas que atuam nas produção de petróleo do Pré-Sal da Bacia de Santos, possuem como tratamento de efluentes oleosos a separação por gravidade feita em um tanque. As águas separadas nestes tanques são encaminhadas a um tanque subsequente, aonde é feito monitoramento de TOG, e posteriormente é realizado o descarte no mar, caso o efluente atenda à legislação vigente (PETROBRAS, 2013).

1.3.3 Efluente de sistemas de injeção de água

Na atividade de produção de petróleo e gás natural, nem sempre um poço possui energia suficiente para promover a saída do petróleo do poço e chagada até a unidade produtiva. Para auxiliar na recuperação do petróleo são utilizados métodos de recuperação variados como, por exemplo, os métodos de injeção de fluidos, métodos térmicos e métodos químicos. Dentre os métodos de recuperação mais aplicados estão a injeção de água e a injeção de gás. Em atividades marítimas de produção de petróleo e gás natural, a água usada nos sistemas de injeção pode ser água do mar ou água produzida (THOMAS, 2004).

A água utilizada para injeção deve possuir quantidade e qualidade suficientes para efetivamente proporcionar a recuperação do petróleo, não danificar os reservatórios, evitar a formação de incrustação nos poços, além de evitar obstrução e proliferação de bactérias sulfato-redutoras nos reservatórios de petróleo e gás natural. Considerando que a água produzida apresenta uma mistura complexa de substâncias que são variáveis e que a composição da água do mar é menos complexa, a utilização de água do mar para recuperação de petróleo, tem sido a opção comumente utilizada nas plataformas offshore (BADER, 2007).

De acordo com Bader (2007), existem pontos positivos e negativos tanto para a utilização da água produzida quanto para a utilização de água do mar em métodos de recuperação de petróleo. Desta forma a escolha da água a ser utilizada deve considerar fatores tecnológicos, econômicos e ambientais. Em ambos os casos, de injeção de água do mar ou injeção de água produzida, a água deve ser tratada. Bader (2007) estimou que os custos de tratamento da água produzida para injeção eram aproximadamente 18 vezes superiores aos custos de tratamento da água do mar, cujo tratamento consistia basicamente na remoção de sulfatos e na remoção de sólidos suspensos, ambos feitos por uso de membranas, além de remoção de oxigênio e desinfecção.

A utilização de membranas de nanofiltração tem sido prática no tratamento da água do mar para injeção. Geralmente o sistema de tratamento de injeção de água consiste em uma unidade de remoção de sulfatos e uma unidade de injeção. A unidade de remoção de sulfatos apresenta uma série de pré-filtros para retenção de partículas e materiais orgânicos maiores, bem como filtros de retenção de partículas finas. Após a passagem nos filtros, a água do mar passa por membranas de nanofiltração sob pressão para a remoção de sulfatos. Este processo garante 75% de água com teores de sulfatos e sólidos requeridos para injeção e 25% de água fora de especificação. Esta água fora das especificações é o efluente do sistema de injeção de água e é descartado no mar (LEGNER, 2013; PETROBRAS, 2013).

Antes da remoção de sulfatos pelas membranas de nanofiltração, a água do mar captada recebe cloro ativo para evitar incrustações nos filtros, e após de passar pelos filtros a água recebe sequestrante de cloro, sequestrante de oxigênio, inibidor de incrustação e biocida. Desta forma, o efluente operacional do sistema de injeção de água é uma mistura de água do mar concentrada, inibidor de incrustação, sequestrante de cloro e biocida (PETROBRAS, 2013).

Por se tratar de um sistema que utiliza filtros e membranas, periodicamente são necessárias operações de limpeza, com o objetivo de remover depósitos orgânicos e inorgânicos. Comumente esta limpeza é feita por lavagens químicas que utilizam produtos ácidos e básicos. Assim, tal qual o efluente operacional das unidades de remoção de sulfatos, o efluente da limpeza é comumente descartado no mar. (LEGNER, 2013; PETROBRAS, 2013).

Gerenciamento e efluente de sistema de injeção de água

O gerenciamento do efluente do sistema de injeção de água de plataformas *offshore* é fundamentado na escolha dos filtros e membranas utilizados no sistema, dos produtos químicos utilizados rotineiramente e nos processos de recuperação da permeabilidade destas membranas. Alzahrani e Mohammad (2014) e Munirasu, Haija e Banat (2016) citam diferentes tipos de membranas, bem como suas de operações manutenção. A manutenção consiste em limpezas periódicas das membranas, que podem ser realizadas tanto por meio de técnicas que utilizam produtos químicos quanto por técnicas mecânicas. Assim, dependendo das membranas utilizadas necessita-se de diferentes tipos e quantidades de produtos químicos.

Diversos estudos que abordam os sistemas de injeção de água ou o tratamento de água produzida para reinjeção por meio do uso de membranas, não abordam explicitamente os possíveis impactos ambientais dos efluentes concentrados resultantes de operações rotineiras e de manutenção das membranas. Nestes estudos a utilização dos produtos químicos é citada mais enfaticamente como custos de operação dos sistemas e capacidade de preservação do fluxo permeado, e desta forma a escolha dos produtos químicos e suas taxas de aplicação devem ser alterados com o objetivo primordial de aprimorar a tecnologia (ALZAHRANI et al., 2013a, 2013b; ALZAHRANI; MOHAMMAD, 2014; BADER, 2007; COCA-PRADOS; GUTIÉRREZ-CERVELLÓ; BENITO, 2009; MOTTA et al., 2013; MUNIRASU; HAIJA; BANAT, 2016; SU et al., 2012; ZSIRAI et al., 2016).

Em plataformas *offshore* brasileiras o efluente gerado no tratamento da água para injeção é descartada no mar não passando por qualquer tratamento (LEGNER, 2013; PETROBRAS, 2013). As unidades marítimas de produção mais modernas preveem o descarte de mais de 12.000m³/dia de efluente da unidade de remoção de sulfatos sem a realização de qualquer tratamento (PETROBRAS, 2013).

1.4 Questões ambientais ligadas ao descarte dos efluentes gerados

Os impactos ambientais decorrentes do descarte de efluentes gerados nas atividades de produção de petróleo e gás natural são formal e previamente apresentados em estudos ambientais, tais como EIA/RIMA, quando do processo de licenciamento ambiental de cada atividade (ELLIS et al., 2017; MARTINS et al.,2015; MMA, 2011; TEXEIRA, 2008).

Considerando os grandes volumes de efluentes gerados e descartados, notadamente a água produzida, e a composição química destes efluentes, em E&P FORUM e UNEP (1997) é destacado que de forma geral, os impactos destes descartes podem ser de longa duração, de efeitos crônicos na biota bentônica e pelágica, além de possuir potencial para alterar a qualidade da água e do sedimento.

Os impactos ambientais relacionados a descarte de efluentes no mar pelas atividades de produção de petróleo e gás natural dependem da qualidade e da quantidade de cada efluente, bem como das condições ambientais do corpo receptor. Como as características dos efluentes industriais são variados, os impactos destas atividades devem ser estudados e estimados, de forma a dar condições à mitigação e ao gerenciamento que sejam eficientes (HOLDWAY, 2002; IOGP,2005; MARTINS et al., 2015; NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011).

Tomando-se como base os principais componentes da água produzida, e das águas oleosas, tem-se que consideráveis quantidades hidrocarbonetos de petróleo; compostos orgânicos; metais; radioisótopos; sais e aditivos químicos podem ser lançados no ambiente a partir da atividade de produção de petróleo (BAKKE; KLUNGSØYR; SANNI, 2013; DÓREA; et al., 2007; IOGP, 2005; NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011). Devido a esta composição a água de produção é um efluente com potencial de impactar negativamente o ambiente marinho (EKINS; VANNER; FIREBRACE, 2007; HOLDWAY, 2002).

Bakke, Klungsøyr e Sanni (2013) e Holdway (2002) em seus estudos de revisão apontam que a água de produção gera efeitos agudos em organismos marinhos que se encontram notadamente entre zonas próximas às plataformas. Em termos de efeitos crônicos, foram verificadas alterações negativas em termos de comportamento, alimentação, fisiologia, crescimento e reprodução dos organismos marinhos expostos à água de produção, mesmo em baixos níveis de concentração deste efluente. Neste sentido a concentração mais baixa, sumarizada em Holdway

(2002), que gerou efeitos crônicos foi de 0,0001%. Diferentemente do apontado para efeitos agudos da exposição à água de produção, estudos de efeitos crônicos podem ser observados em zonas distantes das plataformas, até 1000m ou 2000m de distância dos pontos de descarte da água de produção. Bakke, Klungsøyr e Sanni (2013) salientam que como os estudos dos efeitos em comunidades e ecossistemas são menos abundantes que estudos em indivíduos, não se pode descartar possíveis efeitos cumulativos e em ecossistemas devido à exposição dos organismos à água de produção.

A seguir serão apresentadas questões ambientais relacionadas aos compostos mais comumente encontrados na água de produção, que podem contribuir para as características tóxicas deste efluente.

1.4.1 Hidrocarbonetos de Petróleo

Os hidrocarbonetos de petróleo são os compostos de importante presença na água produzida e nos efluentes oleosos devido à origem destes efluentes. Neff, Lee e Deblois (2011) destacam na água de produção os hidrocarbonetos podem estar tanto em fase dispersa quanto em fase dissolvida do óleo, sendo que os de menores pesos moleculares são os mais solúveis na água.

Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (HTP)

O grupo dos hidrocarbonetos totais de petróleo, como o nome sugere, é composto por todos os hidrocarboneto provenientes do petróleo. Os hidrocarbonetos de petróleo são agrupados em hidrocarbonetos alifáticos (saturados e insaturados) e dos hidrocarbonetos aromáticos (IOGP, 2005; NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011). Considerando hidrocarbonetos de mesmo peso molecular, os aromáticos são mais solúveis em água se comparados aos alifáticos. Partindo-se da característica principal dos equipamentos de tratamento da água de produção, que é a separação entre água e óleo e da maior solubilidade dos hidrocarbonetos aromáticos, tem-se que os hidrocarbonetos aromáticos são os de grande preocupação ambiental ligada ao descarte de água de produção. Entretanto, ambos os tipos de hidrocarbonetos são igualmente encontrados na água de produção (NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011). Assim, os impactos ambientais dos hidrocarbonetos de petróleo dependem das concentrações e toxicidade de cada um dos grupos/espécies de hidrocarbonetos

presentes no efluente. Em Fingas (2001) são apresentados efeitos agudos e crônicos da exposição da biota aquática aos hidrocarbonetos. Os efeitos crônicos estão mais relacionados em alterações de metabolismo, crescimento, reprodução e capacidade de sobrevivência dos organismos.

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)

Dentre os hidrocarbonetos de petróleo se encontram os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, HPA, que são compostos orgânicos semi-voláteis que possuem em suas estruturas apenas carbono e hidrogênio e no mínimo dois anéis benzênicos (ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2015; CCME, 1999; CETESB, 2016). O grupo HPA abrange uma grande diversidade de compostos individuais que possuem potenciais de toxicidade distintos. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) indica um grupo de dezesseis HPAs que apresentam maior potencial tóxico, os 16 HPAs prioritários. De forma generalizada, os HPA e podem causar aos organismos aquáticos impactos crônicos devido às suas altas ou moderadas toxicidades, podendo afetar por exemplo o desenvolvimento e a reprodução destes organismos, além de poder causar câncer e mutações (ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2015; CETESB, 2016). Em termos de impactos de HPAs em organismos marinhos, o Guia Canadense de Qualidade de Água, publicado por CCME (1999), com base estudos ecotoxicológicos, indica o limite de concentração de naftaleno em 1,4μg/L para a proteção da vida marinha. Este Guia não indica concentrações de referência de outros HPAs para a proteção da vida dos organismos marinhos. A legislação ambiental brasileira não indica limites de HPAs para a manutenção da qualidade de água, tampouco o descarte de água de produção (CONAMA, 2005, 2007).

Na água de produção os HPAs mais comuns são aqueles de menores pesos moleculares, com dois ou três anéis, uma vez que possuem maiores solubilidade em água e portanto são mais dificilmente removidos da água de produção nos tratamentos de separção física entre água e óleo. Dentre estes destacam-se naftaleno e fenantreno (IOGP, 2005; NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011).

Dados sumarizados por Neff, Lee e Deblois (2011) mostram, com base em água de produção de diferentes origens, que as concentrações de HPA na água de produção variam tipicamente entre 0,040 e 3 mg/L. Em Gabardo (2007) a água de produção brasileria apresentou a concetração mediana de HTP de 0,53 mg/L.

Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno (BTEX)

Os BTEX são hidrocarbonetos aromáticos de apenas um anel aromático. De acordo com IOGP (2005), este é o grupo de hidrocarbonetos aromáticos mais abuandante na água de produção. Dentre os BTEX o benzeno e o tolueno são comumente de maiores concentrações na água de produção (IOGP, 2005; NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011).

Ensaios de toxicidade agudos e crônicos em diferentes organismos marinhos, tanto vertebrados quanto invertebrados, mostraram que a exposição aos BTEX pode, por exemplo, causar tumores e gerar danos ao crescimento e à reprodução de peixes, ouriços, camarões, carangueijos, mamíferos marinhos, além de impactar negativamente os ciclos de vida de algas e bactérias marinhas (CCME, 1999; LEUSCH; BARTKOW, 2010). O Guia Canadense de Qualidade de Água indica que a concentração máxima para proteção da vida marinha de benzeno é de 110μg/L, de tolueno é 250μg/L, de etilbenzeno é 25μg/L. Este guia não apresenta concentrações para xilenos (CCME,1999). No Brasil o padrão de qualidade de Águas Salinas Classe 1 estipula valores máximos de 700 μg/L para benzeno, já para tolueno e etilbenzeno as concentrações limites são as mesmas adotadas pelo Canadá, ou seja, 250μg/L e 25μg/L respectivamente (CONAMA, 2005).

Em Neff, Lee e Deblois (2011) é relatado que a concentração de BTEX na água de produção pode ser superior a 600mg/L. Em Gabardo (2007) a água de produção brasileria apresentou a concetração mediana de BTEX de 4,6 mg/L.

1.4.2 Fenóis

Os fenóis são compostos orgânicos aromáticos que possuem radicais hidroxila ligados ao anel aromático. Este grupo de compostos são tóxicos para organismos aquáticos, causando, além de mortalidade, efeitos crônicos a estes organismos (CCME, 1999; CETESB, 2016). Dentre os impactos destes compostos, Neff, Lee e Deblois (2011) destacam que alguns fenóis individuais são fortes desruptores endócrinos.

O Guia Canadense de Qualidade de Água não define concentrações limites de fenóis para proteção da vida marinha (CCME, 1999). Já no Brasil o padrão de qualidade de Águas Salinas Classe 1 estabelece a concentração limite para fenóis totais de 60 μg/L (CONAMA, 2005).

Caracterizações de água de produção provenientes de diferentes plataformas indica que a concentração de fenóis totais neste efluente geralmente é inferior a 20mg/L (NEFF, LEE, DEBLOIS; 2011). Para água de produção brasileira o estudo de Gabardo (2007) indica a mediana de 1,3 mg/L para fenóis totais.

1.4.3 Metais

O grupo de compostos classificados como metais é variado na água de produção. Dependendo do metal considerado, este apresenta um potencial específico de toxicidade a organismos marinhos. Neff, Lee e Deblois (2011) indicam que os metais comumente mais abundantes na água de produção incluem bário, ferro, manganês, mercúrio e zinco. Esta composição de metais são reflexo do tipo e idade dos reservatórios, além da composição química de produtos usados na produção de petróleo. Os metais na água de produção também podem ser resultantes de processos de corrosão e de outras interação do petróelo e/ou da água de produção com os equipamentos de produção de petróleo (IOGP, 2005; NEFF, LEE, DEBLOIS; 2011).

Tanto no Brasil quanto em outros países, dependendo do metal considerado, existe um limite de concentração distinto para a manutenção da qualidade da água (CCME, 1999; CONAMA, 2005).

A classe de metais denominada “metais pesados” inclui uma série de metais que são reconhecidamente tóxicos a diversos organismos e que possuem potencial de bioacumulação (BAIRD, CANN, 2011; GERBA, 2006; WALKER et al., 2006). Em Walker et al. (2006) são elencados como metais pesados de grande potencial tóxico o arsênio, cádmio, cobre, chumbo, cromo e zinco, todos estes apresentam potencial de presença na água de produção conforme ressaltado em IOGP (2005) e Neff, Lee e Deblois (2011).

1.4.4 Radioisótopos

Os materiais radioativos são aqueles cujos núcleos dos átomos se decompõem naturalmente emitindo partículas atômicas. A interação dos organismos vivos com estas partículas emitidas nos decaimentos radioativos, podem gerar danos severos a humanos e animais, causando por exemplo mutações e câncer (BAIRD; CANN, 2011; GERBA, 2006).

Na água de produção os materiais radioativos mais abundantes são os radioisótopos rádio-226 e rádio-228, que são originados respectivamente do decaimento radioativo do urânio-238 e do tório-232, presentes nas rochas reservatório do petróleo (HOSSEINI et al., 2012; IOGP, 2005; LANDA, 2007; NEFF, LEE, DEBLOIS, 2011).

As concentrações de radiosótopos na água de produção são variáveis e dependem notadamente das características geológicas dos reservatórios e do uso de inibidores de incrustações nos equipamentos de produção de petróleo e de tratamento de água de produção (HOSSEINI et al, 2012; IOGP, 2005; LANDA, 2007; NEFF, LEE, DEBLOIS, 2011). A revisão de Hosseini et al. (2012) mostra que apesar de já terem sido desenvolvidos diferentes estudos sobre os impactos ambientais dos radioisótopos, ainda existem lacunas de conhecimento que impedem o estabelecimento de níveis de exposição seguras destas substâncias no ambiente.

A legislação ambiental brasileira não indica limites de radioisótopos para a manutenção da qualidade de água, tampouco o descarte de água de produção (CONAMA, 2005, 2007).

1.4.5 Sais

A salinidade é uma medida que representa uma composição variada de diferentes sais e íons presentes na água. CCME (1999) aponta que a salinidade limita a distribuição dos organismos aquáticos, uma vez que a salinidade pode afetar a sobrevivênica, reprodução e comportamento. A salinidade também é importante por ser um fator que afeta em diferentes propriedades físicas e químicas da água, como por exemplo a interferência na especiação química de metais e a solubilidade do oxigênio (CCME, 1999; CETESB, 2016). Para a manutenção da vida aquática em

estuários e em águas marinhas o CCME (1999) estabelece que as atividades antrópicas não devem alterar em mais de 10% da salinidade típica do ambiente.

De forma geral, os principais contituintes da água de produção são os sais inorgânicos (IOGP, 2005). Os sais encontrados neste efluente são comumente semelhantes aos presentes na água do mar, embora apresentem concentrações mais elevadas. Assim, a salinidade da água de produção é superior à da água do mar, variando de aproximadamente 3g/L até a saturação (IOGP, 2005; NEFF, LEE, DEBLOIS, 2011).

Farag e Harper (2014) indicam o cloreto de sódio e o bicarbonato de sódio como dois sais de grande importância na água de produção devido às altas concentrações e seus potenciais efeitos tóxicos. Estes autores indicam que estes sais impactam os organismos marinhos notadamente devido à capacidade de alterarem o equilíbrio osmótico das células. Mesmo com este entendimento, os autores destacam que o alcance dos impactos ambientais decorrentes da salinidade da água de produção não é completamente compreendido principalmente devido à alta complexidade das misturas de sais que podem estar presentes no efluente.

É importante destacar que os efluentes dos sistemas de injeção de água também são efluentes de alta salinidade e, portanto, além dos impactos ambientais decorrentes da alta salinidade da água de produção, as regiões do entorno das plataformas de produção de petróleo também podem ser impactados pela salinidade destes efluentes de sistema de injeção de água.

1.4.6 Produtos Químicos

A atividade de produção de petróleo e gás natural demanda o uso de diferentes produtos químicos, seja para a manutenção da integridade dos equipamentos, seja para o tratamento do óleo, do gás e da água. Os produtos comumente usados são: biocidas, inibidores de corrosão, inibidores de incrustações, desemulsificantes, floculantes, dispersantes, coagulantes, entre outros. Dependendo das características de tais produtos eles podem ser solúveis em água e em óleo. Notadamente os solúveis em água são os que mais são encontrados na água de

produção e, portanto, são descartados no mar com este efluente (HUDGINS, 1994; IFC, 2015; IOGP, 2005; NEFF, LEE, DEBLOIS, 2011; SPINELLI et al., 2007).

De acordo com Holdway (2002) os diferentes produtos químicos usados no processamento do petróleo apresentam potenciais de toxicidade distintos, podendo variar em até 4 ordens de grandeza suas toxicidades agudas individuais. Desta forma, as concentrações variadas de produtos químicos presentes na água de produção podem resultar em diferentes contribuições para a toxicidade da água de produção.

É importante destacar que o tratamento da água do mar para a injeção nos reservatórios também inclui o uso de produtos químicos como inibidores de incrustação e biocidas, além de produtos para limpeza dos meios filtrantes (LEGNER, 2013). Assim, além da água de produção, os efluentes dos sistemas de injeção de água nos reservatórios também se constituem fontes de produtos químicos para as áreas do entorno das plataformas de produção de petróleo.

1.5 Marco legal ambiental

No Brasil as atividades marítimas de produção de petróleo e gás natural são integralmente submetidas a licenciamento ambiental federal e as normativas ambientais desta atividade são também são todas federais. Desta forma, qualquer unidade marítima de produção de petróleo e gás natural que opere em território brasileiro está submetida às mesmas normativas ambientais. Os procedimentos para o licenciamento ambiental para estes empreendimentos estão definidos na Portaria MMA nº 422/ 2011 (MMA, 2011).

Atualmente as normativas ambientais que devem ser seguidas para o gerenciamento de efluentes gerados por plataformas offshore são as Resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA N^{os} 357/2005, 430/2011 e 393/2007, e a normativa emitida pela Coordenação Geral de Petróleo e Gás-CGPEG, pertencente à Diretoria de Licenciamento Ambiental – DILIC, do Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis, IBAMA, Nota Técnica CGPEG/DILIC/IBAMA n° 01/11 (NT 01/11) (CONAMA, 2005, 2007, 2011; IBAMA, 2011). As Resoluções CONAMA N° 357/2005 e 430/2011 dispõem, entre outras coisas, sobre a classificação dos corpos de água e estabeleceram condições e

padrões para lançamento de efluentes nestes ambientes. Como as atividades de exploração e produção de petróleo são bastante específicas, principalmente considerando que são realizadas em unidades marítimas e seus efluentes possuem um grande potencial de impacto ambiental, as Resoluções citadas no início do parágrafo devem ser observadas pelas operadoras das atividades marítimas de produção de petróleo e gás natural juntamente à Resolução CONAMA 393/2007 e à NT 01/11, que possuem o foco nas atividades produtivas em questão (CONAMA, 2005; CONAMA 2007; CONAMA, 2011; IBAMA, 2011).

Cabe destacar que a Resolução CONAMA 357/2005 em seu Art. 43 § 4o estabelece que *"o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural será objeto de Resolução específica*;". Destaca-se ainda que a Resolução CONAMA 430/2011, no parágrafo único do seu Art. 1° determina que:

> O lançamento indireto de efluentes no corpo receptor deverá observar o disposto nesta Resolução quando verificada a inexistência de legislação ou normas específicas, disposições do órgão ambiental competente, bem como diretrizes da operadora dos sistemas de coleta e tratamento de esgoto sanitário.

Desta forma, verifica-se que as Resoluções CONAMA 357/2005 e 430/2011 apresentam um caráter balizador geral dos descartes de efluentes, notadamente com o padrão de qualidade ambiental (CONAMA, 2005) que não pode ser violado pela atividade de produção de petróleo, e a exigência de informação das cargas poluidoras dos efluentes descartados (CONAMA, 2011). Neste contexto é evidenciada a importância da Resolução CONAMA 393/2007 e da NT 01/11 para o controle do descarte de efluentes gerados nas atividades marítimas de produção de petróleo.

A Resolução CONAMA 393/2007 trata especificamente da água produzida. O único parâmetro controlado no descarte de água produzida é o teor de óleos e graxas (TOG), que de acordo com esta normativa de obedecer ao limite diário para o TOG de 42 mg/L e a concentração média mensal de TOG de 29 mg/L, medidas pelo método gravimétrico. Além do TOG, tal normativa cita os parâmetros que devem ser monitorados semestralmente no efluente. Esta Resolução também estabelece a zona de mistura, que compreende área contida em um raio de 500m de distância do ponto de descarte, onde os padrões de qualidade do ambiente podem estar em desacordo com o padrão de enquadramento das águas marítimas do entorno das

plataformas *offshore*, que caso não tenham enquadramento específico são consideradas com Águas Salinas Classe 1, cujas características são definidas pela Resolução CONAMA 357/2005 (CONAMA, 2007).

Os parâmetros que devem ser monitorados semestralmente na água de produção, de acordo com a Resolução CONAMA 393/2007 são os compostos inorgânicos: arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, ferro, mercúrio, manganês, níquel, chumbo, vanádio, zinco; os radioisótopos rádio-226 e rádio-228; os compostos orgânicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – HPA, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos – BTEX, fenóis e avaliação de hidrocarbonetos totais de petróleo – HTP por meio de perfil cromatográfico; a toxicidade crônica da água produzida determinada por meio de método ecotoxicológico padronizado com organismos marinhos; os parâmetros complementares: carbono orgânico total – COT, pH, salinidade, temperatura e nitrogênio amoniacal total; e , o teor de óleos e graxas.

Mesmo existindo os limites de TOG estabelecidos pela Resolução CONAMA 393/2007, verifica-se que algumas plataformas de produção de petróleo possuem limites de TOG mais restritivos em suas Licenças de Operação, como o limite de média mensal de 20mg/L. Estes casos ocorrem em algumas unidades cuja Licença de Operação foi emitida antes da publicação de Resolução CONAMA 393/2007.

Além dos limites de TOG citados anteriormente, a outra restrição para o descarte da água produzida é decorrente da existência de áreas sensíveis próximas ao seu local de descarte. Nesta perspectiva, a Resolução CONAMA 393/2007 estabelece em seu Art. 9° que “É vedado o descarte de água produzida em um raio inferior a dez quilômetros de unidades de conservação e a cinco quilômetros de áreas ecologicamente sensíveis.”

A NT 01/11 do IBAMA (2011) apresenta diretrizes para a implementação do Projeto de Controle da Poluição- PCP nas atividades marítimas de exploração e produção de petróleo e gás e considera os efluentes: águas oleosas, efluentes sanitários/águas servidas e efluentes de unidades de remoção de sulfatos. Esta normativa, seguindo a norma internacional MARPOL 73/78 (Anexo I), estabelece o limite de 15mg/L de TOG no efluente descartado. Assim, as águas oleosas provenientes da atividade de produção de petróleo não podem ser descartadas com

TOG superior a 15mg/L. Pela referida Nota Técnica, apenas os volumes trimestrais descartados de águas oleosas devem ser reportados ao no relatório de PCP. Especificamente para os efluentes de unidades de remoção de sulfatos, com e sem adição de biocidas, a referida Nota Técnica estabelece que devem ser reportados ao órgão ambiental apenas os volumes trimestrais dos descartes destes efluentes.

A partir da análise destas normas ambientais específicas da atividade de produção de petróleo e gás natural no mar, observa-se que o parâmetro de acompanhamento dos efluentes de processo descartados pelas plataformas *offshore* de produção de petróleo e gás natural atuantes no Brasil é o TOG.

Observa-se ainda que não estão presentes, em nenhuma das normativas citadas, limites volumétricos para o descarte dos efluentes no mar, ou de qualquer outra substância química ou parâmetro físico, exceto a proximidade com unidades de conservação e áreas sensíveis.

A Tabela 1 apresenta os limites TOG para os efluentes oleosos e água produzida vigentes no Brasil e outros países produtores de petróleo e gás natural.

Tabela 1.1 - Limites de descarte para água de produção e águas oleosas no Brasil, Canadá, Estados Unidos e Mar do Norte

	Brasil [1]	**Canadá** [2]	**Estados Unidos** [3, *]	**Mar do Norte (OSPAR)** [4]
Água de Produção	29 mg/L - Média mensal 42 mg/L - Máxima diária	30 mg/L - Média em 30 dias consecutivos 44 mg/L -Máximo em 24h	29 mg/L - Média mensal 42 mg/L - Máxima diária	30 mg/L
Água Oleosa	15 mg/L - Máxima	15 mg/L - Máxima	Sem filmes ou traços visíveis de óleo	-

Fonte: (1) CONAMA, 2007; IBAMA,2011; (2) C-NLOPB, 2010; (3) GPO, 2018; (4) OSPAR, 2010.
*Considerando a melhor tecnologia disponível e economicamente viável.

Em termos internacionais, em outros países produtores de petróleo também é observado que o TOG é o parâmetro balizador para o descarte dos efluentes de produção de petróleo. No Canadá e nos Estados Unidos são aplicados limites de

TOG diários e mensais para água produzida, assim como foi adotado pela legislação brasileira. No Canadá o limite de média mensal de TOG é de 30 mg/L e o limite máximo diário é de 44 mg/L (C-NLOPB, 2010). Nos Estados Unidos os limites são os mesmos dos brasileiros, ou seja, 29 mg/L de média mensal e máximo diário de 42 mg/L (GOP, 2018).

Para as plataformas pertencentes aos países membros da OSPAR (Bélgica, Dinamarca, Finlândia, França, Alemanha, Islândia, Irlanda, Luxemburgo, Holanda, Noruega, Portugal, Espanha, Suécia, Suíça e Reino Unido) o limite de TOG para descarte no mar da água de produção é de 30mg/L. Além deste limite estabelecido, os países membros se comprometeram a reduzir o descarte de substâncias químicas perigosas por meio da água de produção e de atingir descarte zero de substâncias sintéticas até o ano de 2020. (OSPAR, 2010).

Em referência as águas oleosas, verifica-se assim como no Brasil, o Canadá adota o limite de 15mg/L proveniente da MARPOL 73/78. Já nos Estados Unidos a legislação define que as águas oleosas não podem ser descartadas caso apresentem filmes ou traços visíveis de óleo.

2 CARACTERIZAÇÃO DAS PLATAFORMAS E ANÁLISES VOLUMÉTRICAS

Objetivo

Analisar os volumes e carga poluidora dos efluentes industriais descartados pelas plataformas de produção de petróleo e gás natural na Bacia de Campos, avaliando padrões e tendências entre 2012 e 2016.

Objetivos Específicos do Capítulo

1 Identificar as plataformas de produção de petróleo, considerando suas principais atividades e efluentes industriais descartados;

2 Analisar séries históricas (período de 2012 a 2016) dos descartes de efluentes, avaliando as variabilidades entre os anos e as plataformas;

3 Correlacionar as quantidades de petróleo produzido com as quantidades de água de produção descartadas e a respectivas cargas poluidoras, avaliando tendências.

2.1 Monitoramento do efluente e papel do IBAMA

O licenciamento ambiental e as normativas ambientais exigem às empresas operadoras de unidades de produção de petróleo e gás natural que sejam reportados anualmente os resultados dos monitoramentos dos efluentes descartados no mar. O IBAMA, como órgão licenciador, é responsável pelo acompanhamento destes monitoramentos. Os efluentes de processo e seus respectivos variáveis físicas e químicas monitorados apresentados ao IBAMA estão sumarizados na Tabela 2.1.

A apresentação formal dos resultados de todos estes monitoramentos de efluentes deve ocorrer até o dia 31 de março e deve conter todas as informações referentes ao ano anterior. Cada um destes monitoramentos é exigido por uma normativa diferente, e o IBAMA recebe três relatórios distintos:

(i) Relatório de atendimento à Resolução CONAMA N^{o} 393/2007,

(ii) Relatório de Implementação do Projeto de Controle da Poluição (PCP) e

(iii) Relatório de Carga Poluidora (CONAMA, 2007; CONAMA, 2011; IBAMA, 2011).

Como cada um destes monitoramentos é exigido por uma normativa diferente, o IBAMA recebe três relatórios distintos: Relatório de atendimento à Resolução CONAMA 393/2007, Relatório de implementação do PCP, Relatório de Carga Poluidora.

Tabela 2.1 - Monitoramentos de efluentes industriais (água de produção, águas oleosas e efluentes do sistema de injeção de água) descartados pelas unidades marítimas de produção de petróleo e gás natural acompanhados pelo IBAMA.

Efluente	Variáveis	Amostragem do efluente	Normativa ambiental
Água de Produção	Compostos inorgânicos: arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, ferro, mercúrio, manganês, níquel, chumbo, vanádio, zinco Radioisótopos: Rádio^{226} e Rádio^{228} Compostos orgânicos: HPA, BTEX, HTP, COT Variáveis complementares: pH, fenóis, salinidade, temperatura e nitrogênio amoniacal total, TOG Ensaio de ecotoxicidade crônica	Semestral	Resolução CONAMA 393/2007
	TOG	Diária	Resolução CONAMA 393/2007
Água Oleosa	Volume	Trimestral	NT CGPEG/ DILIC/ IBAMA n° 01/11
Efluentes de Sistema de Injeção de Água URS	Volume com Biocida Volume Sem Biocida	Trimestral	NT CGPEG/ DILIC/ IBAMA n° 01/11
Todos os Efluentes	Carga Poluidora	Anual	Resolução CONAMA 430/2011

BTEX = Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno; HPA= Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos; HTP= Hidrocarbonetos Totais de Petróleo; COT = Carbono Orgânico Total; TOG = Teor de Óleos e Graxas; URS = Unidade de Remoção de Sulfatos.

2.2 Abordagem Metodológica

O presente estudo foi realizado considerando as plataformas de produção de petróleo e gás natural da Bacia de Campos que atuaram no período de 2012 e 2016. A Bacia de Campos foi escolhida como área de estudo devido à sua relevância, ao seu histórico e agrupamento de atividades de produção de petróleo e gás natural, bem como devido às perspectivas de aumento das atividades de exploração e produção de petróleo e gás natural (E&P) nesta região.

O período de estudos (2012 e 2016) foi escolhido pois o ano de 2012 corresponde ao ano em que foram entregues ao IBAMA os primeiros relatórios de PCP sob as orientações da NT 01/11. O fim do período foi delimitado como o ano de 2016 pois é o último ano em que os dados de PCP e relatórios de atendimento à Resolução 393/2007 estariam disponíveis considerando o período formal de realização da presente pesquisa.

Esta pesquisa foi realizada com base em dados produzidos e fornecidos sob a responsabilidade das empresas operadoras das plataformas *offshore*, e em custódia do IBAMA e da ANP.

Como todos os empreendimentos de produção de petróleo e gás natural no mar possuem licenciamento ambiental conduzido pelo IBAMA e como todos os dados gerados nos processos de licenciamento ambiental são públicos, a pesquisa documental referente à caracterização das plataformas e os efluentes por elas descartados encontram-se na sede do IBAMA no Rio de Janeiro, onde situa-se a Coordenação do IBAMA responsável pelo licenciamento ambiental das atividades de interesse para esta dissertação. Além das informações obtidas nos documentos de licenciamento ambiental, foram utilizados relatórios da ANP, que também são públicos e disponibilizados via internet, seja por consulta direta ao *site*, seja por pedido via e-mail institucional.

O levantamento e a organização dos dados foram feitos em três etapas. As etapas de levantamentos das informações e suas respectivas fontes estão sumarizadas na Tabela 2.2. Todas as informações foram organizadas em planilhas confeccionadas no programa Excel®.

Tabela 1.2 - Estratégia para a levantamento e organização dos dados das plataformas.

Etapa	Fonte das informações	Localização das informações	Meio de apresentação das informações
Identificação e caracterização das plataformas offshore	• Estudos ambientais como EIA/RIMA • Relatórios de Auditoria Ambiental • Dados de E&P da ANP	• Site IBAMA • Centro de Documentação CGPEG • Sistema de documentação IBAMA • Site ANP	• Impresso • Digital o Imagens o Arquivos de texto o Planilhas o Shapes
Levantamento e agrupamento das informações das características dos efluentes	• Relatórios de Atendimento às Res. Conama 393/2007 e 430/2011 • Relatório de PCP	• Centro de Documentação CGPEG • Sistema de documentação IBAMA	• Impresso • Digital o Imagens o Arquivos de texto o Planilhas
Levantamento e agrupamento das informações de produção de petróleo e gás natural	• Dados de Estatístico da ANP	• ANP – comunicação por e-mail	• Digital o Planilhas

Cada uma das etapas citadas da Tabela 2.2 será detalhada a seguir.

2.2.1 Identificação e caracterização das plataformas *offshore*

O primeiro passo para identificação das unidades atuantes na produção de petróleo e gás natural na Bacia de Campos foi buscar, no *site* da ANP, os dados de produção por plataforma e de plataformas em atuação considerando o período de 2012 a 2016. Também do *site* da ANP foram extraídas informações de nome da plataforma, empresa responsável, localização geográfica, o ano do início da produção e tipo de plataforma. Além dos dados de E&P da ANP, estudos ambientais destas atividades licenciadas, notadamente EIA/RIMA e relatórios de auditorias ambientais, foram consultados para a complementação da identificação e caracterização das plataformas *offshore*, bem como para obtenção da informação

das principais atividades realizadas, os efluentes gerados e descartados no mar, além dos tipos de equipamentos usados no tratamento da água de produção. No Apêndice A.1 é apresentada lista com as plataformas consideradas e seus processos de licenciamento no IBAMA consultados para a realização do presente estudo.

Na presente dissertação foram consideradas, para efeito de categorização, as seguintes atividades de produção de petróleo e gás natural como sendo as principais desenvolvidas por cada plataforma offshore:

- Produção de petróleo – PP → a elevação do petróleo e gás natural do poço à plataforma;
- Tratamento de óleo e gás – Trat. O & G → o processamento do óleo e do gás na plataforma, com a separação dos fluidos produzidos (óleo, gás e água produzida);
- Tratamento de água produzida – Trat. AP → o tratamento da água produzida antes do descarte no mar;
- Transferência de óleo – Trat. O → transferência de óleo para navios aliviadores, monobóias ou para o continente.

Na planilha confeccionada para agrupamento das informações de identificação das plataformas, cada coluna corresponde a uma característica e cada linha corresponde a uma plataforma. Foram criadas as seguintes colunas:

- Código de identificação da plataforma
- Nome da plataforma
- Tipo de plataforma
- Empresa operadora
- Latitude
- Longitude
- Lâmina d'água
- Ano de início das atividades
- Principais atividades desenvolvidas
- Efluentes descartados e reportados ao IBAMA

2.2.2 Levantamento e agrupamento das informações: Características dos efluentes

Conforme a Tabela 2.1, os relatórios de atendimento à Resolução CONAMA 393/2007, de implementação do PCP, e de carga poluidora, são os relatórios que apresentam as características dos efluentes de interesse para este estudo e, portanto, foram consultados para a caracterização dos efluentes.

Nesta etapa do estudo foram construídos dois arquivos distintos, o primeiro arquivo para as informações volumétricas e de carga poluidora e o outro arquivo para as informações qualitativas de água de produção requeridas pela Resolução CONAMA 393/2007.

Primeiramente, para o agrupamento das características volumétricas dos efluentes foram consultados os Relatórios de PCP. Nestes relatórios são apresentadas informações volumétricas de águas oleosas e dos efluentes de URS separadas por trimestre, porém como as informações de carga poluidora requeridas pela Resolução CONAMA 430/2011 são anuais, optou-se por sumarizar as informações volumétricas também por ano. Estes relatórios de PCP não apresentam dados de qualidade dos efluentes de URS tampouco das águas oleosas. Portanto, posteriormente, dos Relatórios de Carga Poluidora foram extraídos os volumes anuais e cargas poluidoras de água de produção e de águas oleosas. Estes relatórios não apresentaram carga poluidora de efluentes de URS.

Nestas planilhas de informações volumétricas e de carga poluidora, cada coluna corresponde a uma característica de efluente e cada linha corresponde a uma plataforma e foram organizadas da seguinte forma:

- Água de produção – colunas
    - Nome da plataforma
    - Volume de água produzida (uma coluna para cada ano)
    - Carga Poluidora de água produzida (uma coluna para cada ano)
- Águas oleosas – colunas:
    - Nome da plataforma
    - Volume de água oleosa (uma coluna para cada ano)
    - Carga Poluidora de água oleosa (uma coluna para cada ano)
- Efluentes de URS - colunas:
    - Nome da plataforma
    - Volume de efluente sem biocida (uma coluna para cada ano)

- Volume de efluente com biocida (uma coluna para cada ano)

Cabe destacar que tanto para água de produção quanto para águas oleosas a carga poluidora é expressa em quantitativos de óleos e graxas por ano.

2.2.3 Levantamento e agrupamento das informações: Produção de petróleo e gás

Para as informações de produção de petróleo e gás natural foi necessário solicitar as informações à ANP, uma vez que as planilhas disponíveis no *site* da agência não continham tais informações no formato necessário às análises requeridas no presente estudo, ou seja, discriminadas por ano e por plataforma.

As informações provenientes ANP foram apresentadas em termos de produções mensais de todas as plataformas atuantes no Brasil, considerando o período de 2012 a 2016. Estes dados de produção foram sumarizados em termos de produções anuais de petróleo por plataforma. Nesta planilha cada linha corresponde a uma plataforma. Foram criadas as seguintes colunas:

- Nome da plataforma
- Volume de petróleo produzido (uma coluna por ano)
- Volume de gás natural produzido (uma coluna por ano)

2.2.4 Tratamento dos dados - análises estatísticas

As análises estatísticas dos dados foram realizadas utilizando o programa Minitab® na versão 18. Os gráficos foram confeccionados, tanto no programa quanto no Excel®. Os mapas foram confeccionados no programa QGIS versão 2.12.0.

Análises Estatísticas

Inicialmente as informações sobre identificação e caracterização das plataformas, bem como as informações volumétricas e de carga poluidora dos efluentes, uma vez organizadas em planilhas, foram analisadas em termos de variabilidade e distribuição utilizando estatísticas descritivas.

Em termos de distribuição geográfica dos dados, foram confeccionados mapas contendo a localização das plataformas, tipos de efluentes descartados e atividades desenvolvidas. Também para as análises de identificação das

plataformas, foram confeccionados gráficos de setores mostrando as proporções dos tipos de atividades e dos tipos de efluentes descartados em relação ao conjunto de plataformas de produção de petróleo da Bacia de Campos.

Em referência às análises realizadas para verificar as distribuições dos dados volumétricos e de carga poluidora, foram aplicadas as estatísticas descritivas, sumarizando os dados tanto em termos anuais, considerando a Bacia de Campos como um todo, quanto separadamente por plataforma. Estas análises foram apresentadas em tabela, gráficos e mapas.

Considerando que a água de produção é o efluente de maior volume de descarte, considerando ainda que a produção nacional de petróleo pode ser afetada não apenas por variáveis técnicas, mas também por questões políticas e econômicas, utilizaram-se as razões efluente descartado/petróleo produzido e carga poluidora/ petróleo produzido como fatores para o acompanhar a variabilidade temporal e fazer análise de tendência do descarte da água de produção na Bacia de Campos. As estatísticas descritivas são apresentadas no Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Resumo das estatísticas descritivas calculadas.

Variável	**Abordagem**	**Estatística**
Produção de Petróleo Água de Produção - Volume Água de Produção – Carga Poluidora Água Oleosa - Volume Água Oleosa – Carga Poluidora Efluente URS com Biocida Efluente URS sem Biocida	• Total anual da Bacia de Campos • Total anual por plataforma	a) Média, tamanho amostral, desvio padrão, soma, mínimo, Q1, mediana, Q3, máximo b) Séries temporais
Razão água de produção/petróleo produzido Razão carga poluidora de água de produção/petróleo produzido	• Total anual da Bacia de Campos	a) Análise de Tendência

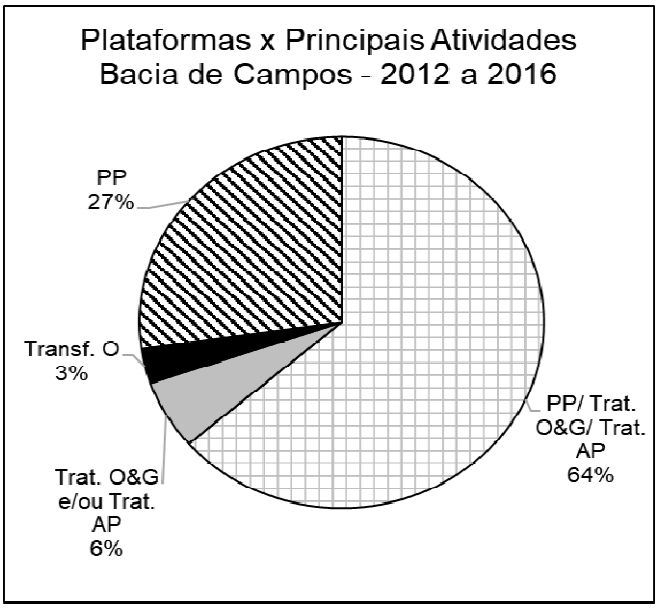
2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 Identificação das plataformas *offshore*

Considerando as principais atividades desenvolvidas pelas plataformas *offshore* ligadas à produção de petróleo e gás natural, verificou-se que das 66 plataformas atuantes na Bacia de Campos no período considerado, dezoito estavam dedicadas exclusivamente à produção de petróleo (**PP**), promovendo a elevação do petróleo e gás natural do poço à plataforma; 42 das plataformas além de produzirem petróleo também realizaram o tratamento do petróleo e tratamento de água produzida (**PP/Trat. O&G/Trat. AP**); quatro delas não produziram petróleo, mas receberam óleo tratado ou pré-tratados para tratamento de óleo e/ou da água produzida (**Trat. O&G e/ou Trat. AP**); e por fim, duas unidades foram responsáveis exclusivamente pela transferência de óleo, seja por meio de transferência para navios aliviadores, seja por meio de transferência para terra através de oleoduto (**Transf. O**).

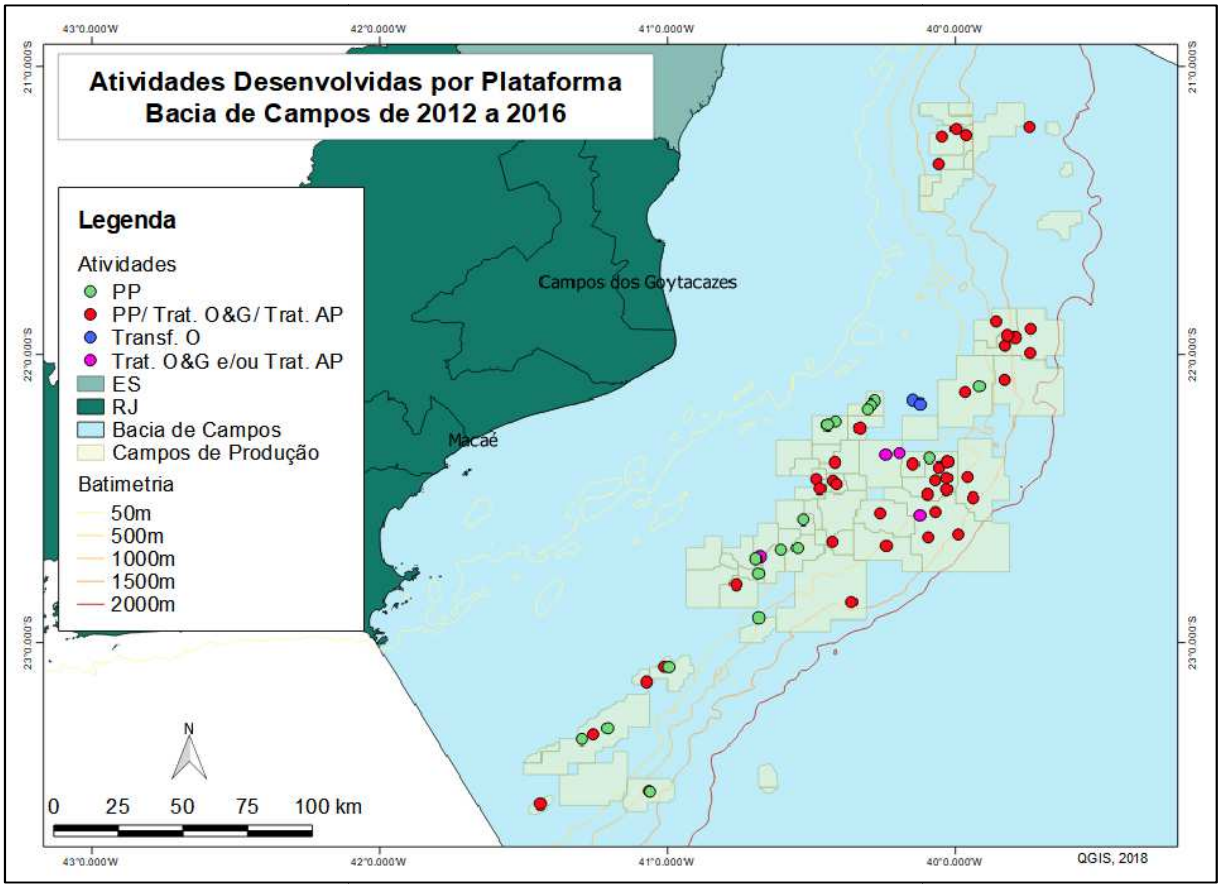
Cabe destacar que todas as plataformas realizaram transferência de óleo, seja considerando a produção bruta do poço, seja com um mínimo de processamento como no caso das plataformas assinaladas com PP, que transferem óleo já tratado de acordo como as especificações da ANP de conteúdo de água e sedimentos. O gráfico de setores contendo os percentuais de plataformas da Bacia de Campos de acordo com suas principais atividades desenvolvidas são apresentados na Figura 2.1.

Figura 2.1 - Gráfico de distribuição percentual de plataformas de produção da Bacia de Campos de acordo com suas principais atividades desenvolvidas no período de 2012 a 2016.



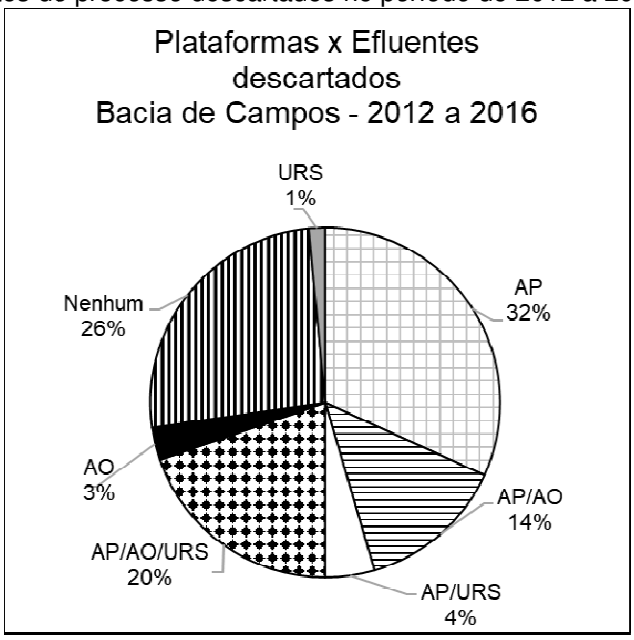
A Figura 2.2 apresenta mapa de localização das plataformas e indica suas principais atividades desenvolvidas na produção de petróleo na Bacia de Campos. É importante notar que de forma geral, as plataformas localizadas em lâmina d'água mais profundas são as que apresentam a maior quantidade de atividades realizadas, incluindo o tratamento e descarte de água de produção. Opostamente, a maioria das plataformas que apresentam apenas uma atividade, seja a Produção de Petróleo, seja a Transferência de óleo de forma exclusiva, estão localizadas em regiões mais rasas da Bacia de Campos.

Figura 2.2 - Mapa de localização das plataformas na Bacia de Campos e suas principais atividades.



Em referência aos tipos de efluentes de processo descartados no mar e reportados anualmente ao IBAMA, foi possível constatar que das 66 plataformas atuantes no período, dezessete não relataram o descarte de nenhum efluente de processo no período de 2012 a 2016. A maioria, 46 plataformas, relatou o descarte de água de produção. Destas 46 plataformas, 21 relataram a água de produção como único efluente de processo; nove declararam o descarte de água de produção e de água oleosa; três relataram o descarte de água de produção e de efluentes de URS; e treze relataram o descarte de todos os três efluentes de processo considerados. Apenas duas plataformas declararam o descarte apenas de águas oleosas e uma declarou apenas o descarte de efluentes de URS. O gráfico de setores contendo os percentuais de plataformas de acordo com efluentes de processo descartados são apresentados na Figura 2.3 e o mapa de distribuição destas plataformas e seus efluentes descartados é apresentado na Figura 2.4.

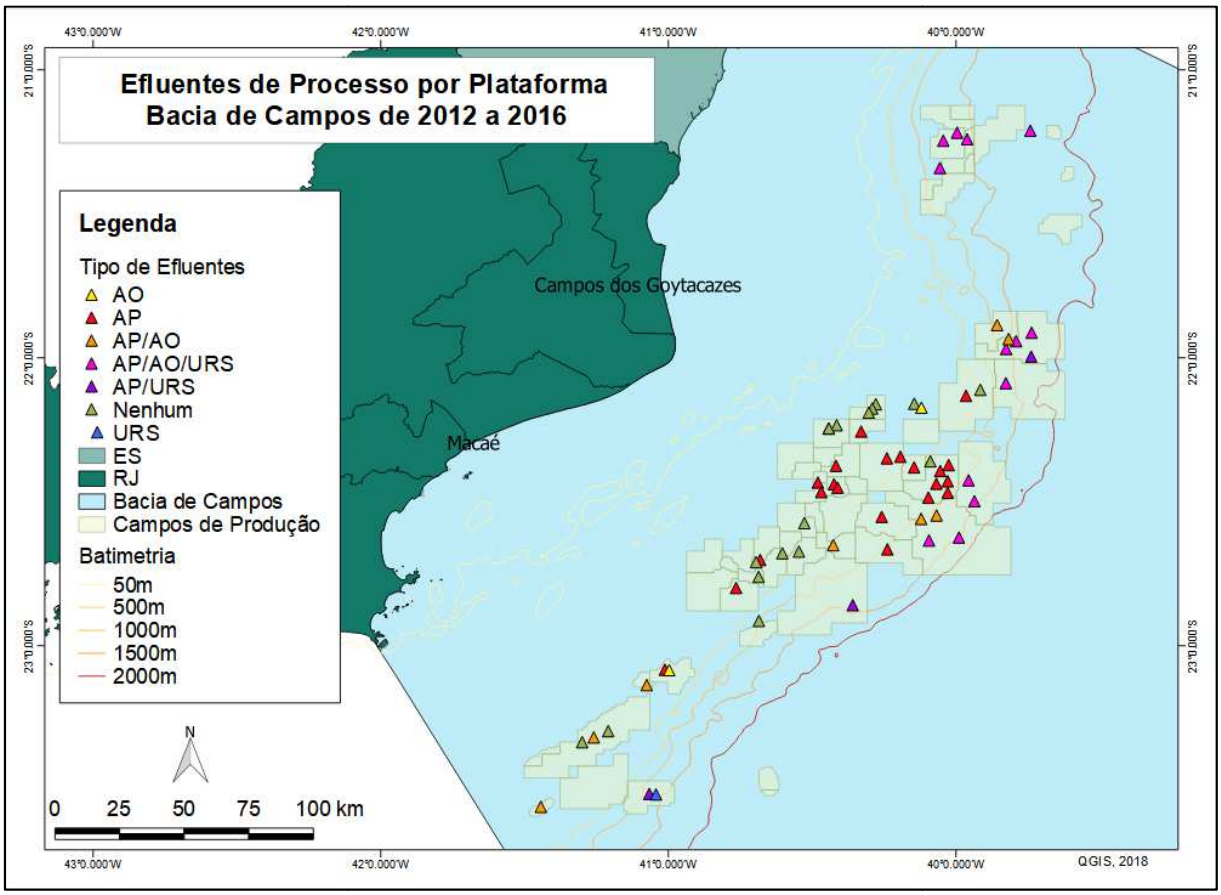
Figura 2.3 - Gráfico de distribuição percentual de plataformas de produção da Bacia de Campos de acordo com seus efluentes de processo descartados no período de 2012 a 2016.



Nas Figuras 2.3 e 2.4 os seguintes códigos foram utilizados para a identificação dos tipos de efluentes descartados e declarados ao IBAMA:

- AP: plataformas que declararam apenas o descarte de água de produção
- AO: plataformas que declararam apenas o descarte de águas oleosas (qualquer efluente oleoso exceto água de produção, podendo ser água de drenagem, água de lavagem de área contaminada etc.
- AP/AO: plataformas que declararam o descarte de água de produção e de águas oleosas
- AP/AO/URS: plataformas que declararam o descarte simultâneo de água de produção, água oleosa e efluentes de sistema de injeção com URS
- AP/URS: plataformas que declararam o descarte de água de produção e de efluentes de sistema de injeção com URS
- URS: plataformas que declararam apenas o descarte de efluentes de sistema de injeção com URS.

Figura 2.4 - Mapa de localização das plataformas e seus efluentes de processo descartados.



Conforme o esperado devido à distribuição das plataformas por atividade realizada, as plataformas de regiões mais profundas são aquelas que apresentam mais tipos de efluentes descartados por plataforma e que são relatados ao IBAMA. Destaque é dado às plataformas localizadas na região norte da Bacia, região onde cinco plataformas de produção descartam os três tipos de efluentes considerados. Esta distribuição geográfica das atividades e dos descartes de efluentes na Bacia pode gerar regiões sujeitas a receber volumes maiores de efluentes. Consequentemente, podem ser formadas regiões que apresentam maior potencial de impacto ambiental associado ao descarte do efluente, a depender, além do volume de descarte, das características físico-químicas e de ecotoxicidade dos efluentes.

Na Bacia de Campos uma única plataforma pode explorar reservas de petróleo de diferentes reservatórios e assim, a composição da água de produção de uma mesma plataforma pode ter origem em petróleos de diferentes composições

químicas e de distintas proporções em relação ao óleo e ao gás produzido. Além disto, como nem todas as plataformas que produzem petróleo estão equipadas para tratar água de produção, tal efluente pode ser separado, tratado e descartado por plataforma distinta daquela responsável pela produção dos poços. Este fator se apresenta então como um complicador para a correlação direta entre as produções de petróleo e descartes de água de produção, considerando-se cada plataforma individualmente. Portanto, as correlações diretas entre água de produção e produção de petróleo são mais apropriadas de serem realizadas em termos de volumes e cargas lançadas na Bacia como um todo.

Para água oleosa é importante destacar que apesar de todas as plataformas gerarem tal efluente e declararem existir sistema de tratamento para o mesmo em seus estudos ambientais de licenciamento, nem todas as plataformas informaram o descarte de águas oleosas no período analisado. Em diversas plataformas, a água oleosa proveniente de drenagem fechada é direcionada (i) ao tratamento de água produzida ou (ii) à corrente de óleo não tratado que será enviado a outra plataforma para posterior tratamento e transferência. Nestes casos, os quantitativos de águas oleosas gerados, tratados e descartados são contabilizados juntamente à água de produção. No entanto, as plataformas também podem gerar águas oleosas provenientes de drenagem aberta e, como os relatórios de monitoramento dos efluentes não apresentam detalhes sobre os sistemas de tratamento instalados nas plataformas, não é possível afirmar se estas águas oleosas são também direcionadas para os tratamentos de águas produzidas e/ou transferidas com óleo, ou se estão sendo descartadas no mar sem o devido registro exigido na legislação ambiental.

Uma plataforma de petróleo é uma unidade produtiva que apresenta diversas áreas com potencial de contaminação por óleo inclusive áreas atendidas pelos sistemas de drenagem aberta, portanto, a aparente ausência de registro do descarte destes efluentes é um ponto de atenção relevante que deve ser considerado nos acompanhamentos das questões ambientais das atividades de produção de petróleo.

Para os efluentes das URS é importante destacar que os relatórios de PCP não solicitam informações sobre a qualidade destes efluentes e as empresas não informam as concentrações efetivas dos produtos químicos presentes no efluente a ser descartado. Sabe-se apenas, pelos estudos ambientais, faixas de concentrações

esperadas para uso de produtos químicos. Para os efluentes de URS sem biocida, sabe-se que estes são tipicamente compostos por água do mar concentrada e inibidor de incrustação; já para os efluentes com biocida, a concentração do biocida e a periodicidade de aplicação deste produto no tratamento da água do mar para injeção variam entre as plataformas e podem variar de acordo com as operações dos sistemas de injeção. É importante destacar que os sistemas de injeção com URS necessitam de operações de limpezas periódicas e que os efluentes destas operações de limpeza não são contabilizados nos relatórios de PCP. Ainda para os efluentes dos sistemas de injeção de água do mar com URS, não foram apresentados nos relatórios de carga poluidora qualquer referência a estes efluentes. Cabe ainda destacar que as plataformas podem possuir sistemas de injeção não equipados com URS e os possíveis efluentes de processo destes sistemas também não são reportados nos relatórios de monitoramento dos efluentes.

2.3.2 Produção de petróleo e descarte de efluentes – Totais da Bacia

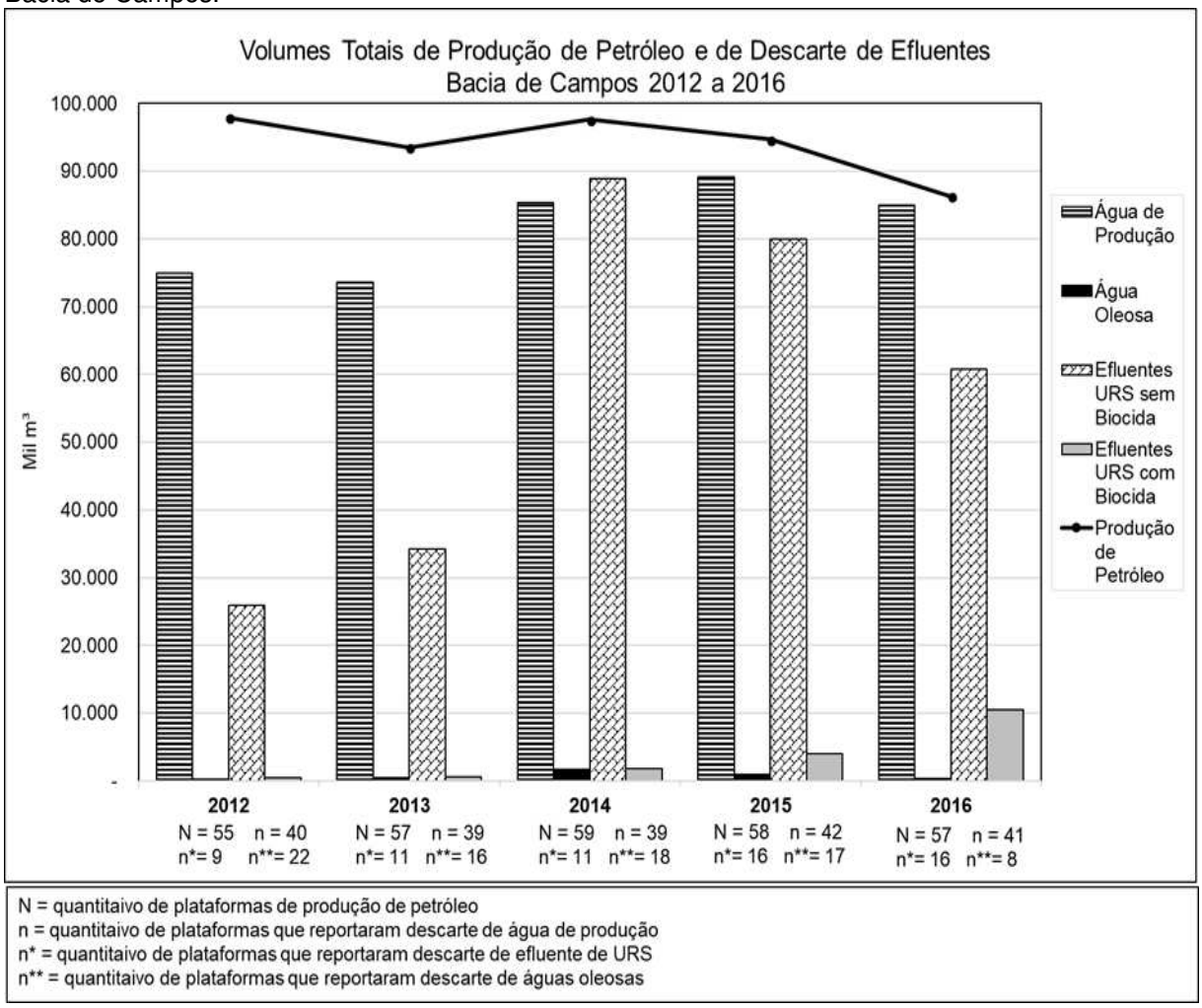
Conforme mencionado anteriormente, a etapa de identificação das plataformas mostrou que 66 unidades operaram ao longo do período 2012-2016, porém nem todas estavam em atividade simultaneamente no período. Assim as estatísticas descritivas referentes às variáveis de produção de petróleo e de descarte de efluentes referem-se a quantidades distintas de plataformas a cada ano, quantidades estas inferiores ao número total de plataformas consideradas para todo o período. A Tabela 2.4 apresenta os resultados das estatísticas descritivas para a produção de petróleo e para os descartes de efluentes, volumes e cargas poluidoras para cada ano.

O gráfico contendo série histórica dos volumes totais de produção de petróleo e de descarte de efluentes na Bacia de Campos (Figura 2.5).

Tabela 2.4 - Estatística descritiva e produção de petróleo e descarte de efluentes.

	Ano	N° de Plataformas	Média	Desvio Padrão	Mediana	Máximo	Total / Bacia
	2012	55	1.780	1.904	975	6.875	97.922
Produção de	2013	57	1.640	1.883	672	7.305	93.504
Petróleo	2014	59	1.654	1.722	1.067	6.942	97.615
(Mil m³/ano)	2015	58	1.633	1.722	976	7.673	94.705
	2016	57	1.514	1.687	829	8.012	86.289
	2012	40	1.875	1.420	1.794	4.702	74.989
Água de Produção	2013	39	1.888	1.501	1.768	5.528	73.631
descartada	2014	39	2.190	1.798	2.047	6.272	85.403
(Mil m³/ano)	2015	42	2.122	1.800	1.763	6.529	89.106
	2016	41	2.073	1.609	1.661	5.767	84.985
	2012	22	8,83	27,66	1,28	131	194
Água Oleosa	2013	16	29,3	76,5	0,6	294	468
descartada	2014	18	96,6	303,3	2,9	1.277	**1.740**
(Mil m³/ano)	2015	17	54,1	113,1	4,7	385	920
	2016	8	40,3	83	1,3	241	322
	2012	9	2.879	1.504	2.919	4.560	25.907
Efluente de URS	2013	11	3.112	1.939	3.954	6.233	34.237
sem Biocida	2014	11	8.080	10.210	4.005	28.570	88.885
(Mil m³/ano)	2015	16	5.002	7.042	3.299	29.353	80.037
	2016	16	3.799	5.464	2.945	23.592	60.785
	2012	9	45,86	21,26	54,32	66,82	412,73
Efluente de URS	2013	11	53,9	38,7	48,9	157,2	592,5
com Biocida	2014	11	163,4	248,8	58,1	666	1796,9
(Mil m³/ano)	2015	16	255	492	47	1781	4078
	2016	16	660	1739	50	6857	**10563**
Carga Poluidora	2012	40	17,38	14,82	13,73	57,36	695,07
de Água de	2013	40	18,06	17,49	12,95	84,25	722,26
Produção	2014	39	24,17	24,1	13,29	91,16	**942,78**
(toneladas de	2015	42	20,12	21,17	15,48	100,51	844,92
TOG/ano)	2016	41	20,24	19,45	10,72	86,46	829,97
	2012	10	0,179	0,541	0,001	1,717	1,788
Carga Poluidora	2013	10	0,181	0,554	0,002	1,758	1,807
de Água Oleosa	2014	10	0,12	0,337	0,001	1,075	1,203
(toneladas de	2015	10	0,233	0,385	0,019	0,949	**2,328**
TOG/ano)	2016	7	0,17	0,284	0,002	0,601	1,192

Figura 2.5 - Séries temporais de volumes totais de produção de petróleo e descarte de efluentes na Bacia de Campos.



Na Tabela 2.4, por meio das médias e desvios-padrão, fica evidenciado que existe grande variabilidade em cada uma das variáveis analisadas dentro de um mesmo ano, a depender da plataforma considerada. Desta forma, inicialmente serão analisados os resultados em termos globais de volumes e cargas poluidoras recebidas anualmente pela bacia, e posteriormente serão apresentadas as análises das distribuições das variáveis por plataformas.

Os volumes totais de produção de petróleo na Bacia de Campos variaram entre aproximadamente 86 e 98 milhões de m³/ano no período de 2012 a 2016. Apesar do ano de 2012 ter sido o de menor número de plataformas em atividade (55 ao todo), este foi o ano de maior produção na bacia, com 97,922 mil m³ de petróleo ao todo. O máximo de produção por plataforma foi alcançado em 2016, ano no qual uma única plataforma produziu mais de 8 milhões de m³ de petróleo.

Água de produção

O descarte total de água de produção manteve-se no período entre aproximadamente 73,5 milhões de m³/ano e 89 milhões de m³/ano. O volume máximo anual de água de produção foi de 89,106 mil m³/ano, valor este alcançado em 2015, ano no qual o maior número de plataformas realizou o descarte deste efluente, 42 plataformas. Neste mesmo ano uma única plataforma descartou 6,529 mil m³/ano de água de produção, sendo este o maior volume descartado por uma única plataforma.

Em termos gerais, observa-se que a água de produção foi o efluente de maior volume de descarte na bacia. Este destaque em termos volumétricos da água de produção frente aos outros tipos de efluentes, corrobora com publicações para diferentes regiões produtoras de petróleo, onde a água de produção é o efluente de maior volume de geração, como o apresentado em Bretas (2011), Guerra; Dahm; Dundorf (2011), IOGP (2017), Neff; Lee; Deblois, (2011) e Thomas (2001).

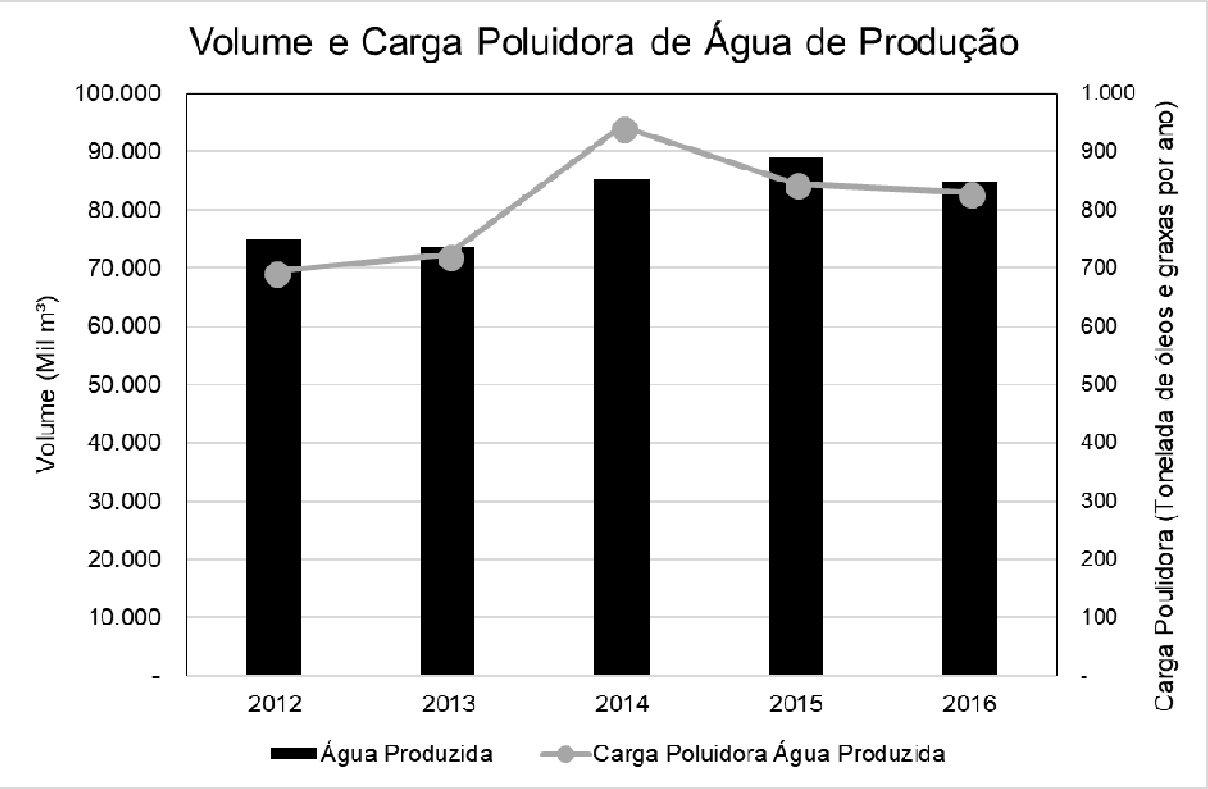
Em relação à carga poluidora recebida anualmente pela bacia, a carga de óleos e graxas provenientes da água de produção atingiu seu máximo em 2014, com 942,78 toneladas de óleos e graxas, mesmo não sendo este ano o de maior volume de descarte de água de produção.

A Figura 2.6 apresenta gráfico contendo os volumes e cargas poluidoras da água de produção descartados na Bacia de Campos no período de 2012 a 2016.

É importante destacar que o procedimento de quantificação dos teores de óleos e graxas da água de produção de pelo menos 46 plataformas e aplicado no período de estudo 2012-2016 (procedimento fundamentado no método *Standard Methods* 5520-F) foi recentemente questionado pelo IBAMA (IBAMA, 2017), pois o método, segundo avaliação técnica, subestima os quantitativos reais de óleos e graxas contidos na água de produção.

Assim, os valores de carga poluidora apresentados no presente estudo podem ser considerados como subestimativas, em relação aos realmente descartados na bacia no período. A partir de 2018 existe o compromisso de adoção do método *Standard Methods* 5520-B para as análises de TOG da água de produção, uma vez que este método foi considerado mais apropriado aos objetivos da análise (IBAMA, 2018).

Figura 2.6 - Séries temporais de volume e de carga poluidora de água de produção descartados na Bacia de Campos.



Águas oleosas

Conforme já citado, nem todas as plataformas declararam descarte de águas oleosas. Considerando apenas as que declararam, observa-se que tal efluente foi o de menor volume de geração ao longo dos anos. Observa-se ainda que a carga poluidora para águas oleosas não foi informada para todas as plataformas que declararam descarte deste tipo de efluente. Portanto conclui-se que os valores totais de carga poluidora de águas oleosas encontram-se provavelmente subestimados. Entretanto, mesmo que estejam subestimados, pode-se observar que toneladas de óleos de graxas são descartados na bacia pelo descarte de águas oleosas. Portanto, deve-se reforçar a atenção ao gerenciamento desse efluente, incluindo o registro de descarte e apresentação das informações nos relatórios de monitoramento dos efluentes.

Efluentes de sistema de injeção com Unidade de Remoção de Sulfatos- URS

Em referência aos efluentes de URS, verifica-se que a geração e descarte deste efluente cresceu proporcionalmente em relação à água de produção durante o período. É importante ressaltar que o número máximo de plataformas descartando

efluente de URS foi alcançado em 2015 e 2016 com dezesseis plataformas descartando este efluente em ambos os anos, por outro lado o número de plataformas descartando água de produção foi de 42 e 41 em 2015 e 2016, respectivamente. Ou seja, existe um potencial para que futuramente os efluentes de URS sejam quantitativamente superiores aos volumes de descarte de água de produção. Especificamente sobre os efluentes de URS contendo biocida, estes apresentaram aumento consistente ao longo do período estudo, indo de aproximadamente de 0,4 milhões de m³ em 2012 para aproximadamente 10,5 milhões de m³ em 2016, mostrando que, apesar deste efluente não ser o foco principal dos estudos dos impactos ambientais dos descartes de efluentes das plataformas de produção de petróleo, eles podem e/ou poderão contribuir para maior impacto ambiental das atividades de produção de petróleo. Portanto os efluentes dos sistemas de injeção com URS necessitam de atenção tanto do órgão ambiental quanto das operadoras das plataformas, no sentido de adoção de medidas de controle e mitigação, incluindo a identificação e quantificação dos biocidas usados nas operações das URS.

Outra questão relevante em termos de volumes de descarte de água de produção e de efluentes de URS é a de que existe no mundo tecnologia para reuso da água de produção como água de injeção. Porém, na Bacia de Campos foram verificadas poucas iniciativas deste tipo de aproveitamento nos estudos apresentados para o licenciamento ambiental. Nos relatórios de monitoramento dos efluentes não são declaradas informações sobre outras destinações da água produzida a não ser o descarte no mar, portanto não é possível saber se efetivamente alguma parcela da água de produção gerada no período considerado foi usada para injeção nos reservatórios.

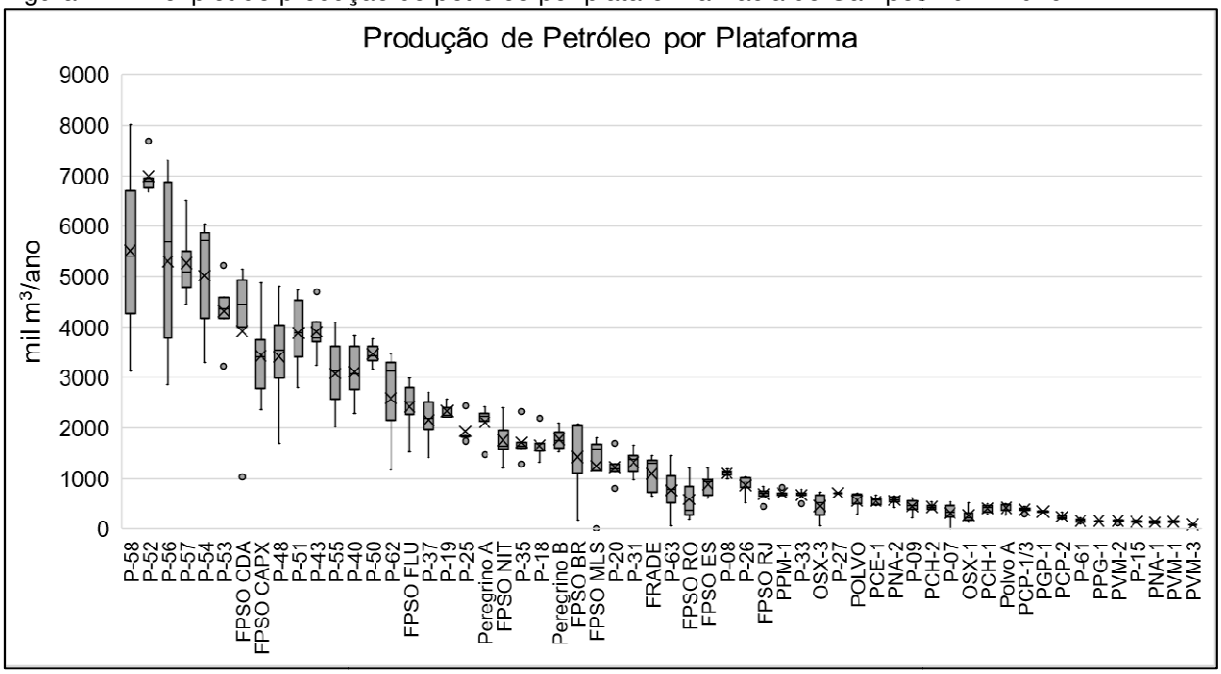
De forma geral, um fator a ser considerado nas análises dos efluentes de processo é o de que atualmente no Brasil não existe normativa que limite os volumes de descarte no mar por plataformas *offshore*. Assim, não é possível estimar se os volumes apresentados nesta dissertação estão próximos ou não a um valor recorde para a bacia, tampouco é possível compará-los a limites pré-estabelecido.

2.3.3 Produção de petróleo e descarte de efluentes – Totais por plataforma

Conforme já citado, na Tabela 2.4, quando os volumes de produção e de descarte de efluentes por plataforma são analisados é evidente a grande variabilidade entre as plataformas. Assim, a seguir serão apresentados e discutidos os resultados das análises estatística por plataforma.

A Figura 2.7 apresenta *boxplots* com os volumes de produção de petróleo por plataforma na Bacia de Campos no período de 2012 a 2016.

Figura 2.7 - Boxplot de produção de petróleo por plataforma Bacia de Campos 2012-2016.



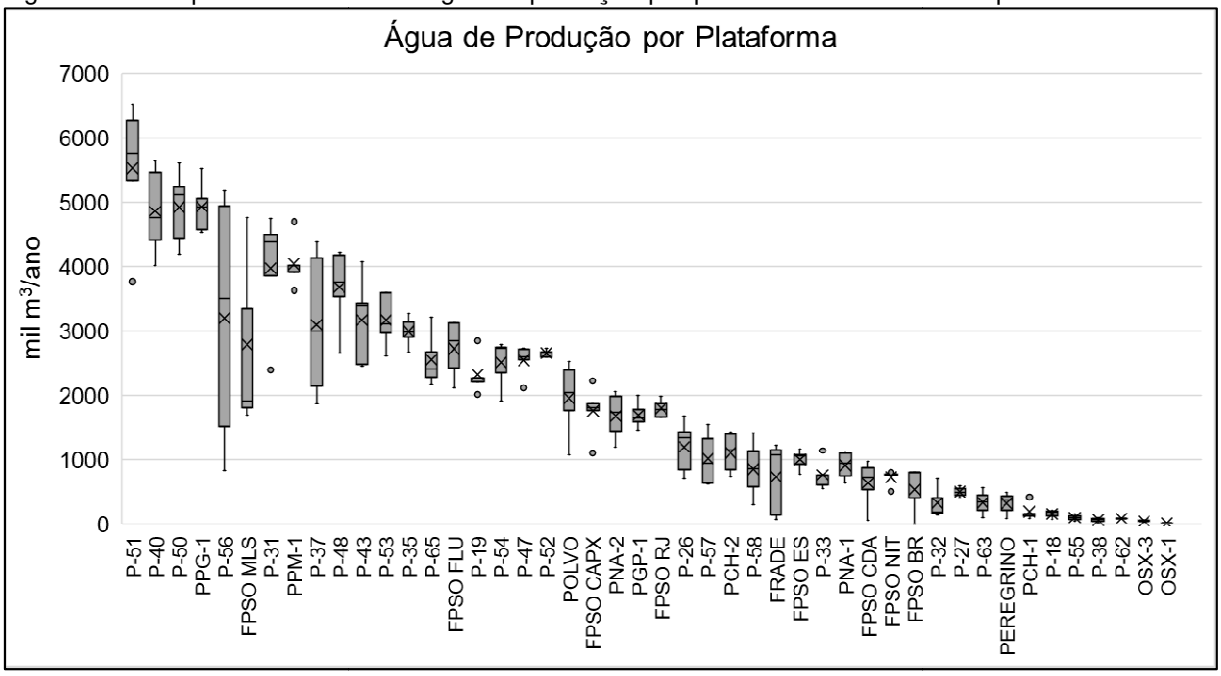
Observa-se que os volumes de produção de petróleo variaram tanto em termos médios quanto em termos de amplitude de acordo com a plataforma considerada. No período considerado um grupo de 28 plataformas, produziu anualmente em média até 1 milhão m³/ano. Considerando os maiores volumes de produção de petróleo, destaque é dado a cinco plataformas que produziram em termos médios mais de 5 milhões m³/ano. Os volumes absolutos e os volumes médios de produção de petróleo apresentados nos gráficos de barras, Apêndices A.2 e A.3, evidenciaram que, em média, um grupo de 11 plataformas são as responsáveis por mais de 50% da produção de petróleo da bacia.

Água de produção

As Figura 2.8 e 2.9 apresentam respectivamente os *boxplot* de volumes e de cargas poluidoras dos descartes de água de produção por plataforma. A

variabilidade do descarte de água de produção é apresentada também pelos Apêndices A.4, A.5, A.5 e A.6.

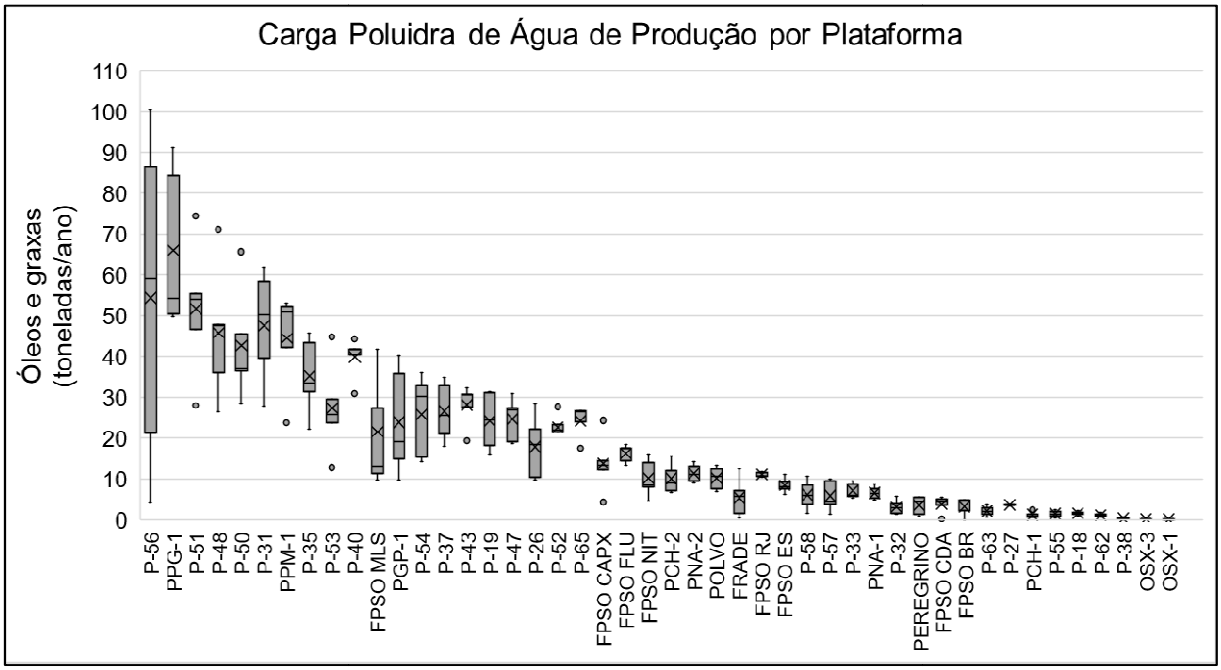
Figura 2.8 - Boxplot de descarte de água de produção por plataforma Bacia de Campos 2012-2016.



A média de descarte por plataforma de até 1 milhão m³/ano de água de produção foi observado para dezenove plataformas. Juntas, as quatro plataformas que mais descartam este efluente na bacia, lançaram conjuntamente em média aproximadamente 20 milhões de m³/ano de água de produção no mar, totalizando um acumulado conjunto de aproximadamente 100 milhões m³ de descarte de água de produção. A plataforma que mais lançou ao mar a água de produção, descartou em média aproximadamente 5,5 milhões m³/ano. Um grupo de doze plataformas descartou em média mais de 50% do volume de água de produção da bacia (Apêndice A.4 e A.5).

Em conformidade com o esperado, as plataformas responsáveis pelos maiores volumes de descarte de água de produção, também foram as plataformas com maiores cargas de óleos e graxas lançadas no mar (Figura 2.9). Assim como para os volumes de descarte de água de produção, dezenove plataformas lançaram ao mar até 10 ton. óleos e graxas/ano, individualmente. Um grupo de nove plataformas lançou em média mais de 50% da carga poluidora total de água produzida da bacia. Neste sentido, uma única plataforma descartou em média 66 toneladas de óleos e graxas por ano (Apêndice A.6 e A.7).

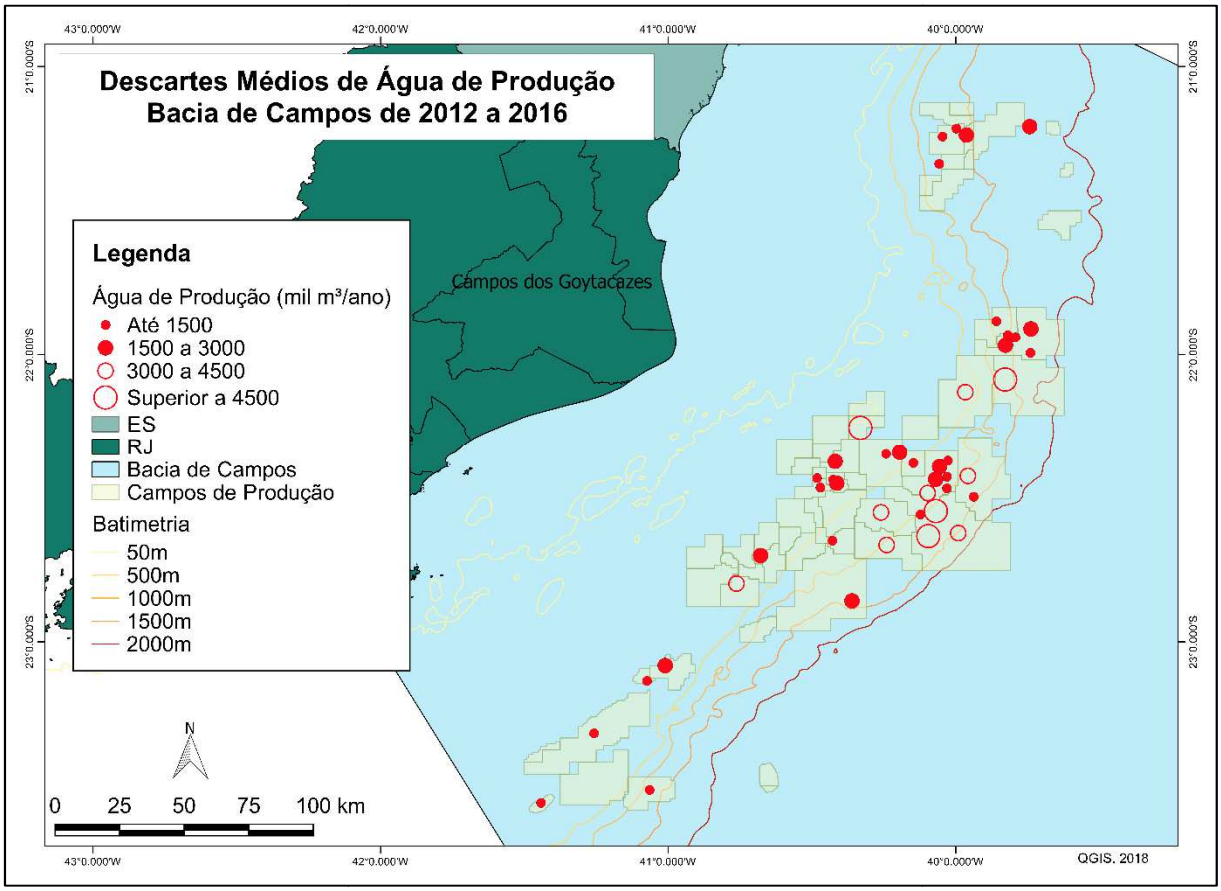
Figura 2.9 - Boxplot de carga poluidora de água de produção por plataforma Bacia de Campos 2012-2016.



Os mapas com as médias de volume e carga poluidora da água de produção descartados por plataforma são apresentados na Figuras 2.10 e 2.11. Estes mapas mostram que, embora as plataformas distem quilômetros entre si, existe na área central da Bacia de Campos uma concentração de plataformas que mais contribuem com os volumes totais de lançamento de água de produção. Nesta área, toneladas de óleos e graxas são lançados anualmente. Assim, mesmo que a Resolução CONAMA 393/2007 limite os teores de óleos e graxas presentes na água de produção, como não existem limites volumétricos para descarte deste efluente a quantidade absoluta de óleos e graxas descartados na bacia são teoricamente ilimitados.

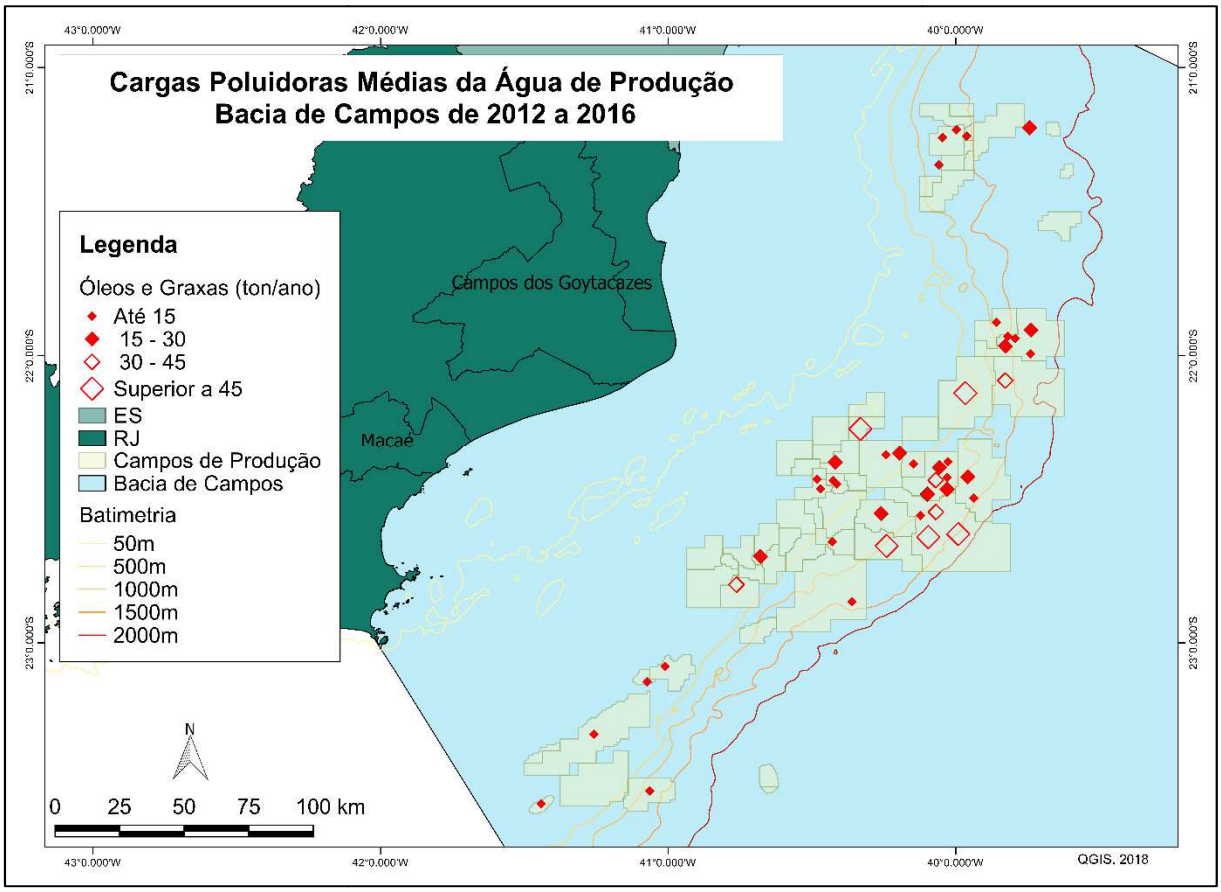
Nesta região central da Bacia de Campos os impactos ambientais do descarte da água de produção podem ser acentuados. Desta forma indica-se que os monitoramentos ambientais realizados nesta área sejam realizados de forma a considerar não apenas a existência das plataformas individualmente, mas também considere o conjunto das plataformas na região. Para os futuros licenciamentos é pertinente que se estude formas de gerenciamento que sejam aplicados não apenas considerando a plataforma a ser licenciada, mas também o histórico de descarte de efluentes da região.

Figura 2.10 - Mapa de descartes médios de água de produção por plataforma para o período de 2012 a 2016.



O tratamento de óleo e o tratamento água produzida podem ser realizados por plataformas distintas daquelas que efetivamente realizaram a atividade de produção de petróleo. Nos dados de produção de petróleo e nos dados de volumes de descarte de água de produção não é discriminada a origem do petróleo que é tratado. Assim, não é possível fazer uma correlação coerente entre os volumes de produção de petróleo e de descarte de água produzida por cada uma das plataformas atuantes na Bacia de Campos.

Figura 2.11 - Mapa de cargas poluidoras médias da água de produção por plataforma para o período de 2012 a 2016.

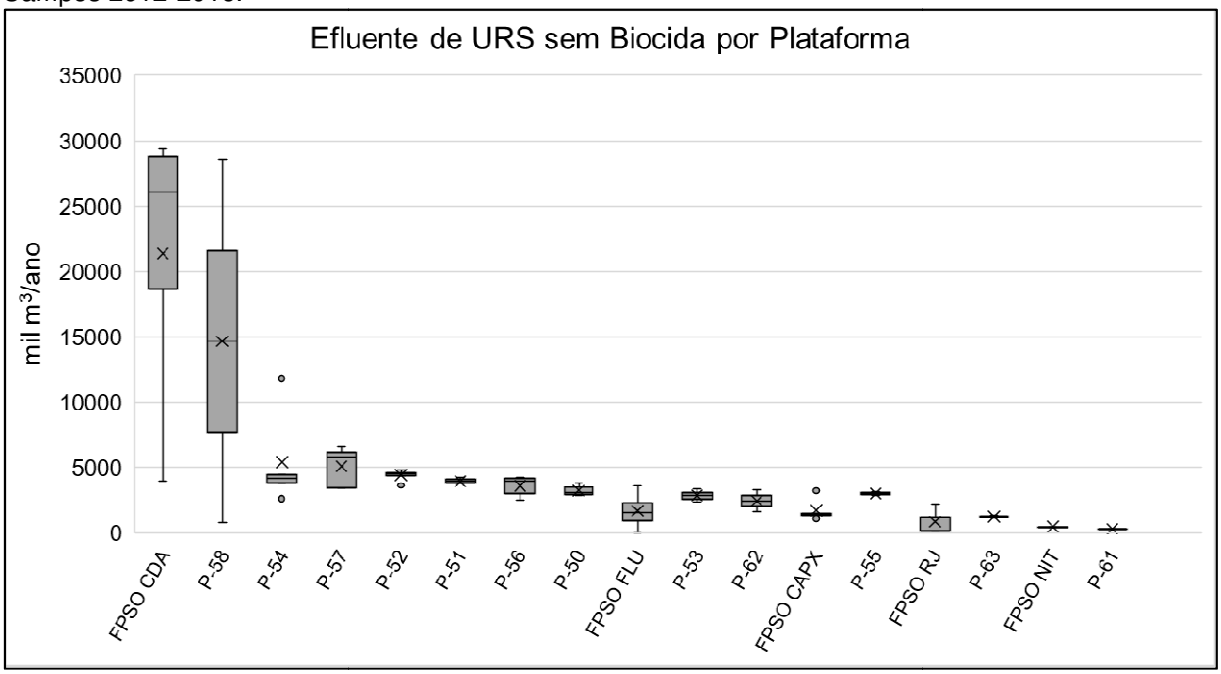


Efluentes de sistema de injeção com Unidade de Remoção de Sulfatos- URS

Em referência aos efluentes dos sistemas de injeção com URS, as Figuras 2.12 e 2.13 apresentam respectivamente os *boxplots* de volumes de descarte de efluente de URS sem biocida e de efluentes de URS com biocida para cada plataforma. Os gráficos com os volumes acumulados por plataforma são apresentados nos Apêndices A.7 e A.9, e os diagramas de Pareto são apresentados nos Apêndices A.9 e A.11.

Para os efluentes de URS sem biocida destaque é dado a duas plataformas que apresentaram os maiores volumes anuais de descarte, conforme *boxplot* da Figura 2.12. Em termos de médias anuais de descarte, três plataformas representaram mais de 50% dos descartes médios dos efluentes de URS sem biocida (Apêndice A.9). Neste sentido, destaque é dado a uma plataforma que descartou em média mais de 20.000 mil m³/ano. Esta mesma plataforma apresentou descarte acumulado no período de 2012 a 2014 superior ao descartou efluentes de URS de qualquer outra plataforma em todo o período do estudo (Apêndice A.8).

Figura 2.12 - Boxplot de volume de descarte de efluente de URS sem Biocida por plataforma Bacia de Campos 2012-2016.



Em termos de descarte de efluentes de URS com biocida, o *boxplot* apresentado na Figura 2.13 mostra que apenas uma plataforma apresentou grande amplitude de volumes anuais de descarte deste tipo de efluente. Em termos de médias anuais de descarte, apenas duas plataformas descartaram em média mais de 1.000m³/ano de efluentes de URS com biocida. Estas duas plataformas representaram mais de 70% dos descartes médios dos efluentes de URS sem biocida (Apêndice A.11).

Cabe destacar que as duas plataformas que mais descartaram efluentes de URS com biocida não foram as mesmas duas plataformas que mais descartaram efluentes de URS sem biocida. Esta informação pode indicar, por exemplo, que as plataformas possuem membranas de URS distintas e que por tal motivo necessitam de dosagens e periodicidades de aplicação de biocida distintas.

Os mapas contendo as médias dos descartes de efluentes de URS sem e com biocida são apresentados respectivamente pelas Figuras 2.14 e 2.15. Observa-se que as plataformas que descartam efluentes de URS estão localizadas ao longo de toda a Bacia de Campos, porém na região norte da bacia pode ser identificada uma concentração de quatro plataformas que estão entre as que mais descartam tanto efluentes de URS com biocida, quanto efluentes de URS sem biocida.

Figura 2.13 - Boxplot de volume de descarte de efluente de URS com Biocida por plataforma Bacia de Campos 2012-2016.

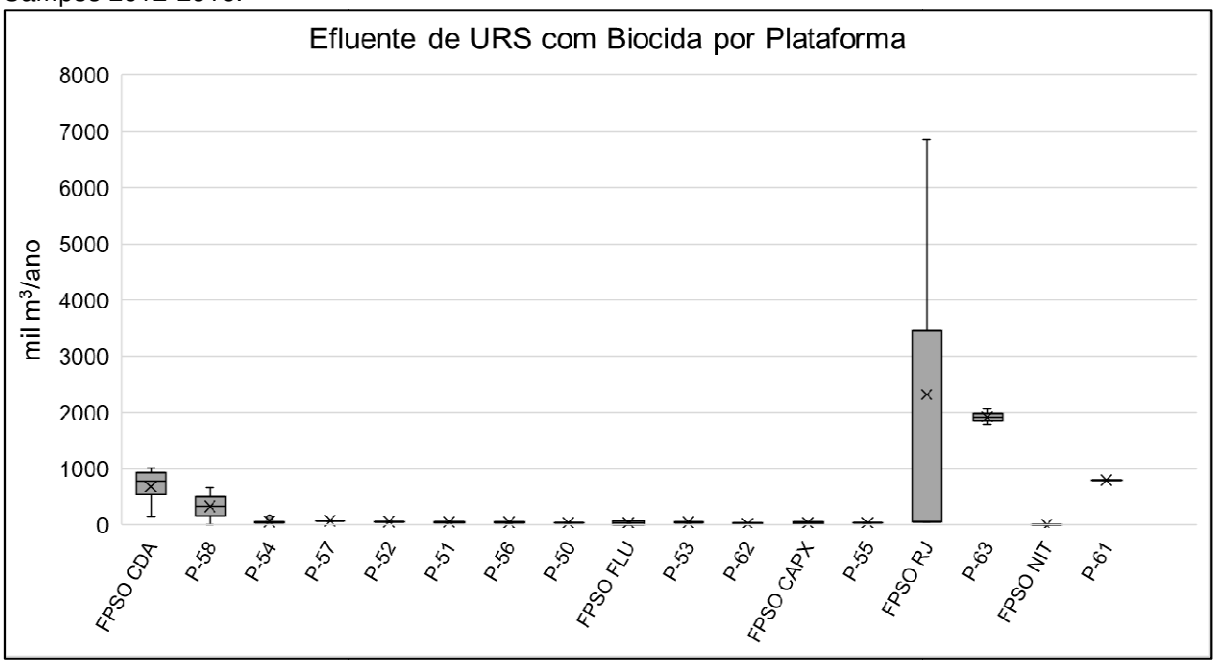


Figura 2.14: Mapa de volumes médios de efluentes de URS sem biocida por plataforma para o período de 2012 a 2016

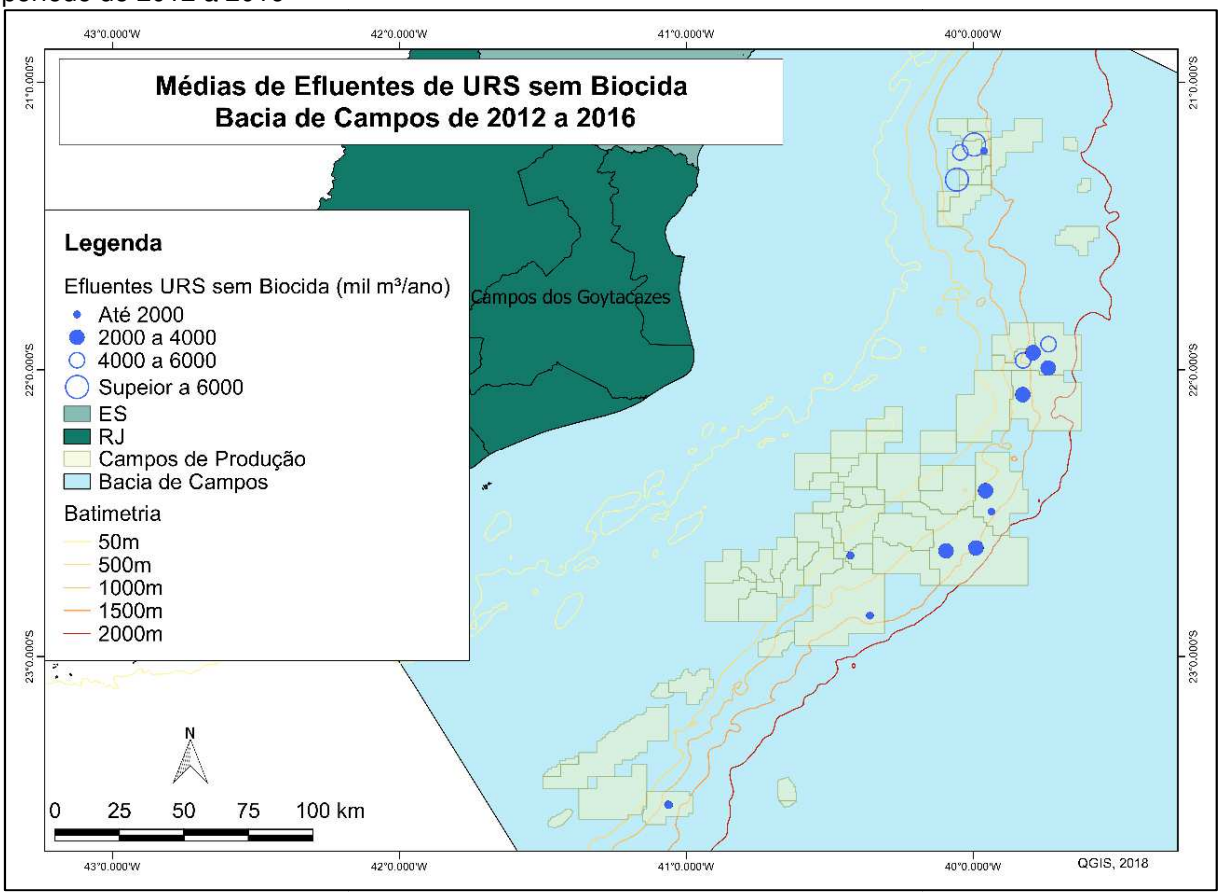
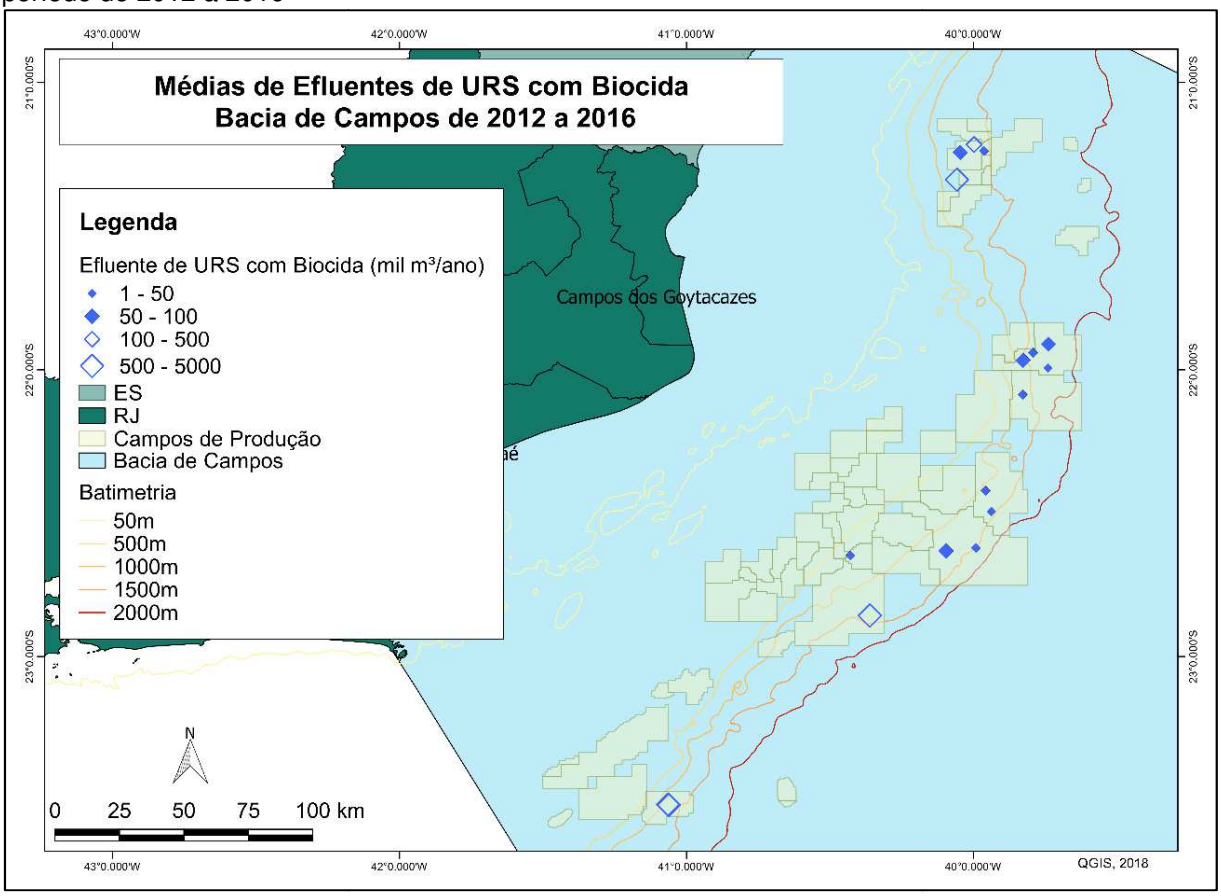


Figura 2.15 - Mapa de volumes médios de efluentes de URS com biocida por plataforma para o período de 2012 a 2016

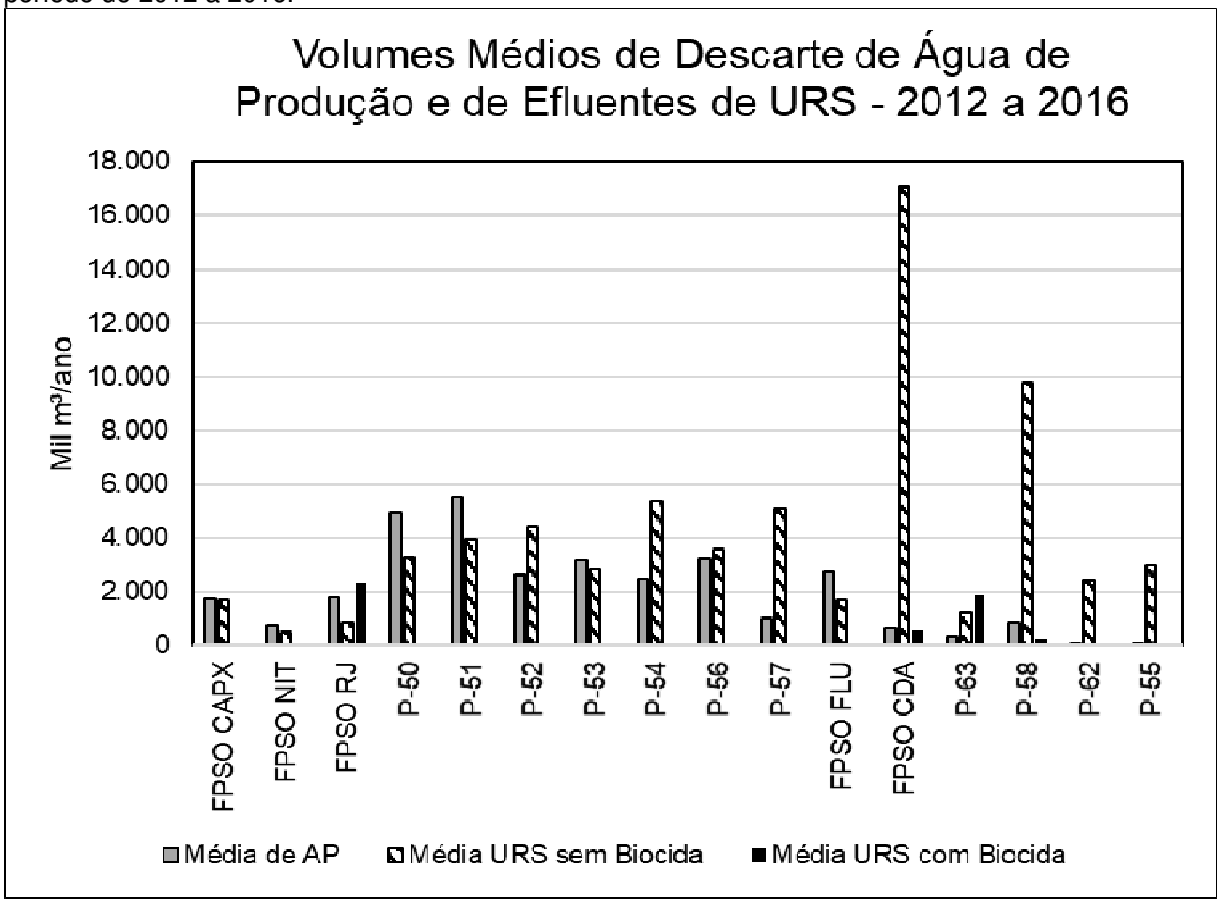


Na Bacia de Campos a água utilizada nos sistemas de injeção com URS é a água do mar. Bader (2007) aponta que devido à composição complexa da água produzida geralmente unidades de produção offshore utilizam optam por água do mar para injeção nos reservatórios, mas que existe tecnologia capaz de utilizar a água de produção nos sistemas nos sistemas de injeção. Desta forma a escolha da água do mar ou da água de produção para os projetos de injeção depende não apenas de fatores tecnológicos, mas também de outras questões como fatores econômicos e ambientais.

Neste sentido vislumbrando apenas o aspecto volumétrico, a Figura 2.16 mostra os volumes de água de produção e de efluentes de URS para cada plataforma que gerou estes dois tipos de efluentes no período deste estudo. As médias de descarte de efluentes de URS por plataforma foram, de forma geral, superiores aos volumes de descarte de água produzida nas plataformas que descartam estes dois tipos de efluentes. Os efluentes de URS correspondem a 25% do volume da água do mar captada pelos sistemas de injeção, portanto pode-se

inferir que, para estas plataformas e considerando apenas o aspecto volumétrico, toda a água de produção gerada poderia ser reutilizada nos processos de injeção de água nos reservatórios.

Figura 2.16 Médias de descarte de água de produção e de efluentes de URS por plataforma para o período de 2012 a 2016.



Águas oleosas

Para as águas oleosas as Figuras 2.17 e 2.18 apresentam respectivamente *boxplots* com os volumes e cargas por plataforma. A Figura 2.17 mostra que apenas duas plataformas se destacaram em termos de volume de descarte de águas oleosas. Estas duas plataformas descartaram em média mais de 200 mil m^3/ano de águas oleosas. Vale destacar que a plataforma de maior média de descarte de água oleosa descartou em um único ano mais de 1200 mil m^3 (Apêndices A.12 e A.13).

Em referência às cargas poluidoras dos descartes de águas oleosas, a Figura 2.18 mostra que a maioria das plataformas que declararam a carga poluidora das águas oleosas, descartou em média até 0,2 toneladas de óleos e graxas por ano. As duas plataformas que mais descartaram águas oleosas não declararam a

carga poluidora destes efluentes. A quarta plataforma em termos de maiores volumes absolutos de descarte foi a identificada como a que mais descartou óleos e graxas provenientes das águas oleosas, com uma média de 1,2 toneladas de óleos de e graxas por ano (Apêndice A.14 e A.15).

Figura 2.17 - Boxplot de volume de descarte de águas oleosas por plataforma Bacia de Campos 2012-2016.

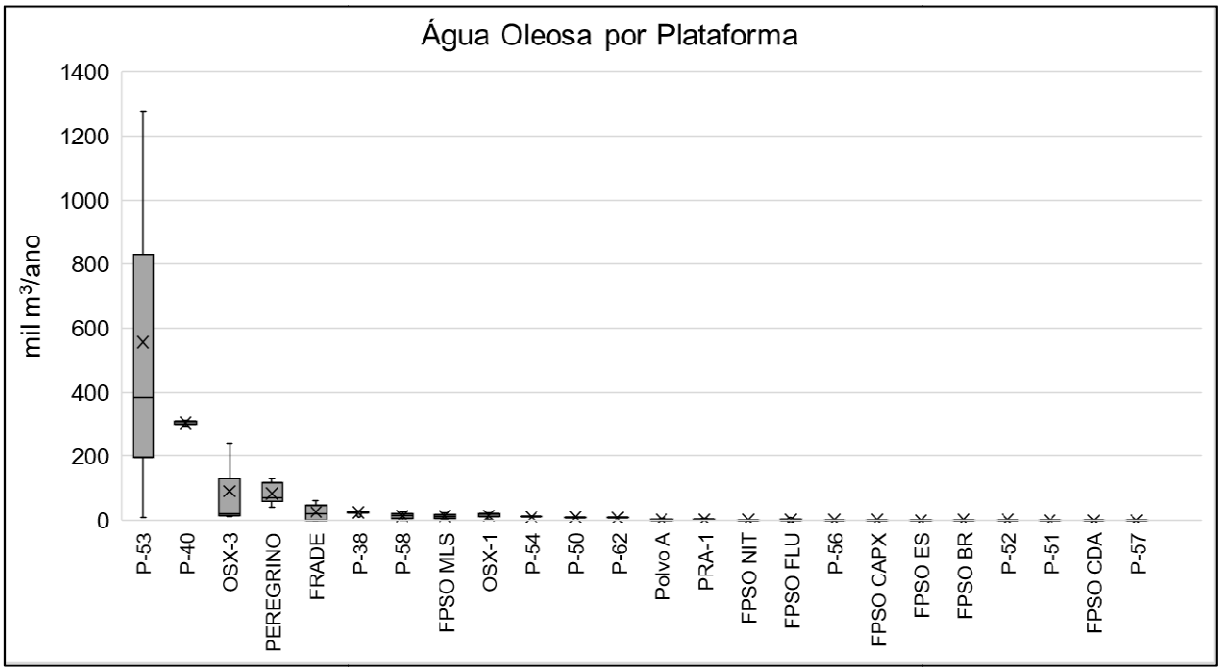
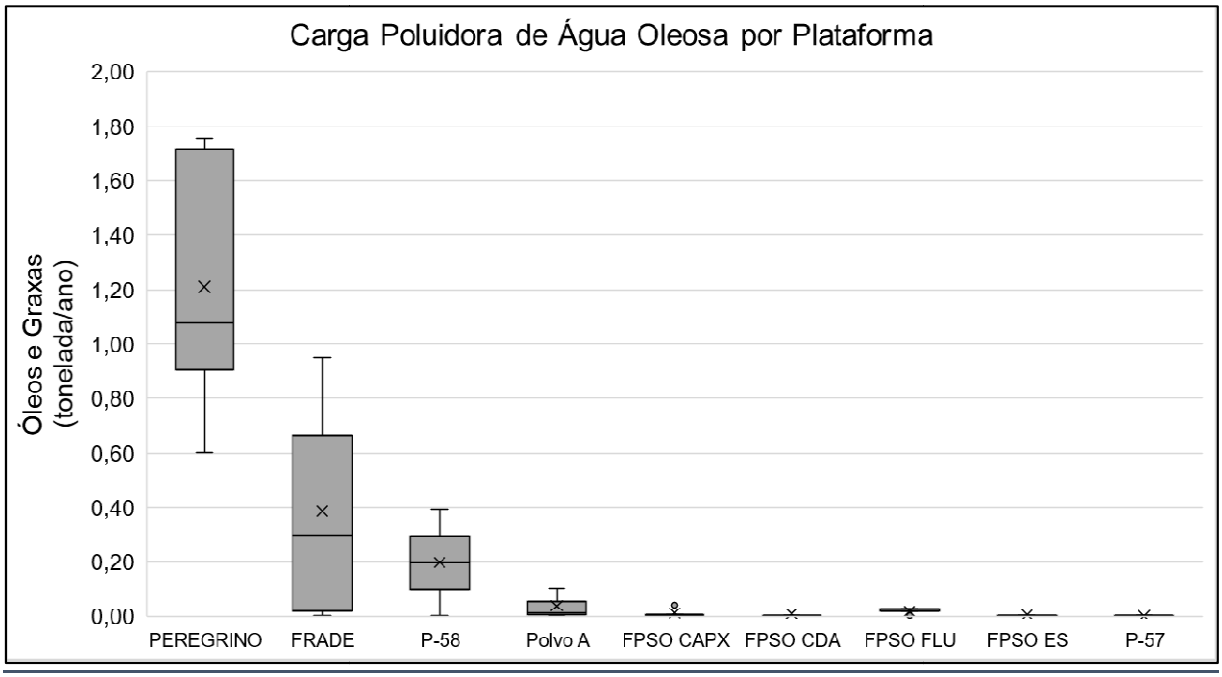


Figura 2.18: Boxplot de carga poluidora de águas oleosas por plataforma Bacia de Campos 2012-2016.



Os Apêndices A.12, A.13, A.14 e A.15 evidenciam que a declaração de carga poluidora não foi feita em todas as plataformas que declararam o descarte deste tipo de efluentes. Além disto é importante ressaltar que, de forma geral, não houve regularidade de apresentação das informações sobre as águas oleosas, ou seja, não foi verificada regularidade anual na apresentação destas informações. Estes fatores reforçam que os dados dos relatórios de PCP e de carga poluidora necessitam de maior atenção para que os dados deste tipo de efluente seja efetivamente registrado. Além disto, é preciso maior clareza nos relatórios sobre a origem das águas oleosas, seus sistemas de tratamento e suas destinações finais, indicando se são descartadas no mar ou se possuem outra destinação, como envio para tratamento em outra plataforma ou em terminal em terra.

Como os volumes de descarte de águas oleosas são inferiores aos volumes de descarte de água de produção e como é clara a ausência de dados sobre o descarte de águas oleosas, não foi confeccionado mapa de distribuição das médias dos descartes destes efluentes pelas plataformas da bacia.

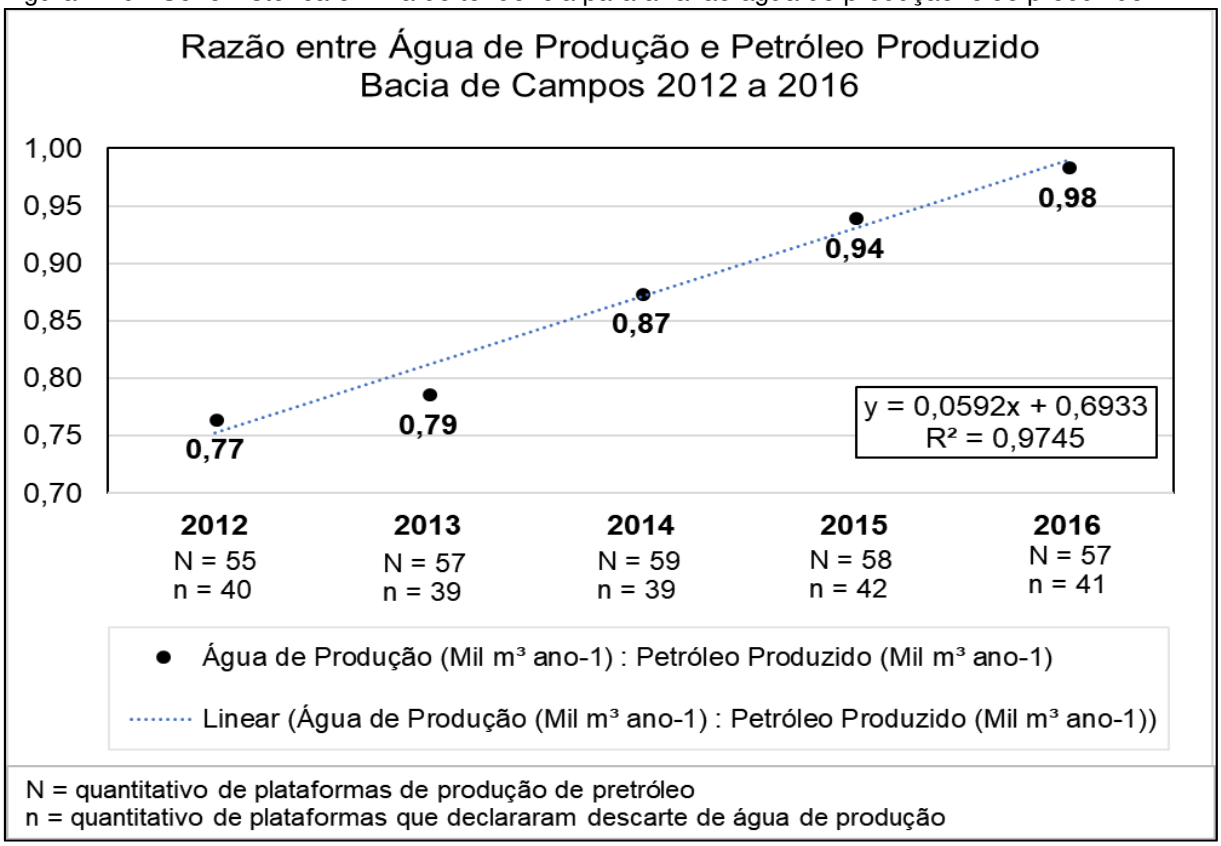
2.3.4 Produção de petróleo versus descarte de efluentes: Análise de tendência

Além dos volumes totais de descarte dos efluentes e de cargas poluidoras totais recebidos pela Bacia, as suas proporções de volume e carga de efluentes em relação aos volumes de produção de petróleo são importantes para verificar as tendências de crescimento de descarte de efluentes independentemente das tendências de crescimento da produção de petróleo.

Água de Produção descartada *versus* Petróleo produzido

A Figura 2.19 apresenta gráfico com razões anuais entre água de produção descartada e petróleo produzido no período de 2012 a 2016 para a Bacia de Campos, além de linha de tendência para esta razão. A série histórica água de produção gerada por petróleo produzido indica que, ao longo do período de estudo, para cada metro cúbico de petróleo produzido o volume de descarte de água de produção aumentou linearmente. A maior razão água: óleo observada o último ano incluído no estudo, ou seja 0,98 em 2016.

Figura 2.19 - Série histórica e linha de tendência para a razão água de produção: óleo produzido.



Tal aumento da razão entre geração de água: óleo confirma o observado por Gomes (2014), que demonstrou que a razão média água de produção gerada: óleo

produzido da produção offshore do Brasil cresceu no período de 2007 a 2013, atingindo a razão de 0,89 em 2013. Estas tendências indicam que mantidos os padrões de produção de petróleo e de descarte de efluentes, é esperado que o volume de descarte de água de produção supere o volume de produção de petróleo. Cabe destacar que apesar dos dados apresentados por Gomes (2014) serem de geração da água de produção e não de descarte deste efluente, a comparação aqui realizada é válida uma vez que na etapa de identificação das plataformas de petróleo verificou-se que a destinação final dada ao efluente água de produção é primordialmente o descarte, sendo identifica apenas poucas plataformas com projeto de reinjeção da água de produção, e mesmo neste caso as plataformas também descartam o efluente no mar.

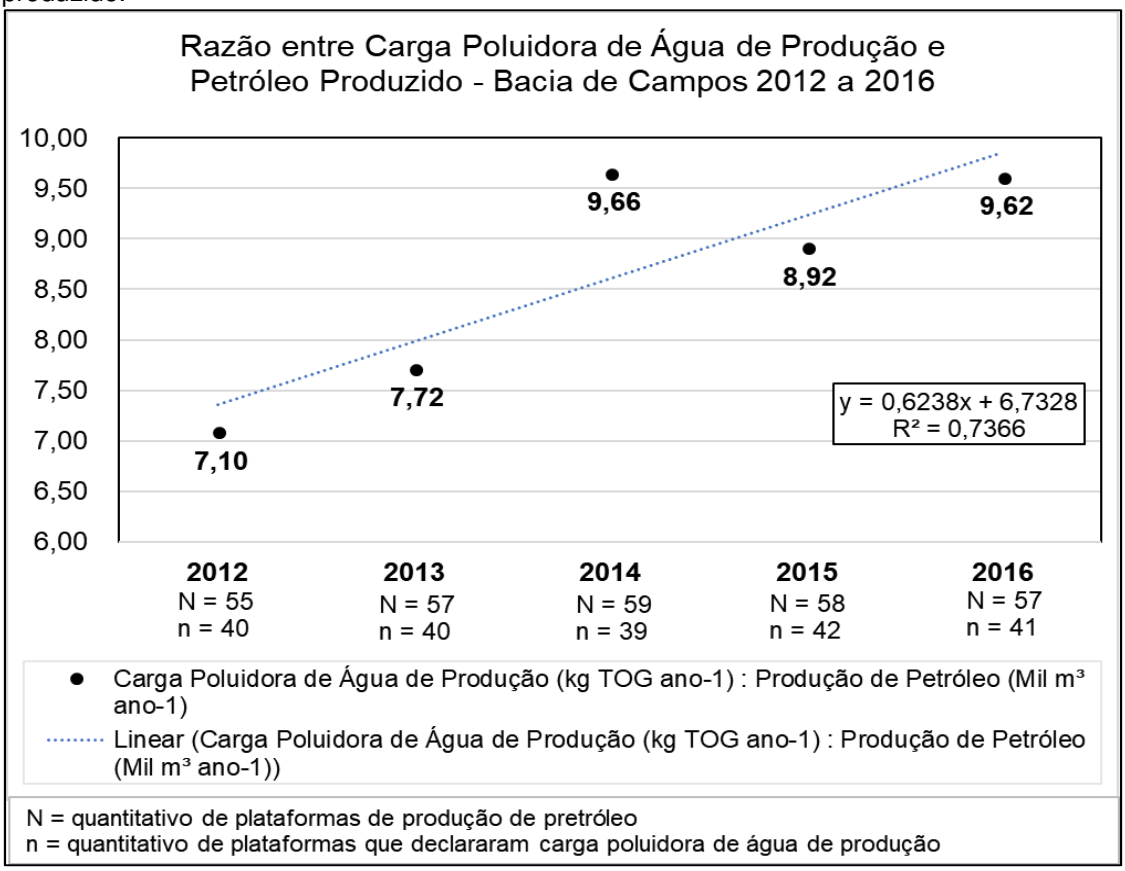
Este aumento do volume de água de produção em relação ao volume de produção de petróleo é esperado devido ao tempo de exploração dos reservatórios, uma vez que com o passar dos anos de produção, a tendência dos poços é de diminuir a recuperação de petróleo e gás natural e aumentar a produção de água (THOMAS, 2001; CLARK, VIEL,2009; VIEL,2011).

Mesmo considerando que muitas das plataformas da Bacia de Campos utilizam a injeção de água nos reservatórios como método de recuperação secundária do petróleo, e que não é esperado que tal água se misture com o petróleo, uma vez que de acordo com Thomas (2001) é usada como fluido de deslocamento, entende-se ser conveniente acompanhar o balanço de água injetada e produzida a fim de descartar possíveis aumentos nos volumes de geração de água de produção devido à água de injeção. Assim, tem-se que o aumento dos volumes de água de produção em relação aos volumes de produção de petróleo pode ser reflexo direto do tempo de exploração dos reservatórios da Bacia de Campos.

Carga poluidora *versus* Petróleo produzido

A razão entre o descarte de óleos e graxas no mar provenientes da água de produção e o petróleo produzido também apresentou tendência de crescimento no período de 2012 a 2016, como mostra a Figura 2.20.

Figura 2.20: Série histórica e tendência para a razão carga poluidora de água de produção: óleo produzido.

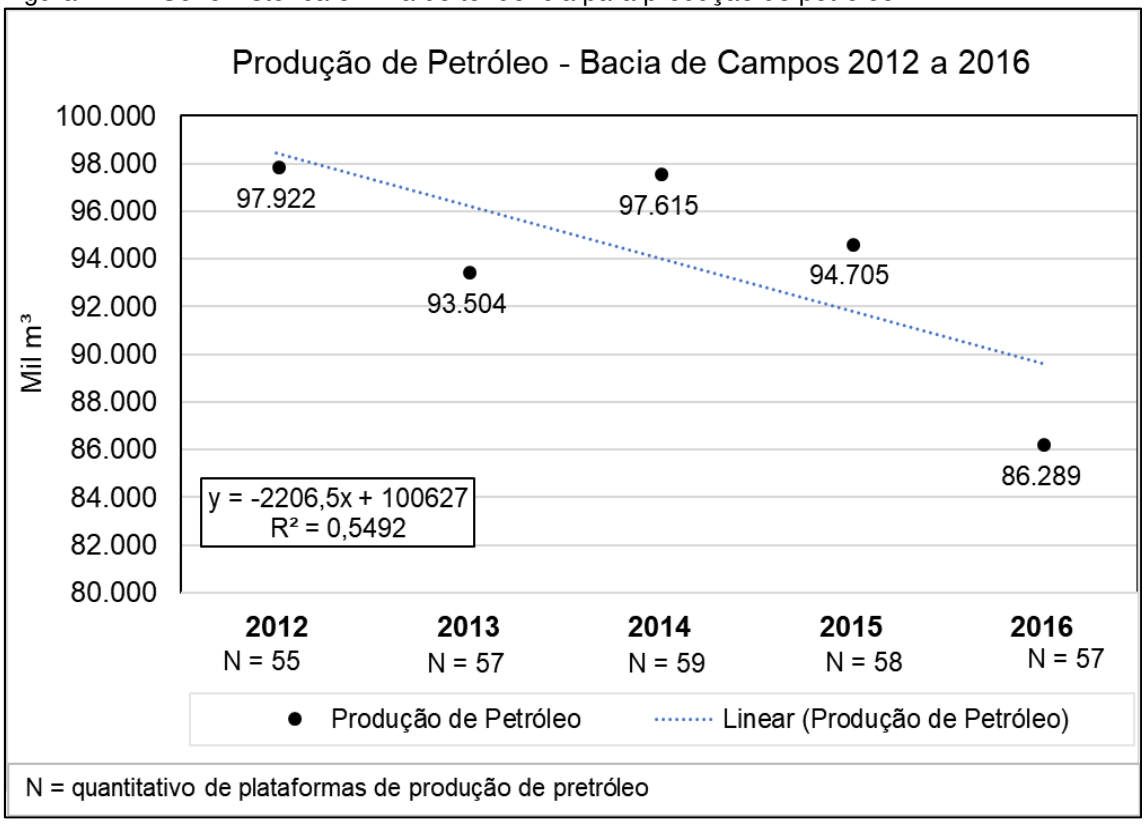


No período estudado a maior razão carga: produção foi de 9,66 kg de óleos e graxas descartados para cada mil m³ de óleo produzido em 2014. Nos relatórios de monitoramento dos efluentes não foram relatadas ocorrências que indicasse as causas deste maior quantitativo de óleos e graxas na água de produção no ano de 2014.

Verifica-se pela linha de tendência que a carga poluidora (aqui definida como descarga de óleos e graxas descartados com a água de produção) lançados na bacia apresentou tendência de aumento no período.

Como não houve aumento, mas ao contrário, verificou-se uma tendência para diminuição na produção de petróleo, conforme Figura 2.21, a tendência observada de crescimento da água de produção e da carga poluidora (óleos e graxas) descartada na bacia leva à conclusão de que houve aumento no lançamento de óleos e graxas, com a redução do petróleo produzido no conjunto de plataformas investigadas.

Figura 2.21 - Série histórica e linha de tendência para produção de petróleo.



2.4 Conclusões

Na atividade de produção de petróleo na Bacia de Campos a água de produção é declaradamente o efluente de maior volume de lançamento ao mar, seguido pelos efluentes de sistema de injeção com URS. Embora a geração de águas oleosas seja inerente à atividade industrial em questão, verificou-se ausência de regularidade por parte dos operadores das plataformas, quanto ao relato da destinação final dada a este efluente.

Mesmo a legislação ambiental limitando os teores de óleos e graxas da água de produção, como não existem limitações para os volumes descartados, foi constatado que centenas de toneladas de óleos e graxas foram lançados anualmente no ambiente, apenas em decorrência do descarte da água de produção. Cabe destacar que as cargas poluidoras apresentadas no presente trabalho (de 2012 a 2016) são muito provavelmente inferiores àquelas que foram efetivamente

descartadas, uma vez que a metodologia para análise de teores de óleos e graxas da água de produção que vinha sendo adotada até o ano de 2017 para maioria das plataformas (*Standard Methods* 5520-F) subestimava os valores reais de teores de óleos e graxas presentes no efluente.

Apesar das plataformas de produção de petróleo e gás natural estarem instaladas ao longo de toda a Bacia de Campos, é na região central da bacia que estão localizadas as plataformas que descartam água de produção em maiores volumes e, consequentemente, é a região que recebeu a maior carga anual de óleos e graxas proveniente deste tipo de efluente.

As análises de séries históricas evidenciaram tendência de crescimento do volume de água de produção descartada e de carga poluidora da água de produção frente à produção de petróleo da bacia. Portanto, se os padrões de produção de petróleo, de descarte de água de produção e de carga polidora forem mantidos, a tendência será de crescimento dos descartes de água de produção acompanhado do aumento da carga poluidora, mesmo com decréscimo da produção de petróleo, sendo possível inclusive o cenário de descarte de água de produção no mar em volumes superiores ao de petróleo produzido. Depois da água de produção, os efluentes dos sistemas de injeção com URS foram os reportados como de maiores volumes de descarte no mar, notadamente os efluentes sem adição de biocida. Estes sistemas contendo URS ainda estão instalados e foram declarados para menos da metade das plataformas na Bacia de Campos.

O descarte dos efluentes de URS contendo biocida aumentaram anualmente entre 2012 e 2016. Analisando comparativamente os volumes dos efluentes dos sistemas de injeção com URS e os volumes de descarte de água de produção, foi possível verificar que, exclusivamente em termos volumétricos, o volume total de água de produção que foi descartado por plataformas que descartam tanto água de produção quanto efluentes de URS poderia ser usado integralmente como água de injeção, reduzindo assim o descarte de água de produção pela plataforma.

Diante dos resultados apresentados, sugere-se que medidas de gerenciamento da água de produção sejam planejadas e acompanhadas não apenas em termos de teores de óleos e graxas, como atualmente é determinado pela legislação ambiental, mas também que sejam considerados os volumes e as consequentes cargas poluidora efetivamente lançadas com os descartes no mar.

É importante que investimentos sejam realizados no sentido de aprimorar e implementar a reinjeção de água produzida, medida esta que reduziria o descarte do efluente na bacia, pelo menos nas plataformas em que ocorrem o tratamento de água de produção e que possuam sistema de injeção de água nos reservatórios.

Em referência aos sistemas de injeção com URS, o aumento dos volumes de efluentes contendo biocida mesmo em ano de decréscimo dos volumes descartados dos efluentes sem biocida, requer que se pense em materiais de composição das membranas de URS que requeiram menor manutenção com utilização de biocidas.

No âmbito do gerenciamento ambiental da bacia, sugere-se considerar a existência de possíveis zonas sujeitas a maiores lançamentos de efluentes, tanto para licenciamentos de novos empreendimentos na bacia quanto para o delineamento de monitoramentos ambientais realizados para o acompanhamento dos impactos ambientais dos empreendimentos de produção de petróleo e gás natural já instalados.

3 ANÁLISES SEMESTRAIS DE ÁGUA DE PRODUÇÃO

Objetivo

Analisar as variáveis químicas e de ecotoxicidade da água de produção descartada pelas plataformas de produção de petróleo e gás natural na Bacia de Campos.

Objetivos Específicos do Capítulo

1. Identificar os sistemas utilizados no tratamento da água de produção pelas diferentes plataformas;
2. Identificar e avaliar os principais constituintes presentes na água de produção, quanto a variabilidade temporal (período de 2012 a 2016) e entre plataformas.

3.1 Abordagem Metodológica

O levantamento e a organização dos dados referentes a água de produção foram feitos em duas etapas. Estas etapas e suas respectivas fontes estão sumarizadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Estratégia para a levantamento e organização dos dados das plataformas.

Etapa	Fonte das informações	Localização das informações	Apresentação das informações
Identificação dos equipamentos e tratamentos aplicados à água de produção	• Estudos ambientais como EIA/RIMA • Relatórios de Auditoria Ambiental • Relatórios de Atendimento às Resoluções do Conama 393/2007	• Site IBAMA • Centro de Documentação CGPEG • Sistema de documentação IBAMA	• Impresso • Digital o Imagens o Arquivos de texto o Planilhas
Levantamento e agrupamento das informações das características da água de produção	• Relatórios de Atendimento às Resoluções do Conama 393/2007	• Centro de Documentação CGPEG • Sistema de documentação IBAMA	• Impresso • Digital o Imagens o Arquivos de texto o Planilhas

Todas as informações foram organizadas em planilhas confeccionadas no programa Excel®. As duas etapas citadas na Tabela 3.1 serão detalhadas a seguir.

3.1.1 Identificação dos equipamentos e tratamentos aplicados à água de produção

O primeiro passo para identificação e caracterização das plataformas *offshore* quanto aos tratamentos aplicados à água de produção foi a pesquisa nos estudos ambientais das atividades licenciadas, notadamente EIA/RIMA e relatórios de auditorias ambientais, destes estudos foram extraídas informações sobre os tipos de equipamentos usados no tratamento da água de produção. Dos relatórios atendimento às Resoluções do Conama 393/2007 foram extraídas as informações sobre os pontos de descarte. Esta etapa de identificação ocorreu junto à etapa de Identificação das plataformas apresentada no Capítulo 2 – "Identificação das Plataformas e Análises Volumétricas".

Na planilha de identificação dos tratamentos aplicados à água de produção, cada coluna corresponde a um sistema de tratamento, composto por diferentes equipamentos e cada linha corresponde a um ponto de descarte de água de produção das plataformas.

Foram criadas as seguintes colunas:

- Nome da Plataforma
- Nome da plataforma incluindo o ponto de descarte
- Código de tratamento (sequência de equipamentos)

3.1.2 Levantamento e agrupamento das características da água de produção

Nesta etapa do estudo, foi construída uma planilha com os resultados das análises semestrais de água de produção.

A base para confecção destas planilhas foi a matriz de identificação dos equipamentos e tratamentos da água de produção. Assim cada linha corresponde a um ponto de descarte e foram criadas as seguintes colunas:

- Nome da Plataforma
- Nome da plataforma e ponto de descarte
- Código de tratamento

- Ano
- Semestre
- Data da coleta da amostra para análises
- Identificação das amostras/Laudo
- Parâmetros da Resolução CONAMA Nº 393/2007
  - Resultado da análise - Concentração da variável
  - Método analítico
  - Limite de quantificação (LQ)
  - Limite de detecção (LD)

Foi observado ausência de informações a respeito do(s) método(s) de amostragem utilizado(s), tanto nos laudos, quanto nos relatórios referentes a diversas amostras de água de produção, notadamente de análises das variáveis químicas.

As empresas operadoras das plataformas costumam apresentar um relatório consolidado em planilhas ou textos sumarizando apenas as informações das concentrações dos parâmetros, bem como os métodos de análise e seus respectivos limites de quantificação e qualificação. Os laudos das análises nem sempre foram consultados, ou por não estarem presentes nos relatórios ou por não terem sido encontrados nos sistemas do IBAMA. Quando disponíveis, os laudos e na ocorrência de divergências de informações entre relatórios e laudos, utilizou-se a informação apresentada no laudo.

Cabe destacar que todos os dados apresentados se referem aos relatórios em primeira versão apresentada ao IBAMA, portanto qualquer alteração de resultados e/ou apresentação de novas informações e laudos, requeridas ou não pelo IBAMA, não foram consideradas nesta dissertação.

3.1.3 Tratamento dos dados - análises estatísticas

As análises estatísticas dos dados formam realizadas utilizando o programa Minitab® na versão 18. Os gráficos foram confeccionados, tanto no programa Minitab® quanto no MS Excel®.

Análises Estatísticas – Parâmetros de monitoramento da água de produção

Na etapa de levantamento e agrupamento das informações das características da água de produção, foi verificado que para alguns parâmetros, diversos resultados das análises químicas foram relatados como valores abaixo do limite de detecção (LD) ou do limite de quantificação (LQ) do método analítico aplicado. Para não excluir tais informações das análises estatísticas e, tendo em vista que a atribuição de valor zero às análises relatadas com <LQ ou <LD não seria correto, além de representar abordagem não conservadora, tais valores (*censored data*) foram substituídos por valores equivalentes à metade de LD ou metade de LQ (conforme preconizado em várias publicações, como Anexo I da Resolução CONAMA N^{o} 420 de 2009), conforme o caso, em uma nova planilha.

A Resolução CONAMA N^{o} 393/2007 estabelece a necessidade de monitoramento semestral de compostos inorgânicos (arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, ferro, mercúrio, manganês, níquel, chumbo, vanádio, zinco), radioisótopos (rádio_226 e rádio_228), compostos orgânicos (HPA, BTEX individuais, fenóis, HTP), TOG, parâmetros complementares (COT, pH, salinidade, temperatura e nitrogênio amoniacal total), além da realização de ensaio de ecotoxicidade crônica com organismo padronizado.

Assim, os relatórios de monitoramento da água de produção apresentaram uma grande quantidade de dados, porém conforme já sinalizado, muitas das amostras apresentaram resultados abaixo de LD ou LQ. Optou-se, então, por analisar estatisticamente apenas as variáveis contendo mais de 50% dos resultados com valores acima de LD e LQ, priorizando, desta forma, os parâmetros que pudessem identificar mais claramente as características da água de produção. Assim, as variáveis consideradas nas análises estatísticas descritivas foram:

- Compostos inorgânicos: bário, ferro e manganês;
- Compostos orgânicos: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - HPA (naftaleno, acenafteno, fenantreno, fluoreno, pireno, criseno); BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m,p-xileno); hidrocarbonetos totais de petróleo - HTP (totais); teores de óleos e graxas - TOG; fenóis (totais);
- Parâmetros complementares: carbono orgânico total - COT, salinidade e nitrogênio amoniacal total;
- Radioisótopos: rádio_226 e rádio_228;

- Ecotoxicidade crônica: resultados de ensaios com os organismos *Lytechnus variegatus* e *Echinometra lucunter* (toxicidade crônica, toxicidade obrigatória) expresso em Concentração de Efeito Não-Observado (CENO).

As distribuições dos dados apresentaram grande dispersão e valores atípicos. Com a finalidade de utilizar apenas dados considerados representativos do conjunto de amostras estudadas, optou-se por excluir alguns valores atípicos muito extremos. Apenas os valores considerados atípicos simultaneamente em análises preliminares de distribuição das variáveis por plataforma, por ano e do total da bacia foram excluídos das análises estatísticas descritivas.

Nas situações nas quais os dados de diferentes plataformas foram agregados (por ano e total da bacia), como os tamanhos amostrais para todas as variáveis estudados eram bem altos ($N \geq 55$), não foi necessário conduzir testes de normalidade. Assim, para descrever tais variáveis foram aplicadas estatísticas descritivas paramétricas (tamanho amostral, média, desvio padrão) tanto quanto não-paramétricas (mínimo, Q1, mediana, Q3, máximo) para cada uma das varáveis monitoradas.

Para a verificação da dispersão dos dados ao longo dos anos, foi conduzida a análise de variância (ANOVA) com nível de significância de 0,05 ($p<0,05$). Para verificação da dispersão dos dados entre as plataformas, foi aplicado o Teste não paramétrico de comparação entre Medianas de Mood, também com o nível de significância de 0,05 ($p<0,05$). O teste de Medianas de Mood foi escolhido para a comparação entre as medianas uma vez que dispensa a exigência de que os grupos possuam distribuição normal, e é indicado para análises que incluem valores atípicos.

Considerando que as características da água de produção antes de passar por tratamento não são informadas nos relatórios de monitoramento deste efluente e, considerando ainda que foram identificados quinze tipos de tratamento distintos, não seria possível, sem uma considerável margem de incerteza, realizar análise de eficiência de todos os sistemas de tratamento baseada apenas na qualidade da água de produção descartada. Portanto, é oportuno informar que em capítulo de resultados específico será apresentado estudo de caso contendo avaliação de eficiência de sistema de tratamento de água de produção em plataformas que possuem mais de um sistema de tratamento instalado, assumindo-se que a água de

produção encaminhada para os diferentes tratamentos era a mesma em termos de composição química.

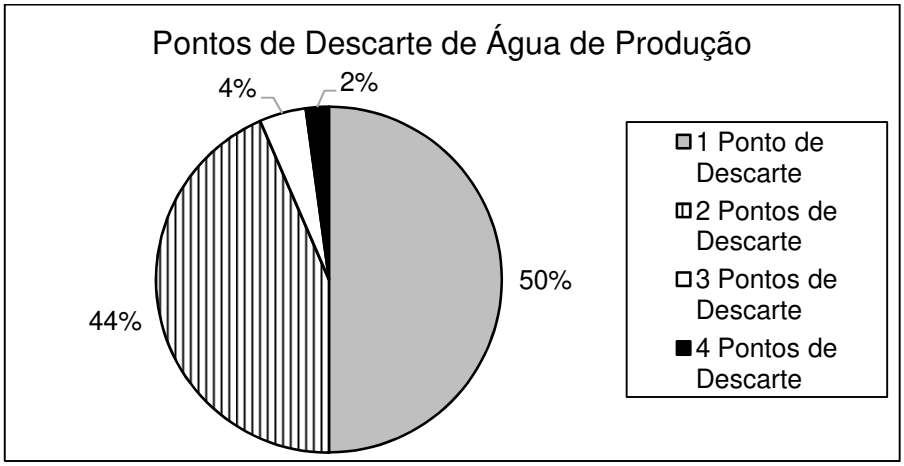
3.2 Resultados e Discussão

3.2.1 Identificação dos equipamentos e tratamentos aplicados à água de produção

Conforme apresentado no “Capítulo 2 - Identificação das Plataformas e Análises Volumétricas”, 46 plataformas da Bacia de Campos relataram o descarte de água de produção no período de 2012 a 2016. Verificou-se que plataformas podem descartar água de produção através de mais de um ponto de descarte. Estes pontos de descarte distintos podem sinalizar que: (i) existe mais de um equipamento do mesmo tipo pelo qual se descarta a água de produção no mar, como por exemplo plataformas que tratam água de produção em um tanque hipotético A e/ou B; ou que (ii) a água de produção pode ter sido tratada em diferentes tipos de equipamento, como por exemplo a água produzida de uma plataforma tratada antes do descarte apenas por hidrociclone ou tratada adicionalmente pela passagem em tanque antes do descarte.

Assim, mesmo existindo 46 plataformas na Bacia de Campos, foram apresentadas informações para 73 pontos de descarte distintos, totalizando 53 sistemas de tratamentos. A distribuição das plataformas de acordo com o número de pontos de descarte de água de produção está apresentada na Figura 3.1. Observa-se que das 46 plataformas que tratam água de produção, 23 apresentaram um ou mais pontos de descarte deste efluente.

Figura 3.1- Gráfico de Setores para pontos de descarte de água de produção por plataforma (n=46).



A Figura 3.2 apresenta a distribuição das plataformas de acordo com o número de sistemas de tratamentos de água de produção. Embora exista na bacia 23 plataformas com mais de um ponto de descarte de água de produção instalado, apenas 7 apresentaram mais de um sistema de tratamento para esse efluente.

A identificação dos sistemas de tratamento da água de produção, bem como os quantitativos de pontos de descarte e plataformas que usaram tais sistemas estão sumarizados na Tabela 3.2.

Figura 3.2 - Gráfico de Setores para sistemas de tratamento de água de produção por plataforma (n=46).

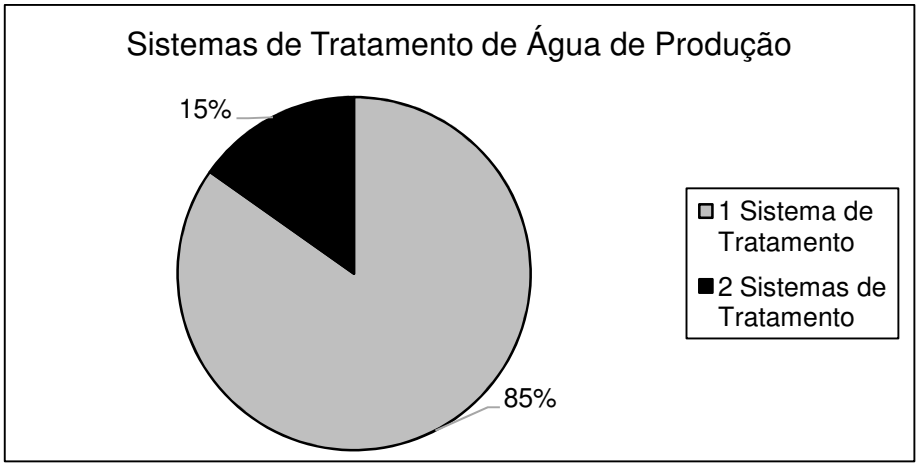


Tabela 3.2 - Sistemas de tratamento de água de produção nas plataformas da Bacia de Campos.

Tratamento (sequência de equipamentos)	**Pontos de Descarte**	**Sistemas de Tratamentos**
Desgaseificador	1	1
Desgaseificador + Separador água/óleo	1	1
Desgaseificador + Separador água/óleo + Flotador	1	1
Desgaseificador + Tanque	3	2
Hidrociclone + Desgaseificador	5	5
Hidrociclone + Desgaseificador + Separador água/óleo	2	1
Hidrociclone + Desgaseificador + Tanque	8	6
Hidrociclone + Flotador	**30**	**20**
Hidrociclone + Flotador + Desgaseificador	3	3
Hidrociclone + Flotador + Filtro	1	1
Hidrociclone + Flotador + Tanque	**10**	**6**
Hidrociclone + Flotador + Tanque + Filtro	2	2
Hidrociclone + Tanque	2	1
Separador água/óleo + Hidrociclone + Flotador	2	2
Tanque	2	1
TOTAL	**73**	**53**

O levantamento das informações sobre os equipamentos utilizados no tratamento da água de produção, resultou na verificação de que os hidrociclones, os flotadores e os tanques foram os equipamentos mais utilizados, estando instalados em 40, 28 e 18 plataformas respectivamente. Destaque é dada à sequência hidrociclone - flotador verificada em vinte plataformas, e à sequência hidrociclone - flotador - tanque utilizada em seis plataformas.

Além de hidrociclones, flotadores, tanques e separadores água/óleo foi relatada utilização em vinte plataformas de equipamentos denominados desgaseificadores. Os desgaseificadores objetivam a retirada de gás residual

presente na água de produção.

Filtros foram relatados para duas plataformas apenas. Para uma destas plataformas, o sistema de tratamento contendo filtros é um sistema secundário, utilizado apenas em caso de não enquadramento do TOG após passar pelo sistema principal, composto por hidrociclone e flotador . Na outra plataforma os filtros fazem parte do sistema principal de tratamento, mas ao contrário dos demais equipamentos, eles estavam instalado em uma unidade temporária.

Hidrociclones, flotadores, tanques e separadores água/óleo são equipamentos empregados na redução do óleo disperso presente no efluente por meio da separação física entre água e óleo (ARTHUR, LANGHUS e PATEL, 2005; GUERRA, DAHM, DUNDORF, 2011; IGUNNU, CHEN, 2012; OSPAR, 2013; SATHTHASIVAM, LOGANATHAN e SARP, 2016; THOMAS, 2004, VEIL, 2011). Devido às características destes equipamentos, evidencia-se que os sistemas de tratamento da água de produção instalados nas plataformas *offshore* da Bacia de Campos refletem o objetivo primordial de tratamento deste efluente para o enquadramento na legislação ambiental brasileira, que é o de enquadramento de TOG (CONAMA, 2007).

O estudo de Gabardo (2007) mostra que os hidrociclones, flotadores, separadores água/óleo, tratadores eletrostáticos de óleo e tanques de *slop* (separador gravitacional) eram os equipamentos mais utilizados no tratamento de água de produção em 24 plataformas *offshore* instaladas no Brasil, sendo dezenove delas incluídas nesta dissertação. Depreende-se portanto, que não ocorreu no perído entre 2006 e 2016 avanços significativos em termos de tecnologias instaladas para o tratamento da água de produção nas plataformas do Brasil. Cabe destacar que Gabardo (2007) considera os tratadores eletrostáticos como equipamentos de tratamento de água de produção, porém como nos estudos ambientais consultados para a presente dissertação os tratadores eletrostáticos são relatados como pertencentes aos sistemas de tratamento do óleo, optou-se por não incluí-los aqui como integrantes dos sistemas de tratamento da água de produção.

3.2.2 Características da água de produção

Conforme mencionado no Capítulo 1 de resultados, nem todas as plataformas consideradas operaram ao logo de todo o período de estudo (2012 a 2016). Assim,

apesar serem analisados dados da água de produção provenientes de 46 plataformas, mais precisamente de 73 pontos de descarte, os quantitativos anuais de amostras de água de produção analisados variaram de um ano para o outro, totalizando 545 amostras do efluente entre 2012 e 2016.

Apesar de terem sido relatados resultados para 545 amostras, em alguns casos nem todas as análises requeridas pela legislação foram realizadas e/ou relatadas ao IBAMA em primeira versão de relatório. Desta forma, o tamanho amostral para alguns parâmetros foi inferior ao número total de amostras de água de produção. No caso dos HPA, por exemplo, foram relatadas análises dos 16 HPA prioritários, não existindo para todas as amostras referência à análise de HPA totais. Para aos HTP, a Resolução CONAMA N^{o} 393/2007 estabelece que seja feita avaliação de HTP por meio de perfil cromatográfico. Desta forma nem todos os relatórios e/ou laudos apresentaram as concentrações de HTP.

No intuito de verificar as dispersões dos dados referentes às variáveis analisadas e de explorar as características da água de produção, a seguir serão apresentados os resultados das análises estatísticas para cada um dos grupos de variáveis de qualidade da água de produção.

Compostos Inorgânicos

A Tabela 3.3 sumariza as estatísticas descritivas para compostos inorgânicos presentes na água de produção e selecionados para análises estatística descritiva.

Dentre os compostos inorgânicos analisados verifica-se grande dispersão dos dados. Este conjunto de dados sugere que o bário é o composto inorgânicos de maior concentração presente na água de produção. Cabe destacar que em apenas 6% das 545 amostras analisadas apresentaram para bário concentrações abaixo dos limites de detecção e/ou quantificação do método. Já para ferro e manganês a porcentagem de concentrações abaixo de LD ou LQ foram respectivamente 21% e 41%.

Para o bário, as análises estatísticas descritivas anuais mostraram existir grande dispersão dos dados. Porém, mesmo com estes valores, a análise de variância mostrou não existir diferença estatisticamente significativa para as concentrações de bário entre os anos do período do estudo (p=0,32).

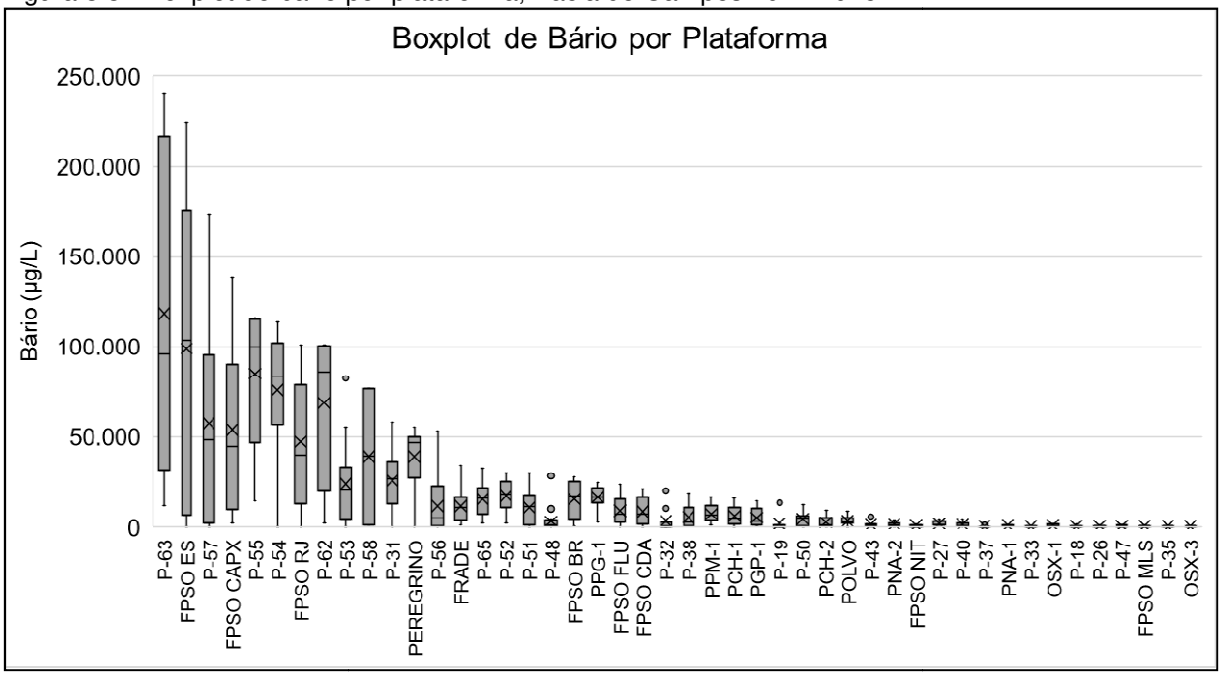
Ao analisar as concentrações de bário por plataforma, Figura 3.3, verifica-se que as variabilidades apresentadas na Tabela 3.3 são provenientes das diferenças

das concentrações entre as plataformas. Um grupo de apenas dez plataformas apresentou mediana de bário em valor superior à mediana de bário considerando todas as amostras de água de produção da Bacia no período de 2012 a 2016.

Tabela 3.3 - Estatística descritiva para compostos inorgânicos da água de produção.

	Ano	N° de Amostras	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
Bário (µg/L)	2012	95	17921	33046	0,25	1080	4260	17290	192030
	2013	106	16661	33437	20	433	1825	15483	178950
	2014	109	13937	34949	0,5	330	1200	11465	221590
	2015	116	15808	33786	0,5	563	2460	16790	192500
	2016	118	24707	42309	0,5	688	5835	26310	240000
	2012 - 2016	**544**	**17899**	**35918**	**0,5**	**552**	**2870**	**16668**	**240000**
Ferro (µg/L)	2012	95	3022	4419	10	534	1500	4186	24200
	2013	106	4612	9900	5	488	1885	4220	86040
	2014	109	2761	5947	5	200	660	1900	42127
	2015	116	6063	11181	5	250	2017	7173	70440
	2016	117	4367	9301	5	5	1250	5905	80500
	2012 - 2016	**543**	**4219**	**8712**	**5**	**250**	**1240**	**4772**	**86040**
Manganês (µg/L)	2012	95	337,1	545,2	6,5	40	110	421	2892
	2013	106	262,3	445,9	1	19,8	63,5	318,3	2500
	2014	109	354,1	752,7	1	25	130	255	5000
	2015	116	623	1280	1	1	204	625	7750
	2016	118	829	1931	1	1	1	1000	11020
	2012 - 2016	**544**	**493,7**	**1182,9**	**1**	**1**	**81,5**	**448,3**	**11020**

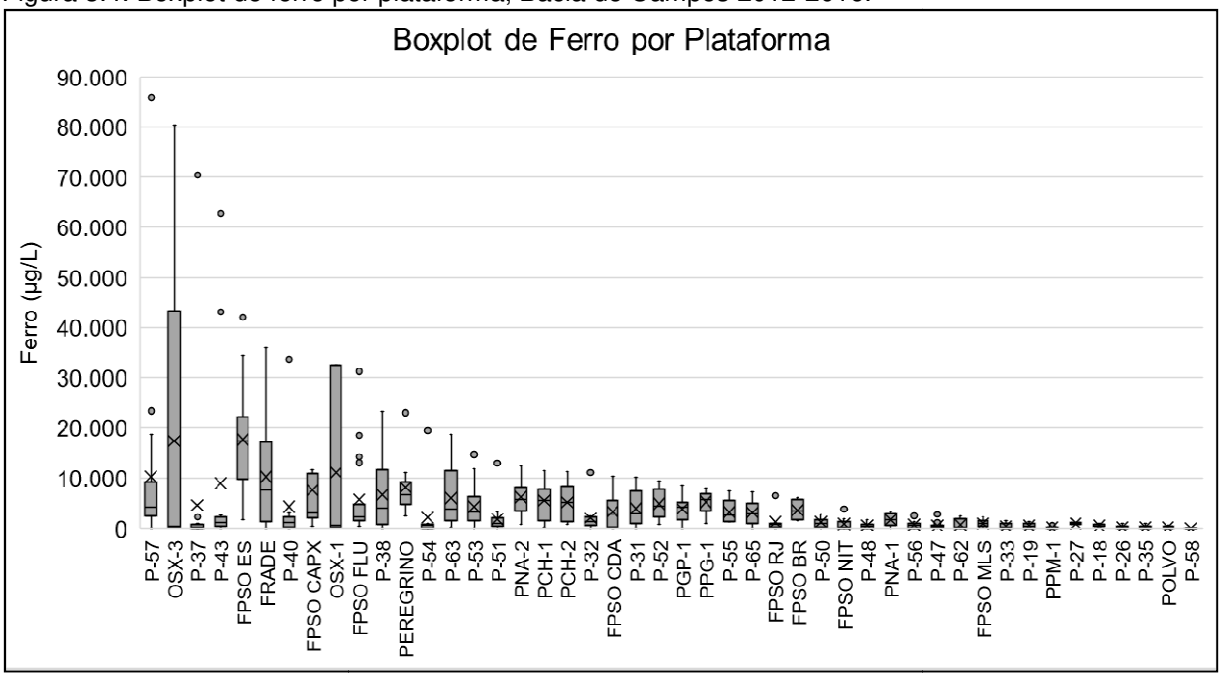
Figura 3.3 - Boxplot de bário por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016.



As análises estatísticas para o ferro e manganês mostraram existir variabilidade destes dois parâmetros tanto em relação aos anos quanto às plataformas. Para ferro a análise de variância indicou que existiu diferença significativa apenas entre o ano de 2015 e 2014 (p=0,027). O ano de 2014 foi o de menores média mediana e o ano de 2015 foi o de maiores médias e medianas, considerando todo o período de estudo.

A Figura 3.4 apresenta gráficos do tipo *boxplot* de ferro por plataforma. Esta figura mostra que existe grande dispersão de concentrações de ferro entre as plataformas e considerando uma única plataforma, visto os diversos pontos atípicos. Dentre as sete plataformas que apresentaram maiores concentrações de ferro, duas descartaram água de produção em apenas um dos semestres de 2014, porém todas descartaram este efluente em 2015. Então, esta pode ter sido a causa das diferenças significas entre os anos apontadas pela análise de variância das concentrações de ferro ao longo dos anos de estudo.

Figura 3.4: Boxplot de ferro por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016.

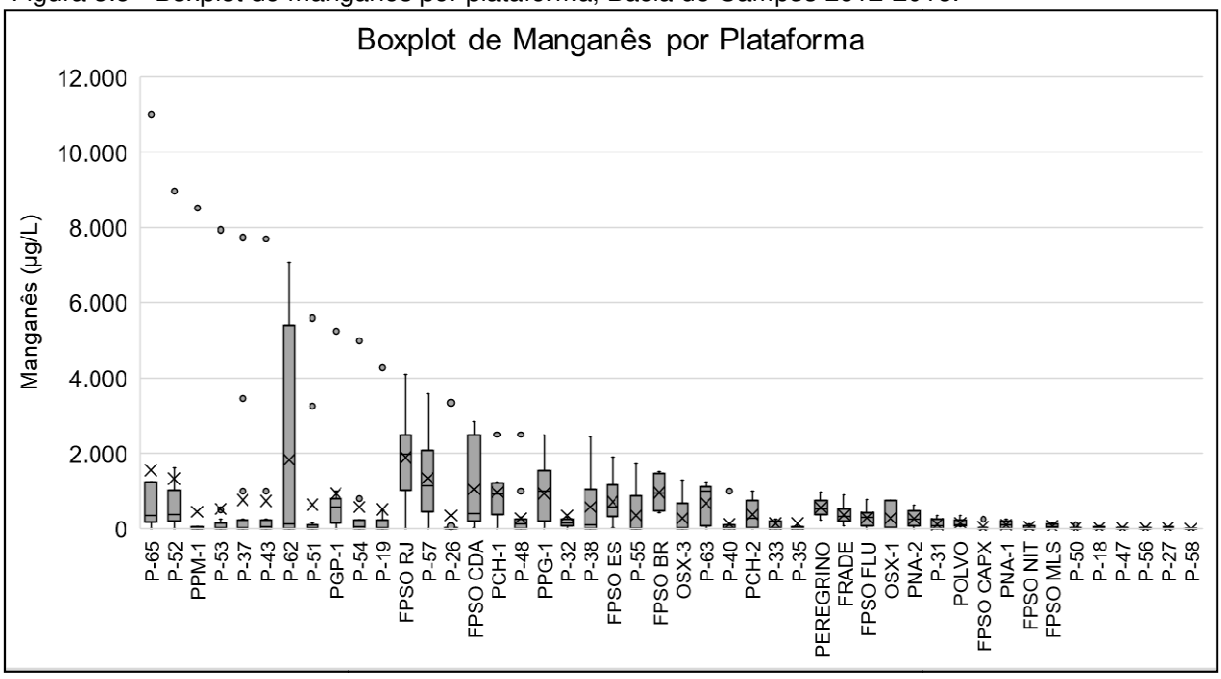


Para as concentrações de manganês, o ano de 2016 foi considerado como a ano de médias estatisticamente superiores tanto em relação a 2015 quanto a 2013 (p=0,003). As análises dos dados de manganês não possibilitaram inferir com segurança as causas das variabilidades anuais consideradas como estatisticamente significativas.

A Figura 3.5 apresenta *boxplot* de manganês por plataforma. Assim como o observado para o ferro, verifica-se grande variabilidade das concentrações de manganês tanto entre as plataformas quanto na água de produção proveniente de uma única plataforma. Indicando que não foi possível para grande número de plataformas observar um padrão de concentração para estas variáveis.

As variabilidades nas concentrações de bário, ferro e manganês observadas entre as plataformas podem estar fortemente ligadas a fatores não diretamente avaliadas nesta dissertação, como por exemplo as características dos reservatórios e a composição do petróleo.

Figura 3.5 - Boxplot de manganês por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016.



Estudos de caracterização da água de produção apresentados em Neff, Lee, e Deblois, (2011) demostram que os compostos inorgânicos podem estar presentes na água de produção em diferentes concentrações e estão relacionados com a geologia dos reservatórios, a composição do petróleo e a composição química da água de injeção. O estudo destaca que bário, ferro, manganês, mercúrio e zinco são os metais que apresentam comumente maior concentração na água de produção. Portanto o fato das concentrações de bário, ferro e manganês serem as maiores dentre os compostos inorgânicos é condizente com água de produção proveniente de plataformas de diferentes regiões produtoras de petróleo e gás natural.

Em Gabardo (2007) foram apresentadas análises de águas de produção coletadas em plataformas das regiões sul, sudeste e nordeste. Estas análises resultaram para bário a mediana de 1,3 mg/L (n=55), com concentrações variando entre 0,2mg/L e 45mg/L; para ferro a mediana foi de 7,4 mg/L (n=55), variando entre 0,04 mg/L e 25 mg/L; e para manganês a mediana de 0,35 mg/L (n=23), variando entre 0,04mg/L e 5,9 mg/L. Na análise de dados desta dissertação foram observadas concentrações de bário variando de 0,25 µg/L (0,00025 mg/L) e 240000 µg/L (240 mg/L) , de ferro variando de 5 µg/L (0,005 mg/L) a 86040 µg/L (86,04 mg/L) e de manganês variando entre 1 µg/L (0,001 mg/L) e 11020 µg/L (11,02

mg/L). Desta foram observadas para algumas amostras de água de produção concentrações destes compostos inorgânicos acima do anteriormente publicadas por Gabardo (2007) para água de produção de plataformas *offshore* atuantes no Brasil. Em termos de valores de medianas, apenas para bário foram observados valores superiores aos publicados anteriormente para a água de produção brasileira.

Compostos orgânicos - Hidrocarbonetos

HPA (naftaleno, acenafteno, fenantreno, fluoreno, pireno, criseno)

A Tabela 3.4 sumariza a estatística descritiva para os HPA. Dentre os HPA, verifica-se que o naftaleno e o fenantreno se destacam em relação ao demais compostos deste grupo em termos de concentrações na água de produção. Acenafteno, pireno e criseno apresentaram concentrações bastante inferiores aos demais HPA individuais, apresentando médias e medianas inferiores a 1 µg/L. O fluoreno também apresentou baixas concentrações na água de produção. As medianas anuais de fluoreno foram inferiores a 1 µg/L e apenas nos anos de 2013 e 2014 forma observadas médias acima de 1 µg/L. A predominância na concentração de naftaleno e fenantreno em relação aos demais HPA (16 prioritários apresentados nos relatórios) na água de produção é condizente com os dados já reportados para água de produção no Brasil e no mundo e está relacionado a maior solubilidade em água dos HPA de menor peso molecular, como o naftaleno e o fenantreno (GABARDO, 2007; IOGP, 2005; NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011).

Assim como o observado para os compostos inorgânicos, as concentrações de HPA variaram de acordo com as plataformas consideradas. Também foram verificadas diferenças significativas de acordo com o ano considerado.

Tabela 3.4 - Estatística descritiva para HPA da água de produção

	Ano	N	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
HPA Totais (µg/L)	2012	55	152	148,4	0,001	30,1	97,6	235,1	552,7
	2013	102	41,06	48,95	0,01	9,34	28,13	56,25	334,67
	2014	100	113	126,3	0,001	20,4	75	163,3	606,3
	2015	100	63,71	90,75	0,001	7,69	25,95	90,6	511,88
	2016	102	42,93	42,55	0,001	15,16	28,8	63,19	257,64
	2012 - 2016	**459**	**75,39**	**101,45**	**0,001**	**11,2**	**38,69**	**94,48**	**606,34**
Naftaleno (µg/L)	2012	95	45,38	41,88	0,01	17,1	34	65,59	216
	2013	106	29,81	35,43	0,001	5,82	19,7	42,27	232,8
	2014	108	30,35	42,05	0,001	3,79	15,61	35,96	203,83
	2015	117	14,82	25,81	0,001	1,36	5,82	18,04	156,23
	2016	118	24,49	30,05	0,001	4,85	12,54	34,25	148,65
	2012 - 2016	**544**	**28,26**	**36,42**	**0,001**	**4,36**	**15,5**	**37,84**	**232,8**
Fenantreno (µg/L)	2012	95	3,038	3,594	0,009	0,9	1,9	4,27	26,91
	2013	106	4,024	5,809	0,001	0,605	1,83	5,633	32,4
	2014	107	4,523	6,052	0,001	0,36	2,28	6,43	38,77
	2015	117	2,673	4,035	0,001	0,235	0,89	3,525	21,74
	2016	118	2,639	2,658	0,001	0,528	1,69	3,95	11
	2012 - 2016	**543**	**3,358**	**4,641**	**0,001**	**0,51**	**1,71**	**4,52**	**38,77**
Fluoreno (µg/L)	2012	94	0,709	1,055	0,002	0,009	0,325	1,1	7
	2013	106	1,177	1,59	0,001	0,228	0,585	1,652	12,5
	2014	107	1,454	2,434	0,001	0,05	0,65	1,52	13,12
	2015	117	0,718	1,099	0,001	0,06	0,32	0,83	5,89
	2016	118	0,8162	0,8692	0,0005	0,1969	0,505	1,2375	3,86
	2012 - 2016	**542**	**0,9726**	**1,5333**	**0,0005**	**0,09**	**0,4635**	**1,3125**	**13,12**
Acenafteno (µg/L)	2012	95	0,1266	0,1949	0,0015	0,009	0,009	0,17	0,87
	2013	105	0,4007	0,5486	0,001	0,0625	0,22	0,55	3,6
	2014	108	0,45	1,064	0,001	0,001	0,022	0,467	7,52
	2015	117	0,2237	0,5177	0,001	0,0018	0,04	0,265	4,15
	2016	118	0,2384	0,5325	0,001	0,001	0,009	0,3	4
	2012 - 2016	**543**	**0,2891**	**0,6481**	**0,001**	**0,0015**	**0,05**	**0,32**	**7,52**
Pireno (µg/L)	2012	95	0,05363	0,09307	0,0015	0,009	0,009	0,05	0,49
	2013	106	0,1856	0,3195	0,001	0,01	0,07	0,2325	2,4
	2014	107	0,2706	0,504	0,001	0,001	0,07	0,33	3,53
	2015	117	0,1905	0,41	0,001	0,005	0,03	0,21	2,75
	2016	118	0,1943	0,4932	0,001	0,0025	0,09	0,17	3,4
	2012 - 2016	**543**	**0,1822**	**0,4049**	**0,001**	**0,009**	**0,04**	**0,18**	**3,53**
Criseno (µg/L)	2012	95	0,0479	0,1337	0,0015	0,005	0,009	0,03	1,07
	2013	106	0,2737	0,434	0,0015	0,02	0,1	0,315	2,93
	2014	106	0,594	1,214	0,003	0,003	0,155	0,552	8,25
	2015	117	0,1791	0,3835	0,0025	0,0025	0,025	0,2	2,23
	2016	117	0,2888	0,5149	0,0025	0,0025	0,09	0,31	3,51
	2012 - 2016	**541**	**0,2795**	**0,6676**	**0,0015**	**0,0025**	**0,05**	**0,26**	**8,25**

Para o grupo de HPA totais todos os anos foram considerados diferentes entre si ($p<0,001$), os anos de 2012 e 2014 foram os anos em que as concentrações foram estatisticamente superiores às concentrações verificadas nos demais anos. Estas diferenças para HPA se apresentam como reflexo direto das concentrações de naftaleno, que geraram diferenças significativas entre todos os anos de estudo ($p<0,001$), com 2012 e 2014 sendo os de maiores médias verificadas no período.

Para fenantreno foi observada diferença significativa para os anos de 2014 e 2016 ($p=0,013$), sendo o ano de 2014 maior concentração média. Para acenafteno foi observada diferença entre os anos de 2012, 2013 e 2014 ($p<0,001$), sendo o de 2014 o de maior média e o 2012 o de menor média. Para pireno e criseno todos os anos foram considerados diferentes entre si ($p<0,001$ para as duas variáveis), sendo 2014 o ano de maiores médias.

É importante notar que, conforme apresentado no Capítulo 2 – "Identificação das Plataformas e Análises Volumétricas", o ano de 2014 foi o de maior descarte de óleos e graxas lançados ao mar apenas pelo descarte da água de produção. Portanto entende-se estas maiores concentrações de HPA em 2014 podem ter relação direta com os volumes com a carga poluidora de água de produção daquele ano.

Em termos de distribuição de HPA por plataforma, as Figuras 3.6, 3.7 e 3.8 evidenciam a existência de variabilidade tanto entre as plataformas quanto em ralação a uma única plataforma, para as concentrações de HPA (totais), naftaleno e fenantreno.

Em Gabardo (2007) é relatada concentração mediana de HPA igual a 527,2 µg/L (n=45), variando entre 42 µg/L e 1558 µg/L e mediana de 438,51 µg/L (n=23), variando de 42,23 µg/L a 1015,4 µg/L. Desta forma, as concentrações de HPA totais para a água de produção analisadas, cujas concentrações variaram entre 0,001 µg/L e 606,34 µg/L, com a mediana de 38,69 µg/L (n=459), estavam abaixo dos valores já publicados para os HPA em água de produção de plataformas brasileiras. Cabe destacar que o grupo HPA abrange um número grande de compostos individuais, mas nos relatórios de atendimento à CONAMA 397/2007 (CONAMA, 2007) foram apresentados predominantemente os dezesseis prioritários, ao passo que em Gabardo (2007) uma quantidade maior de HPA, de 19 a 38 HPA individuais. Parte das diferenças entre as concentrações de HPA observadas entre os estudos pode ter origem nesta diferença de número de HPA individuais considerados nas análises.

Figura 3.6 - Boxplot de HPA por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016.

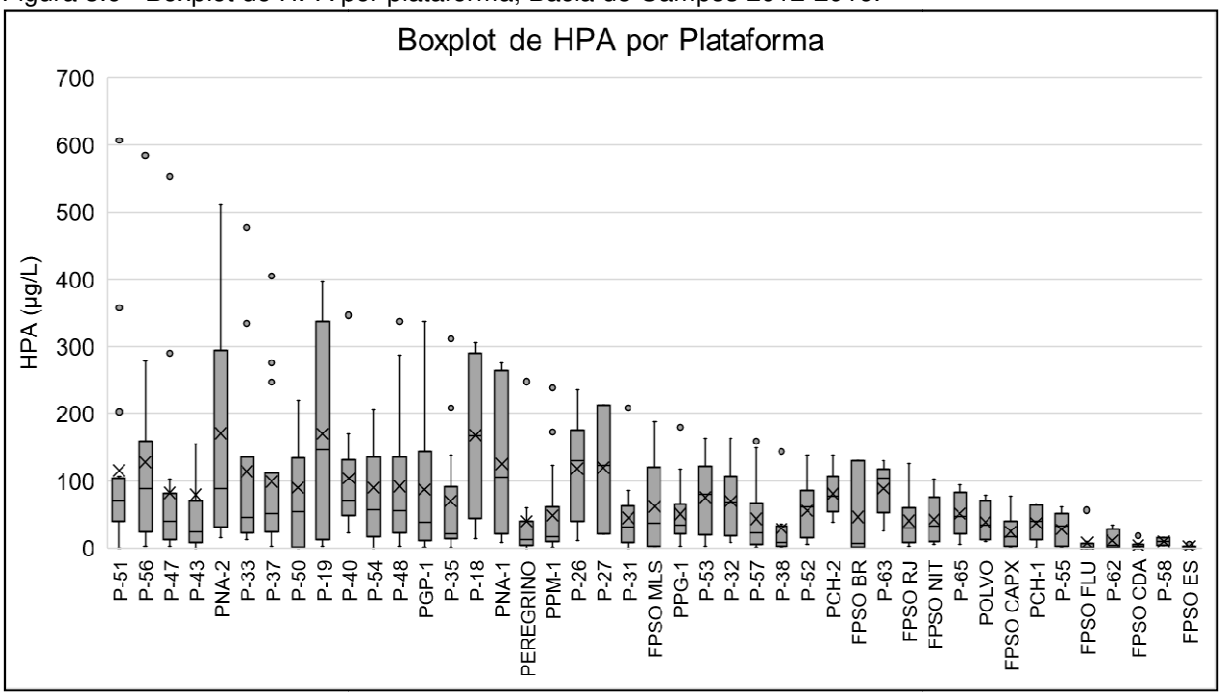


Figura 3.7 - Boxplot de naftaleno por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016.

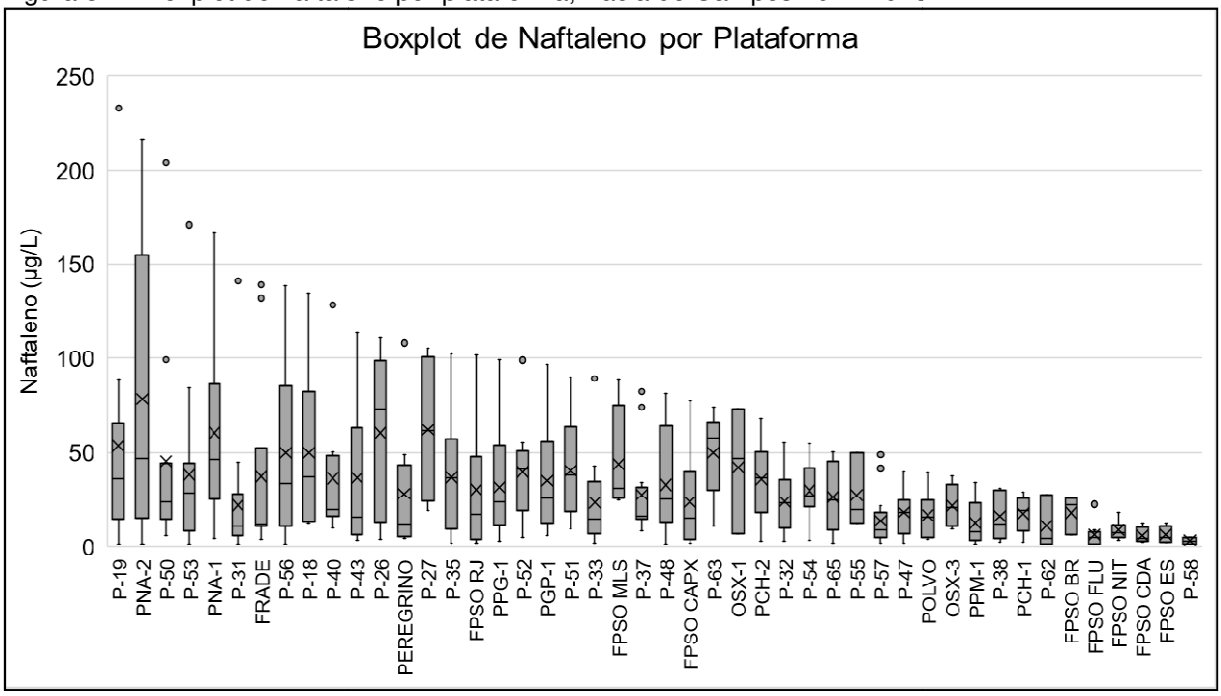
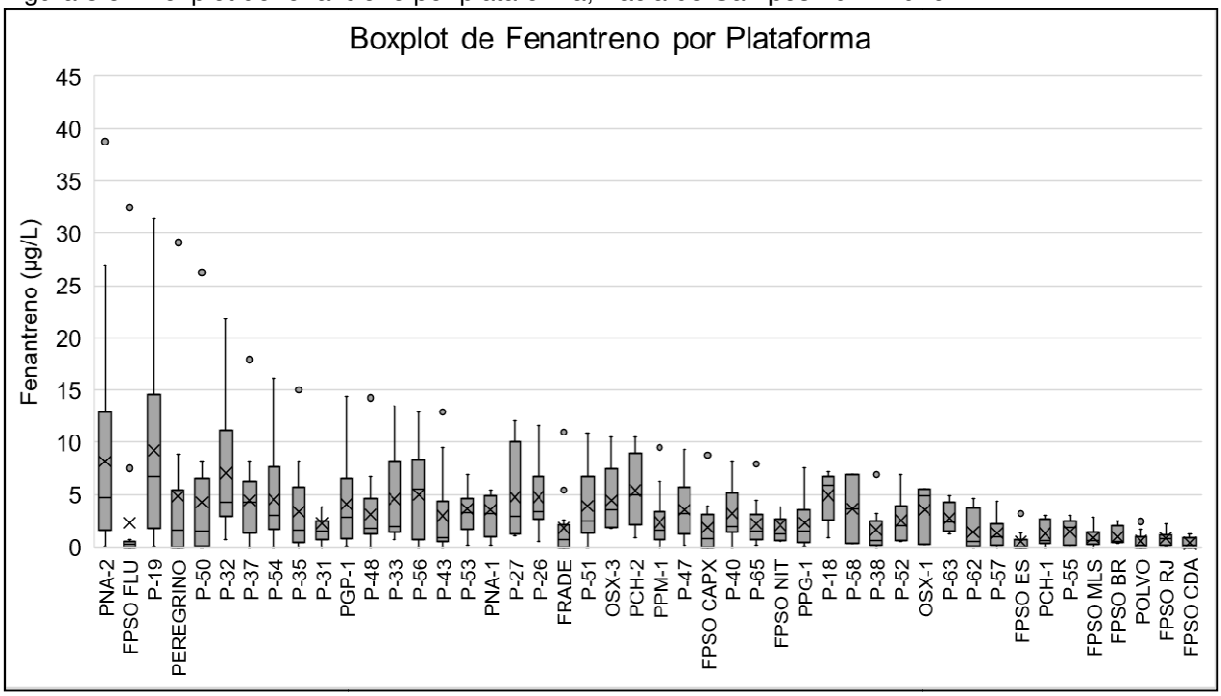


Figura 3.8 - Boxplot de fenantreno por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016.



BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m,p-xileno)

A Tabela 3.5 sumariza o resultado da análise estatística descritiva para os BTEX.

Dentre os BTEX, verifica-se que o benzeno e o tolueno se destacam em termos de maiores concentrações na água de produção em relação ao demais compostos deste grupo, fato este condizente com dados de BTEX para o Mar do Norte (IOGP,2005).

Os resultados para BTEX também mostraram que estes compostos apresentaram maior concentração na água de produção se comparados aos HPA totais, tanto em termos de grupo quanto de compostos individuais. Estas concentrações relativas entre os grupos BTEX e HPA na água de produção é coerente com as características dos compostos individuais de ambos os grupos, uma vez que os BTEX possuem menores pesos moleculares em relação ao grupo de HPA, notadamente se comparados aos de cadeias com mais de três anéis. São esses compostos de menores pesos moleculares que apresentam maior solubilidade em água e, portanto, são mais facilmente encontrados na água de produção (IOGP,2005).

Tabela 3.5 - Estatística descritiva para BTEX da água de produção.

	Ano	N	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
BTEX (µg/L)	2012	95	2424	1839	0,5	1012	2401	3402	7845
	2013	105	2206	1593	0,5	1201	1978	3256	8161
	2014	106	1784	1895	1,0	333	1242	2602	9736
	2015	117	1859	1883	0,15	481	1383	2401	9528
	2016	118	1939	2429	0,5	340	1164	2366	10066
	2012 - 2016	**541**	**2028,4**	**1966,9**	**0,15**	**538**	**1564,6**	**2860,7**	**10065,7**
Benzeno (µg/L)	2012	95	1199	1259	0,5	331	866	1568	7293
	2013	106	856,7	959,3	0,5	319,7	600,4	1177,5	6682,1
	2014	108	863	1091	0,5	169	481	1166	6393
	2015	117	707,8	863,9	0,5	145,8	448,7	814,1	5682,8
	2016	117	759	1143	0,5	108	440	966	7376
	2012 - 2016	**543**	**864,5**	**1074,5**	**0,5**	**190,4**	**532,5**	**1149,3**	**7375,5**
Tolueno (µg/L)	2012	94	743,3	698,6	0,01	73,8	556,4	1247,8	3107,5
	2013	105	835,5	582,4	0,5	439,5	801,5	1274,4	2318
	2014	107	720,7	878,5	0,5	107,7	460,2	1044	5323,4
	2015	117	783,1	835,5	0,15	172,3	588,5	1019,5	4523,8
	2016	118	800,5	1080,2	0,15	92,9	442,7	910,9	5362,8
	2012 - 2016	**541**	**777,8**	**839,8**	**0,01**	**137,7**	**588,3**	**1098,7**	**5362,8**
Etilbenzeno (µg/L)	2012	95	86,43	87,79	0,0005	2,6	66,1	147,5	348,5
	2013	106	110,48	88,64	0,5	37,5	99,15	170,13	551,8
	2014	107	73,46	88,99	0,5	6,32	42,35	105,91	540,45
	2015	117	87,06	99,83	0,5	9,86	56,73	141,88	508,94
	2016	116	89	113,2	0,3	1,6	58,4	113,5	572,6
	2012 - 2016	**541**	**89,27**	**97,13**	**0,0005**	**9,71**	**61,85**	**138,95**	**572,61**
o-Xileno (µg/L)	2012	95	143,2	136,2	0,0005	3,4	108,4	252,5	527,6
	2013	105	184,4	137	0,5	78,9	159,3	279,3	680,9
	2014	107	135,4	162,2	1	23,3	91,2	208,3	793,1
	2015	117	152,4	164,1	0,5	27	96,8	237,5	796,7
	2016	118	150,4	209,8	0,5	15,1	98	181,5	1019,6
	2012 - 2016	542	153,19	165,99	0,0005	26,01	106,81	226,72	1019,56
m,p-Xileno (µg/L)	2012	95	179,2	190,1	0,5	9,5	148	273	863,3
	2013	105	281,6	202,3	0,5	116,7	278,2	407,6	916,8
	2014	107	123,6	165	0,5	14,8	74,5	164,8	832,1
	2015	117	129,2	135,1	0,5	18,4	96,2	200,4	633,1
	2016	118	128,2	183,5	0,5	14,2	78,2	160	929,7
	2012 - 2016	**542**	**166,16**	**185,12**	**0,5**	**19,54**	**108,82**	**235,51**	**929,67**

Em relação às variabilidades anuais, verificaram-se nas análises de variância diferenças significativas apenas para benzeno ($p=0,028$) e m,p-xileno ($p<0,001$). No caso do benzeno os anos de 2012 e 2015 forma diferentes entre si, sendo o ano de

2012 o de maior média. As concentrações medias anuais de m,p-xileno geraram diferenças significativas entre todos os anos, sendo 2013 o ano de maior concentração média, seguido por 2012, 2015, 2016 e 2014.

De forma geral, tanto para benzeno e m,p-xileno quanto para os demais BTEX, verifica-se que as amplitudes das concentrações anuais permaneceram em uma mesma faixa para cada um destes compostos. Para o m,p-xileno observa-se que em 2013 as concentrações, além de apresentarem maior amplitude, também foram superiores aos demais anos. A análise das distribuições dos dados por plataformas não possibilitou inferir as causas das variabilidade entre os anos observada para m,p-xileno e para benzeno.

Da Figura 3.9 à Figura 3.14 são apresentados *boxplots* dos BTEX total e individuais por plataforma. Estas figuras evidenciam a existência de variabilidade de concentração destes parâmetros por plataforma.

Figura 3.9: Boxplot de BTEX por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016.

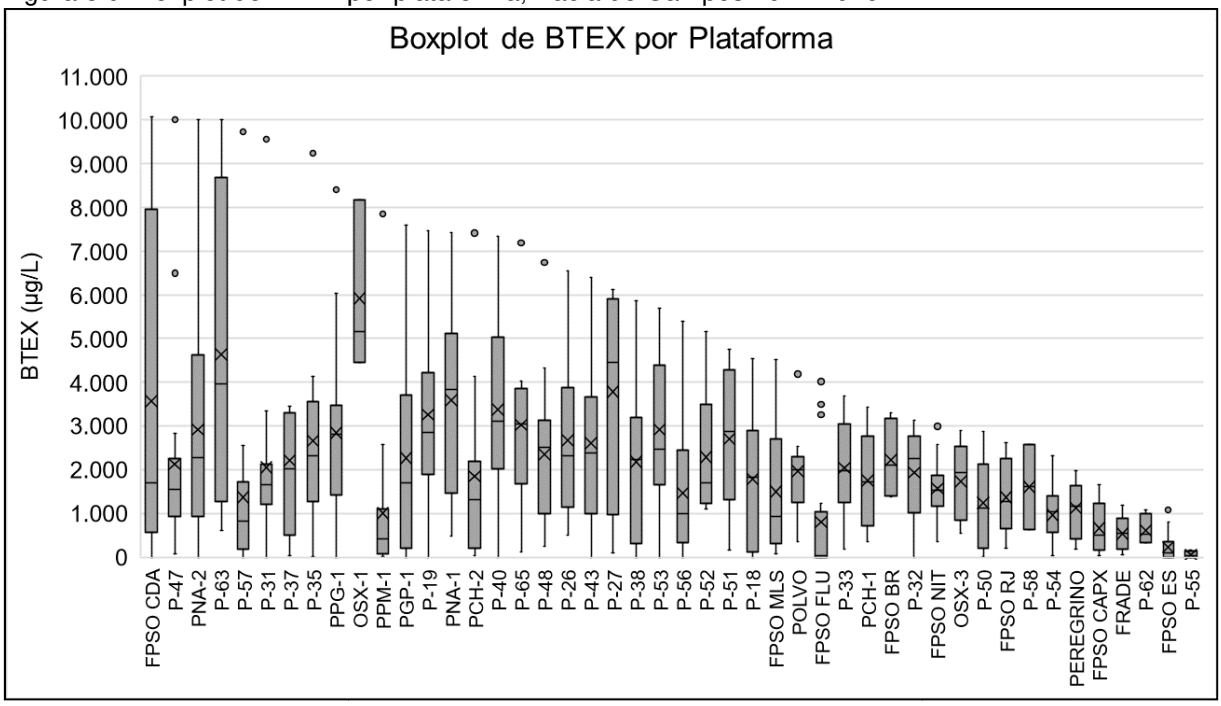
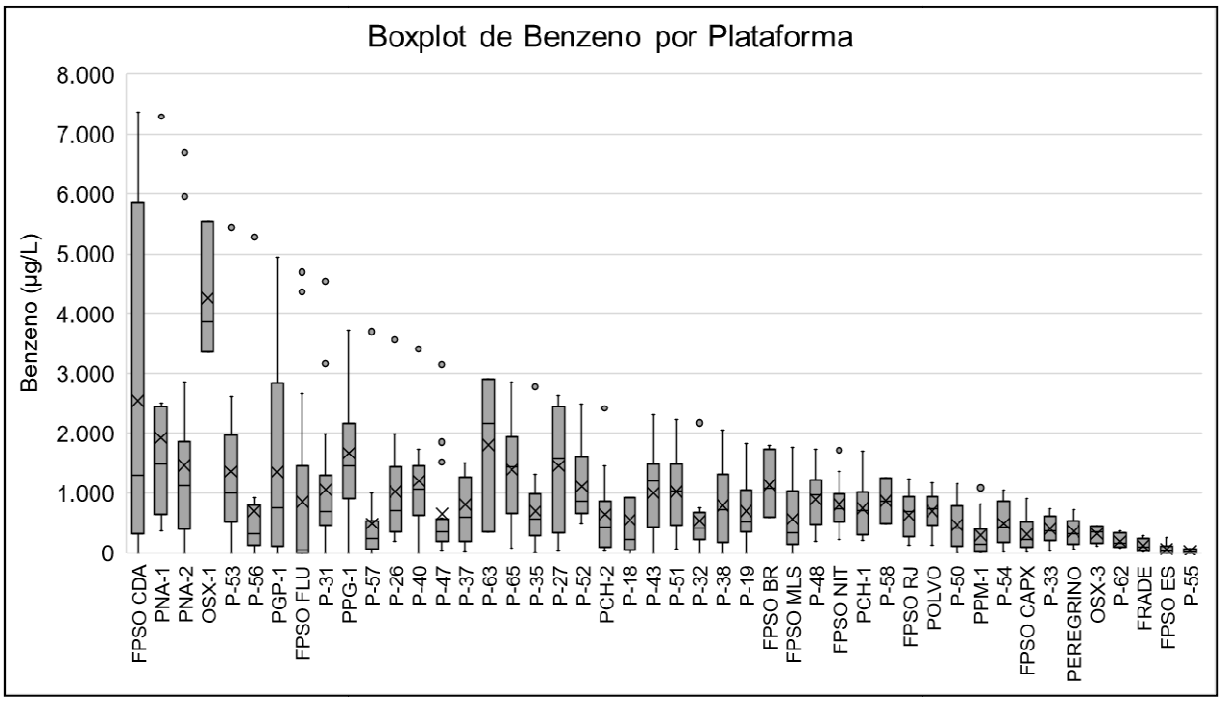


Figura 3.10 - Boxplot de benzeno por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016.



.

Figura 3.11 - Boxplot de tolueno por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016.

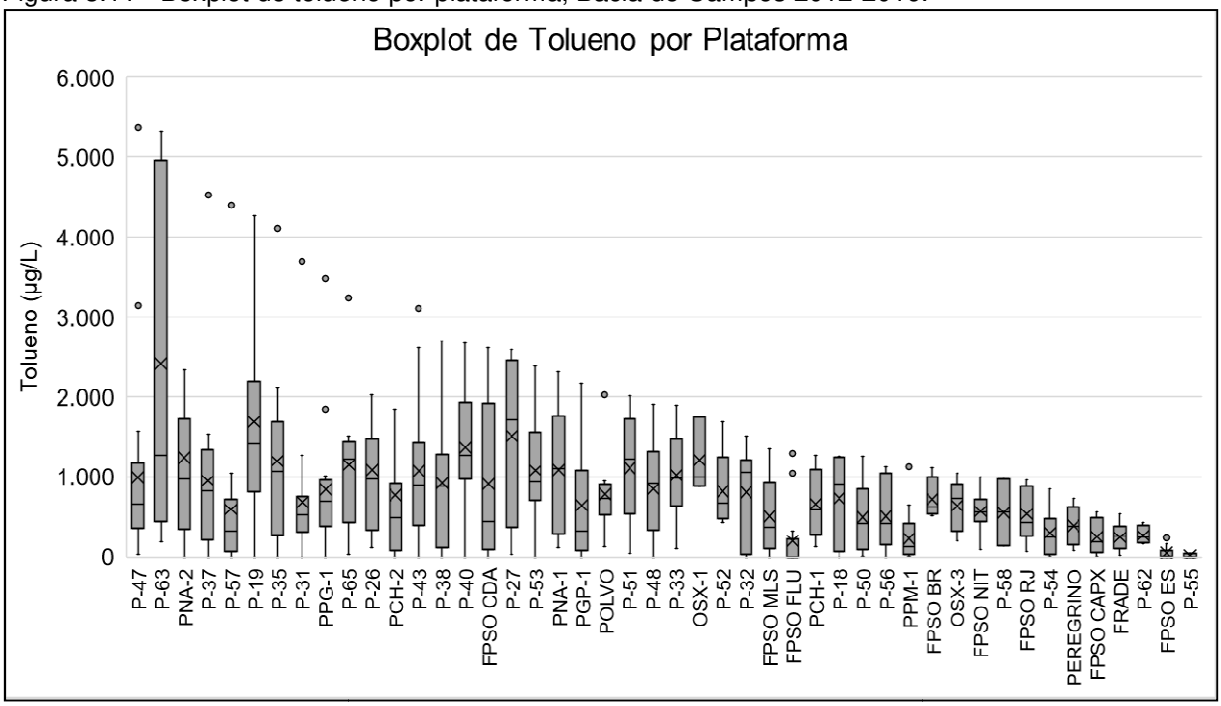


Figura 3.12 - Boxplot de etilbenzeno por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016.

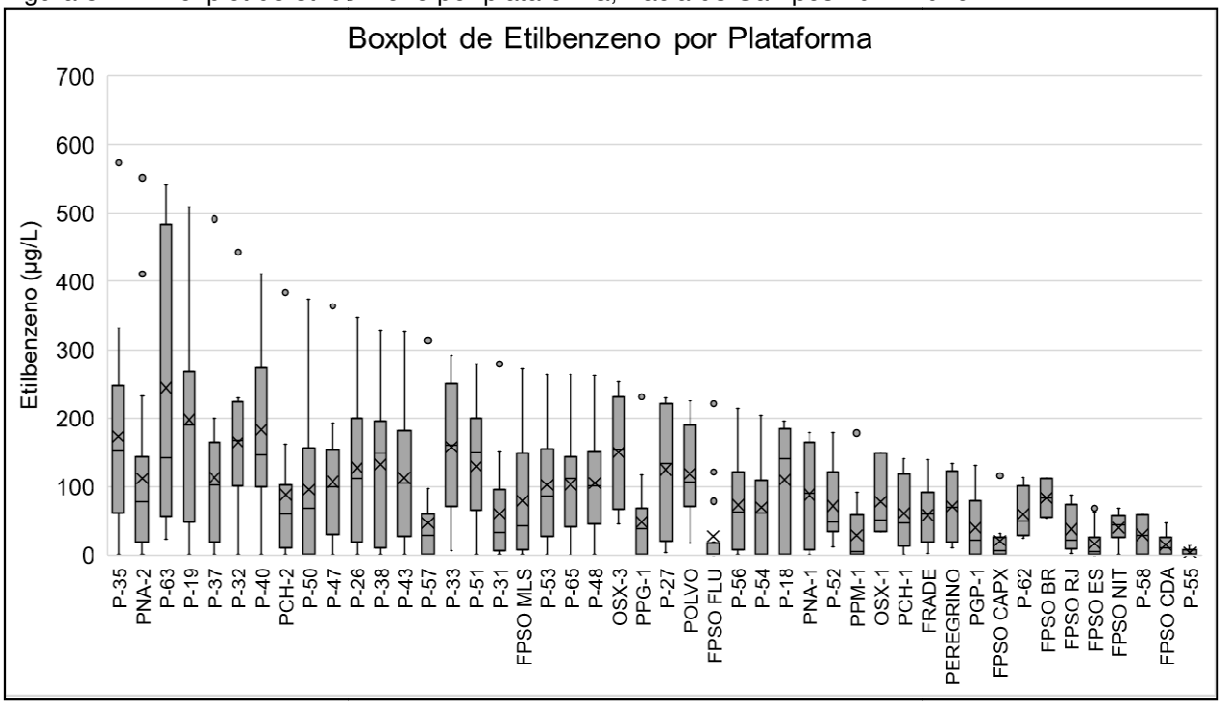


Figura 3.13 - Boxplot de o-xileno por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016.

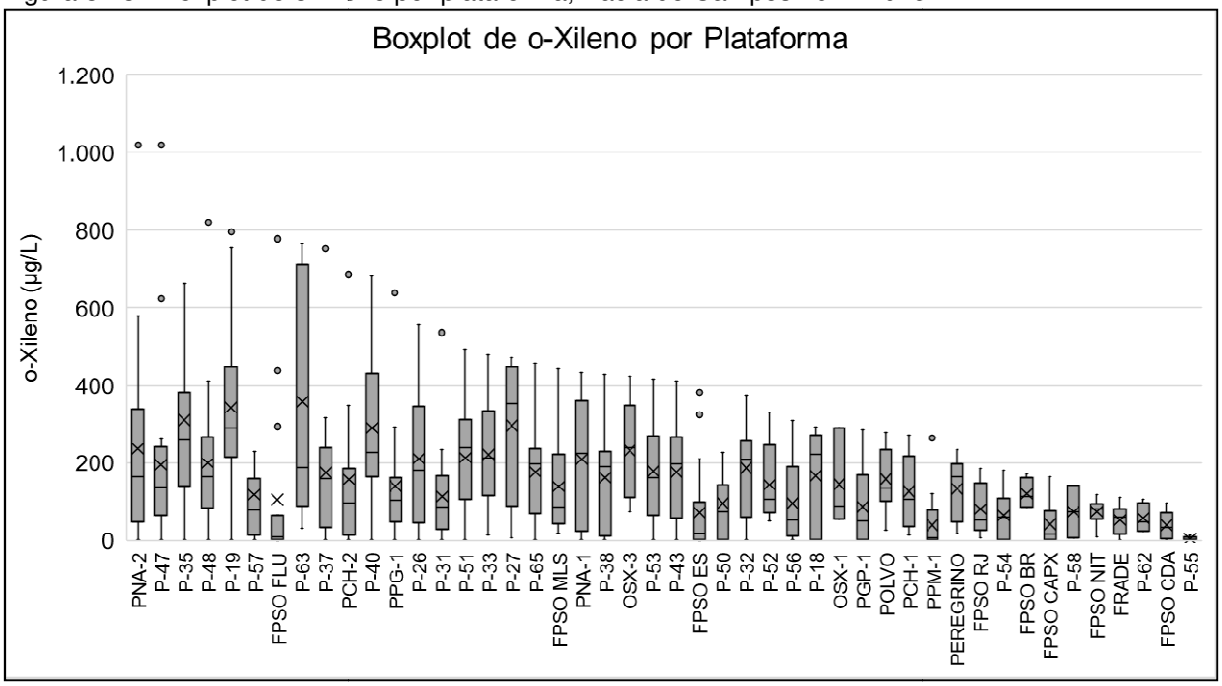
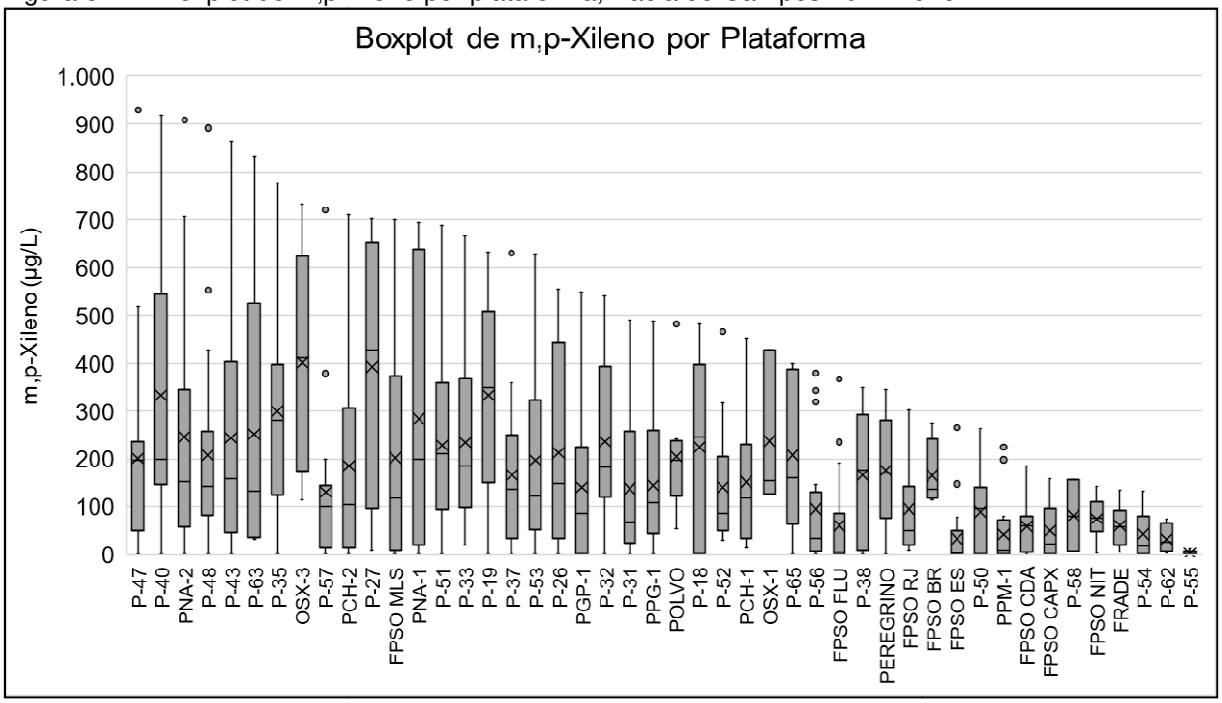


Figura 3.14 - Boxplot de m,p-xileno por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016.



As concentrações de BTEX totais deste estudo variaram entre 0,15µg/L e 10.065,7µg/L, com mediana de 1.564,6µg/L para todas as amostras da Bacia de Campos (n=541). Esta concentração mediana estava abaixo das apresentada em Gabardo (2007), com mediana de 4.690µg/L (n=53), variando entre 1.384µg/L e 2.1624µg/L, e mediana 15.809 µg/L (n=11), variando entre 5.826 µg/L e 19.414 µg/L. Destaca-se que no estudo citado as plataformas que apresentaram as maiores concentrações de BTEX não foram consideradas nesta dissertação. Podendo ser esta a origem das diferenças entre as concentrações analisadas nesta dissertação e apresentadas em Gabardo (2007).

Fenóis, HTP e TOG

A Tabela 3.6 sumariza a estatística descritiva para as concentrações de fenóis, HTP e TOG.

Como esperado, as concentrações de TOG foram superiores a qualquer outro hidrocarboneto, considerando, além de fenóis e HTP os grupos BTEX (Tabela 3.5) e HPA (Tabela 3.4). Esta informação é condizente com a natureza da análise de TOG, que visa à quantificação de óleos e graxas como um todo e, consequentemente não identifica classes específicas de hidrocarbonetos. Mesmo o TOG apresentado as

maiores concentrações frente aos demais compostos orgânicos, a maioria das amostras apresentou concentrações abaixo do limite de quantificação, que variou entre 1 mg/L e 10mg/L, mas predominantemente foi de 4mg/L ou 5 mg/L.

Tabela 3.6 - Estatística descritiva para fenóis, HTP e TOG da água de produção

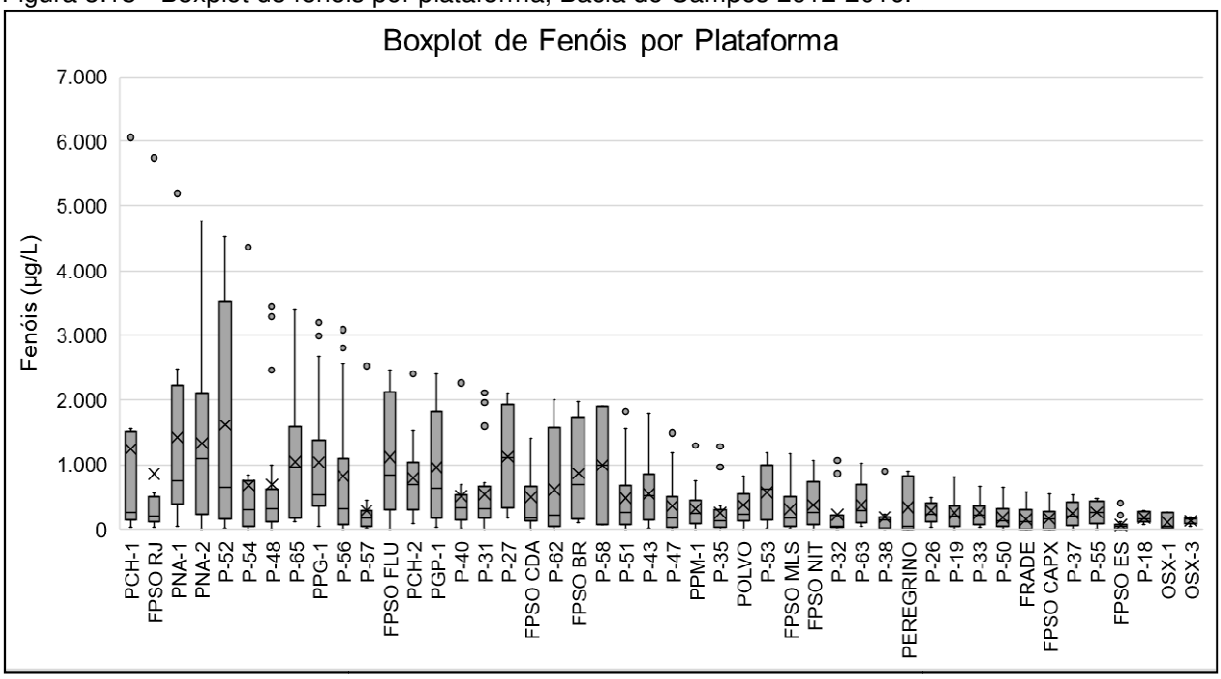
	Ano	N	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
Fenóis (µg/L)	2012	95	591,4	880,9	0,02	69,6	199	674	4525,4
	2013	104	847	1071	00,2	212	480	1135	5740
	2014	107	467,4	792,9	0,1	59,8	201,6	450,3	6055,6
	2015	116	528,3	839,1	0,02	35,9	159,9	659,3	4367,3
	2016	118	420,4	516,9	0,1	105,7	237,3	543,5	2949,2
	2012- 2016	**540**	**565,2**	**841,8**	**0,02**	**79,8**	**251,2**	**670,1**	**6055,6**
HTP (µg/L)	2012	95	17228	30031	50	1510	5530	17708	170500
	2013	106	11402	28170	10	1111	2235	8587	199043
	2014	105	27633	49739	0,0005	3264	8427	25897	277481
	2015	117	13497	42282	0,5	458	2754	8689	290000
	2016	73	5098	7553	0,5	262	2118	6204	30700
	2012 - 2016	**496**	**15520**	**36591**	**0,0005**	**888**	**3678**	**12079**	**290000**
TOG* (µg/L)	2012	95	5041	3972	2000	2000	4000	7000	24000
	2013	106	9170	7103	2000	2500	7000	13325	39000
	2014	109	8589	7952	1000	2500	6000	12500	34600
	2015	117	7279	6676	1000	2500	5000	10000	37000
	2016	115	6614	5874	2500	2500	5000	9000	33000
	2012- 2016	**542**	**7379**	**6633**	**1000**	**2500**	**5000**	**10000**	**39000**

***Nenhuma das amostras apresentou TOG acima do limite da Resolução CONAMA 393/2007**

A análise de variância dos dados de fenóis resultou em diferenças significativas entre as concentrações deste composto em relação ao ano. Neste sentido, o ano de 2013 diferenciou-se significativamente de 2014 e 2016 (p=0,006), sendo 2013 o ano de maiores médias, medianas e amplitude. Considerando as quatro plataformas que apresentaram as maiores médias de fenóis, verifica-se que foi no ano de 2013 que tais plataformas apresentaram as maiores concentrações, sendo inclusive consideradas como valores atípicos. Portanto as diferenças significavas entre os anos pode ser reflexo das concentrações de fenóis nas plataformas.

A Figura 3.15 evidencia a variabilidade concentrações de fenóis entre as plataformas.

Figura 3.15 - Boxplot de fenóis por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016.



As concentrações verificadas para fenóis totais resultaram na mediana de 251,2 µg/L (n=540), variando de 0,02µg/L a 6.055,6 µg/L, e estavam de forma geral abaixo dos valores publicados por Gabardo (2007), cuja variação encontrada foi de 50 µg/L a 83.500 µg/L, com medianas de 1.420 µg/L (n=46), e 730 µg/L (n=23).

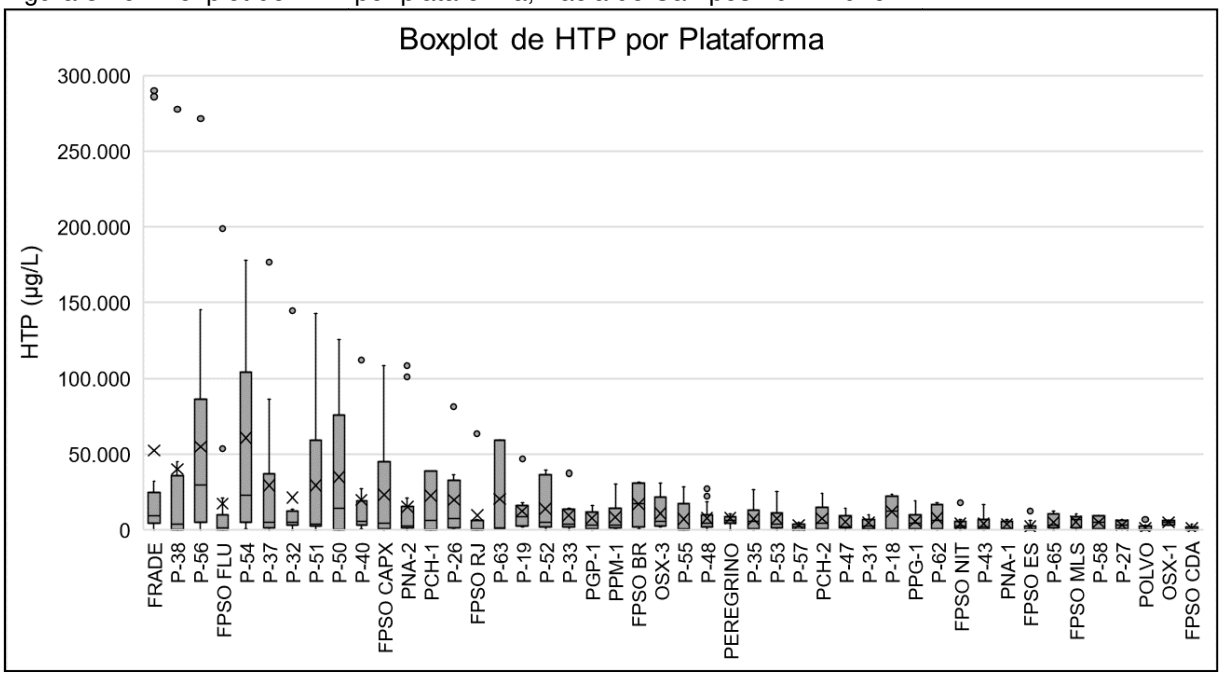
Para HTP, como o já mencionado, não foram apresentados resultados em termos de concentração para todas as amostras de água de produção analisadas, este fator pode ter interferido nos resultados das análises estatísticas.

Para esta variável foram verificadas variabilidades entre os anos do estudo, entre as plataformas e, também considerando a água de produção de uma mesma plataforma, conforme evidenciado na Figura 3.16. Em termos de variabilidade anual, os anos de estudo foram considerados de médias estatisticamente diferente ($p<0,001$), com exceção de 2015. O ano de 2014 foi estatisticamente superior a 2013 e 2016. O ano de 2012 foi considerado de concentrações superiores a 2016.

Para o ano de 2014 é possível compreender as maiores concentrações de HTP, uma vez que foi o ano que apresentou as maiores concentrações atípicas do parâmetro e a maior amplitude de distribuição dos dados, além disto foi o ano de maior carga poluidora da água de produção. No sentido oposto, o ano de 2016 apresentou as menores concentrações de HTP para o período, gerando as menores média e mediana, foi neste ano também que foi reportado o menor quantitativo de

resultados de HTP para a água de produção. Para os demais anos, as análises dos dados não permitiram inferir as possíveis causas e/ou relações das diferenças estatisticamente significativas entre os dados observados.

Figura 3.16 - Boxplot de HTP por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016.

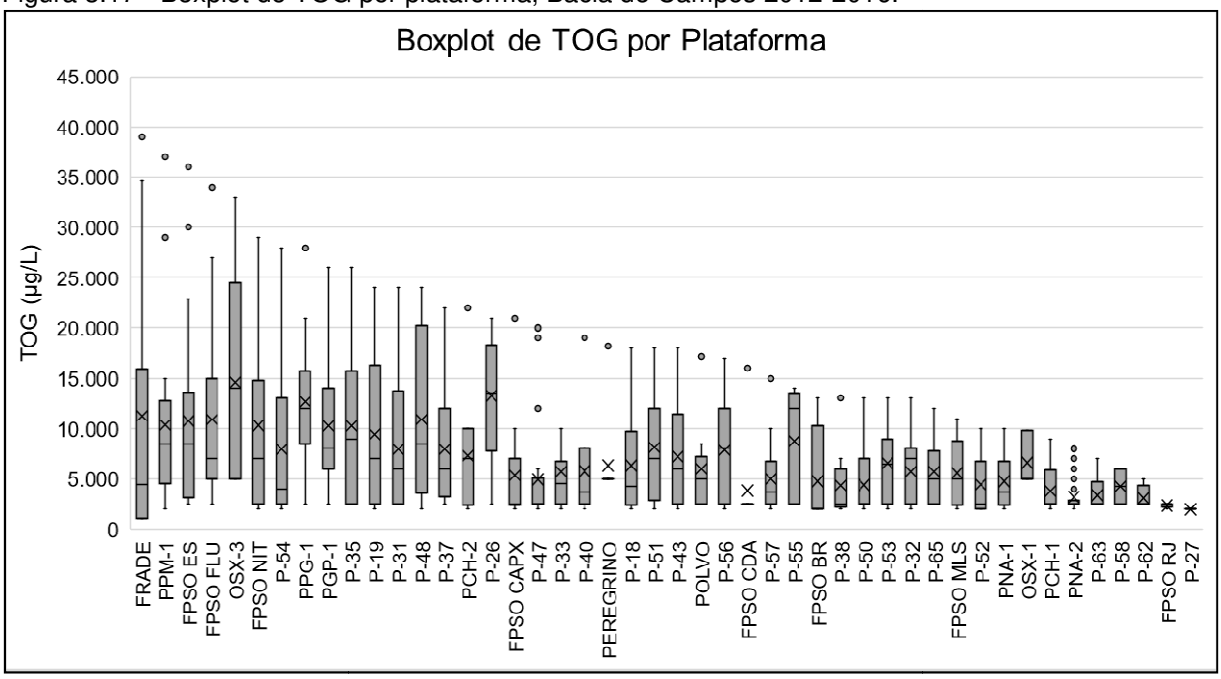


Em termos comparativos, as amostras de água de produção analisadas apresentaram concentrações de HTP variando entre 0,0005 µg/L e 290.000µg/L, com mediana de 3.678µg/L (n=496), ou seja, verifica-se a maioria das amostras apresentou concentração dentro da faixa publicada por Gabardo (2007), cuja variação foi de 4mg/L (4.000 µg/L) a 251 mg/L (251.000 µg/L), com mediana a de 28 mg/L (28.000 µg/L) (n=45).

Assim como para HTP, o TOG também apresentou variabilidade entre os anos e as plataformas. A Figura 3.17 boxplot de TOG por plataforma.

As análises de TOG também indicaram diferenças significativas entre todos os anos ($p<0,001$), sendo o ano de 2013 o ano apontado como o de maior concentração e o ano de 2012 o de menor concentração deste parâmetro. As análises dos dados não permitiram inferir a origem destas variabilidades anuais, principalmente considerando grande quantidade de valores abaixo dos limites de quantificação ou de detecção no período.

Figura 3.17 - Boxplot de TOG por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016.



O TOG é o único parâmetro regulado na legislação brasileira para descarte de água de produção. O valor máximo diário permitido para TOG na água de produção é 42mg/L (42000 µg/L), e o valor médio mensal é de 29 mg/L (29000 µg/L). Observa-se que o valor máximo para TOG foi de 39000 µg/L (39mg/L), ou seja, todos os descartes analisados nesta dissertação estavam de acordo com o limite diário estabelecido na Resolução CONAMA N° 393/2007 (CONAMA, 2007).

Parâmetros Complementares

Carbono Orgânico Total (COT), Nitrogênio Amoniacal (N amoniacal) e Salinidade

A Tabela 3.7 sumariza a estatística descritiva para as concentrações parâmetros complementares da água de produção.

O COT apresentou diferenças estatisticamente significativas entre os anos do estudo ($p<0,001$). Neste sentido os anos de 2014, 2015 e 2016 foram estatisticamente superiores aos anos de 2012 e 2013, indicando uma possível tendência de aumento das concentrações de COT na água de produção da Bacia de Campos com o passar dos anos. Este suposto aumento corrobora a tendência observada de aumento da carga poluidora de óleo e graxas da água de produção,

apresentada no Capítulo 2 “Caracterização da Plataformas e Análises Volumétricas”. Além disto é importante salientar que as duas plataformas que apresentaram maiores concentrações de COT só começaram a descartar água de produção a partir do ano de 2015.

Tabela 3.7 - Estatística descritiva para COT, N-amoniacal e salinidade

	Ano	N	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
COT (µg/L)	2012	95	94280	112470	500	1000	27200	183000	412000
	2013	106	217034	349649	500	94000	162500	203250	2711600
	2014	109	419969	346606	500	187000	330000	592500	1780000
	2015	116	374348	405133	1250	151500	322500	434750	2800000
	2016	116	391859	305256	1250	190250	337000	469000	1600000
	2012-2016	**542**	**307415**	**345289**	**500**	**93875**	**219500**	**388750**	**2800000**
Nitrogênio Amoniacal (µg/L)	2012	95	58736	45648	30	31320	54080	79380	314920
	2013	105	43024	32970	70	17040	40140	62715	172980
	2014	109	58672	47864	15	33700	51200	73800	299300
	2015	117	53611	38294	560	30200	49000	70300	218300
	2016	117	45550	35407	50	23000	42000	63550	230000
	2012-2016	**543**	**51739**	**40628**	**15**	**26370**	**47750**	**68000**	**314920**
Salinidade (g/L)	2012	95	64,19	37,98	3,39	38,39	51,26	81,19	222,02
	2013	106	64,43	36,02	8,88	37,98	55,86	78,57	229,93
	2014	109	64,6	40,68	0,05	38,18	55,4	78,41	229,54
	2015	117	65,57	37,38	7,9	38,02	55,28	79,97	223,01
	2016	115	61,41	42,82	0	36,25	46,73	85,41	204,21
	2012-2016	**542**	**64,03**	**39**	**0**	**37,74**	**54,87**	**80,41**	**229,93**

A Figura 3.18 apresenta *boxplot* de COT por plataforma. Para nitrogênio amoniacal a análise de variância também apresentou diferenças estatisticamente significativas (p=0,007), sendo o ano de 2013 o de menor média no período e diferente de 2012 e 2014. As análises dos dados não permitiram inferir a origem destas variabilidades anuais

A Figura 3.19 apresenta *boxplot* de nitrogênio amoniacal por plataforma.

Em termos de salinidade, os dados evidenciaram que a água de produção da Bacia de Campos foi coerente com a água de produção mundial que comumente tem salinidade superior à água do mar, podendo este efluente ser considerado em alguns casos como hipersalino (IOGP, 2005; NEFF; LEE; DEBLOIS,2011). Para esta

variável não foram identificadas diferenças significativas entre os anos de estudo (p=0,957).

A Figura 3.20 apresenta boxplot de salinidade por plataforma.

Figura 3.18 - Boxplot de COT por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016.

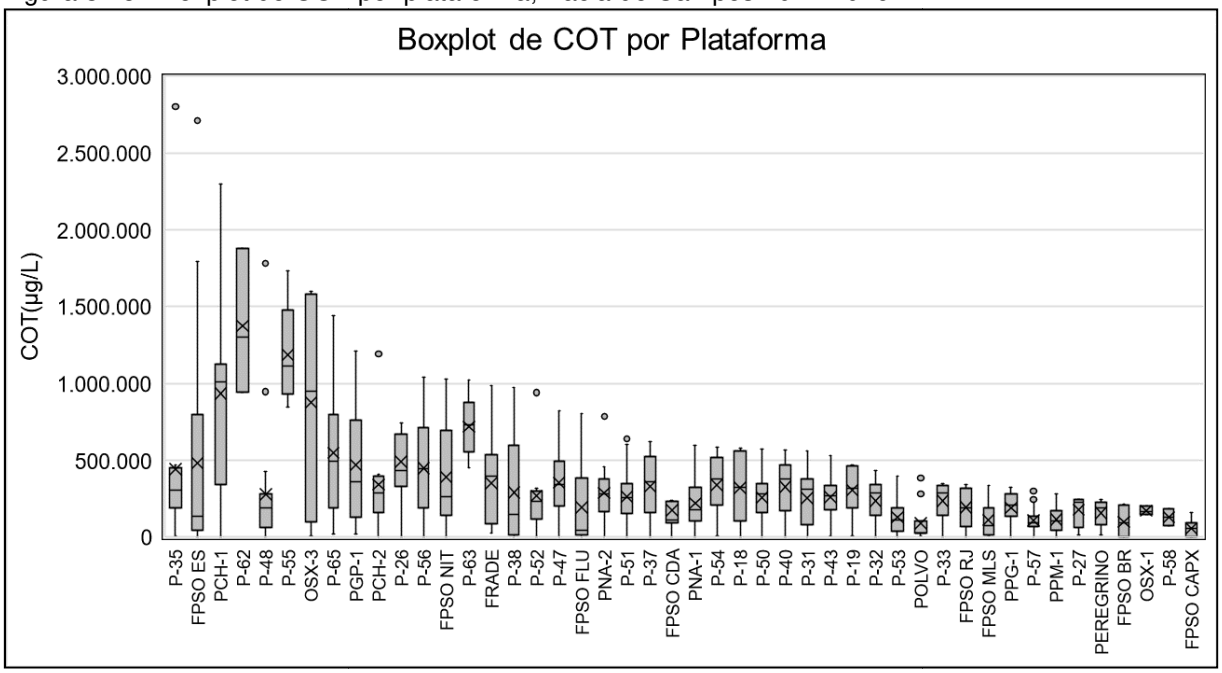


Figura 3.19 - Boxplot de nitrogênio amoniacal por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016.

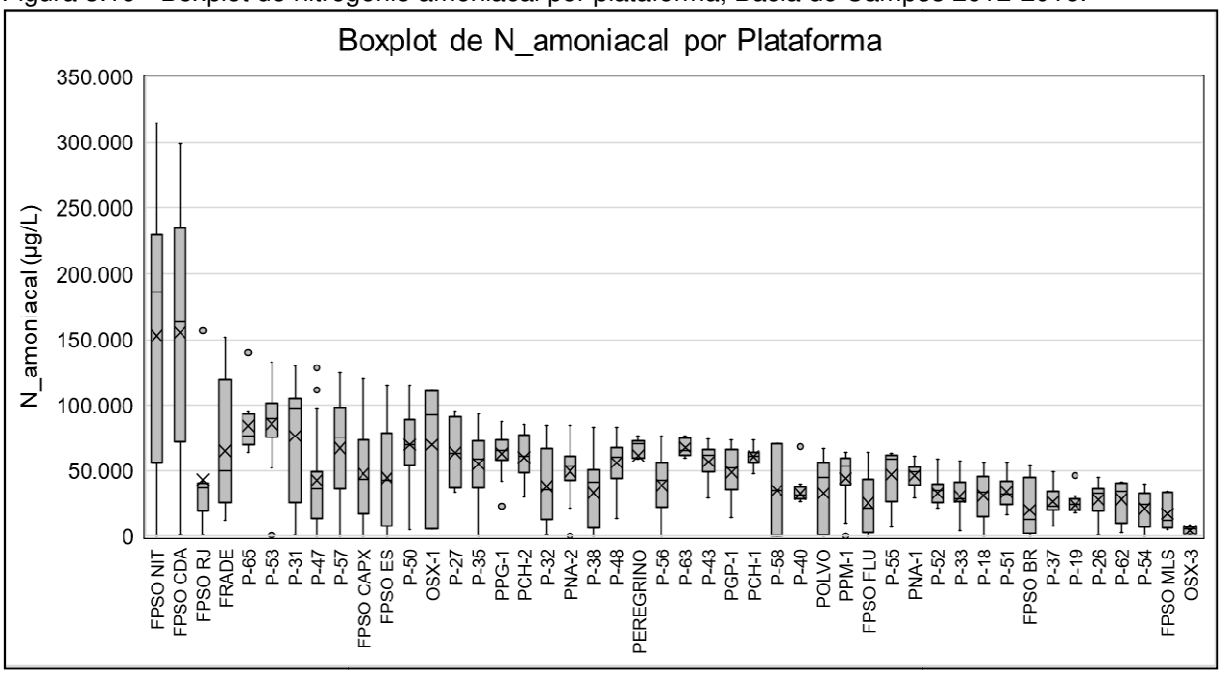
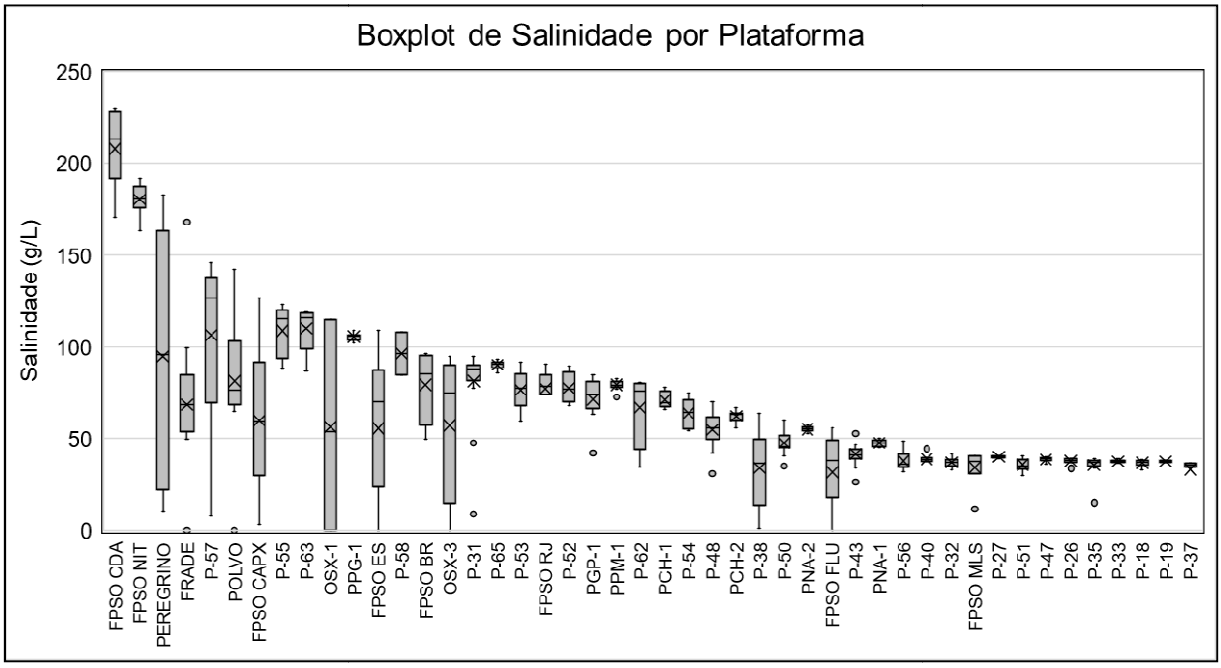


Figura 3.20 - Boxplot de salinidade por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016.



Em termos comparativos da água de produção estudada com outros estudos, em Gabardo (2007) a mediana da salinidade foi de 75,4g/L (n=23), variando entre 38,2g/L e 197,76g/L. As medianas de nitrogênio foram 51,7mg/L (51700 µg/L) (n=23), variando entre 22,3mg/L (22300 µg/L) e 91mg/L (91000 µg/L), e 70mg/L (70000 µg/L) (n=47), variando entre 22mg/L (22000 µg/L) e 800mg/L (800000 µg/L). Por fim, para carbono orgânico total a mediana encontrada foi de 307mg/L (n=23), variando entre 86mg/L (86000 µg/L) e 971mg/L (971000 µg/L). Assim, verifica-se que as concentrações destas três variáveis na água de produção da Bacia de Campos no período de 2012 a 2016 estavam, em termos gerais, na faixa de amplitude anteriormente publicada para água de produção brasileira, porém com medianas inferiores.

De forma geral, observa-se que as concentrações de COT foram as maiores dentre os demais compostos da água de produção, seguido de nitrogênio amoniacal. Estas concentrações elevadas de COT e nitrogênio amoniacal refletem a origem da água de produção, que é produzida juntamente ao petróleo, que possui origem na degradação da matéria orgânica. Seguidos de COT e nitrogênio amoniacal em termos de concentração no efluente, estão o bário e os demais grupos de compostos orgânicos presentes comumente no petróleo, a saber: TOG, HTP, BTEX, HPA e fenóis.

Radioisótopos

Rádio -226 e Rádio-228

A Tabela 3.8 sumariza a estatística descritiva para as concentrações radioisótopos da água de produção.

Tabela 3.8 - Estatística descritiva para Rádio-226 e Rádio-228.

	Ano	N° de Amostras	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
Rádio-226 (Bq/L)	2012	95	1,522	1,707	0,025	0,163	1,07	2,25	8,84
	2013	105	1,946	2,233	0,025	0,136	1,02	3,565	8,75
	2014	109	2,225	2,632	0,01	0,144	1,46	2,95	10,2
	2015	116	2,155	2,953	0,025	0,132	0,764	2,688	13,5
	2016	115	2,623	2,963	0,009	0,2	1,44	4,91	11,4
	2012 - 2016	**540**	**2,117**	**2,588**	**0,009**	**0,148**	**1,095**	**3,057**	**13,5**
Rádio-228 (Bq/L)	2012	95	5,152	8,342	0,05	0,311	1,49	6,54	43,5
	2013	106	4,954	7,34	0,05	0,228	1,36	7,08	37,7
	2014	109	4,622	6,407	0,022	0,216	2,2	6,6	31,9
	2015	115	4,684	7,219	0,05	0,134	1,44	6,26	39,5
	2016	115	5,15	7,694	0,017	0,29	2,18	6,99	40,4
	2012 - 2016	**540**	**4,906**	**7,379**	**0,017**	**0,242**	**1,64**	**6,597**	**43,5**

Observa-se que as concentrações de Rádio-228 foram superiores as de Rádio-226. Fato este é condizente as características dos elementos de origem e meia-vida tanto do rádio-226 quando do rádio-228, e que são encontrados comumente em reservatórios de petróleo (IOGP, 2005).

Para Rádio-226 foi verificada diferença estatisticamente significativa entre os anos de 2012 e 2016 (p=0,01), sendo o ano de 2016 o de maior concentração média deste radioisótopo. A plataforma que apresentou as maiores concentrações de Rádio-226 não descartou água de produção em 2012, mas descartaram no ano de 2016. Assim, infere-se que a diferença entre os anos apresentada para este parâmetro foi corroborada pelo descarte individual desta plataforma.

Cabe destacar que as concentrações de radioisótopos na água de produção estão relacionadas à salinidade e teores de bário presentes neste efluente e neste sentido o ano de 2016 foi de maiores concentrações de bário e de maior salinidade,

conforme já apresentado, corroborando assim os dados de concentrações dos radioisótopos e com as diferenças significativas entre os anos para estas variáveis. Para Rádio-228 não foi identificada tal variabilidade significativa entre os anos de estudo (p=0,972). As Figuras 3.21 e 3.22 apresentam respectivamente *boxplot* de rádio_228 e rádio_228 por plataforma.

Figura 3.21 - Boxplot de rádio_226 por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016.

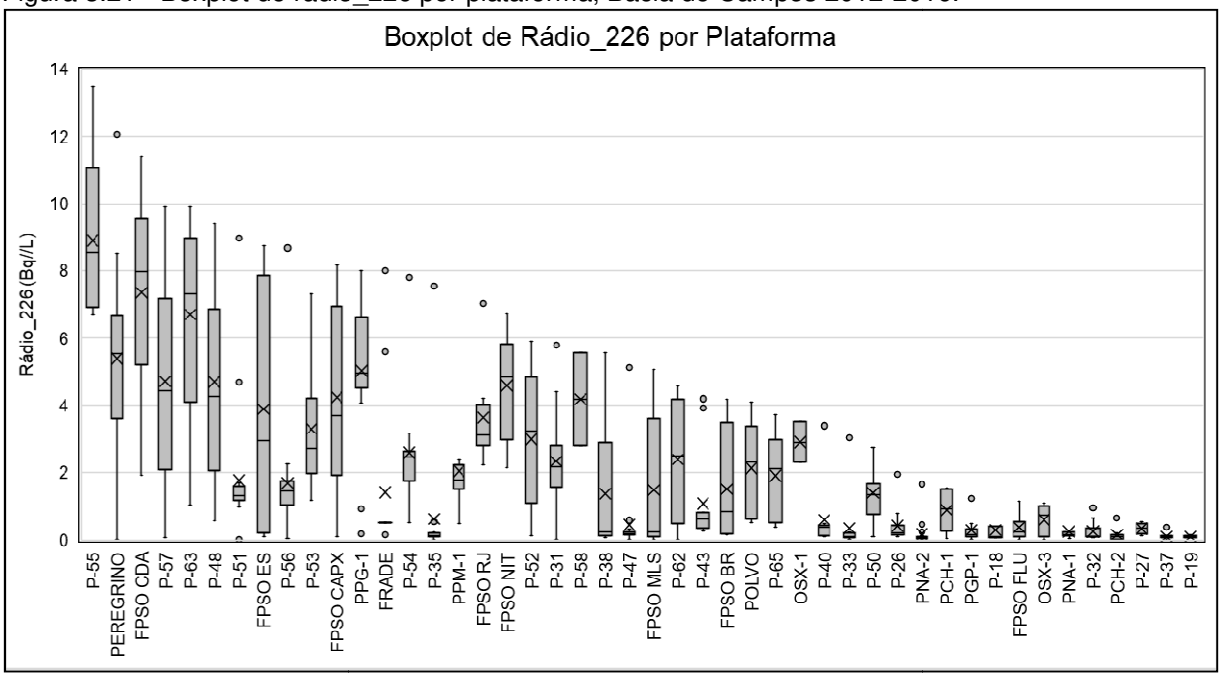
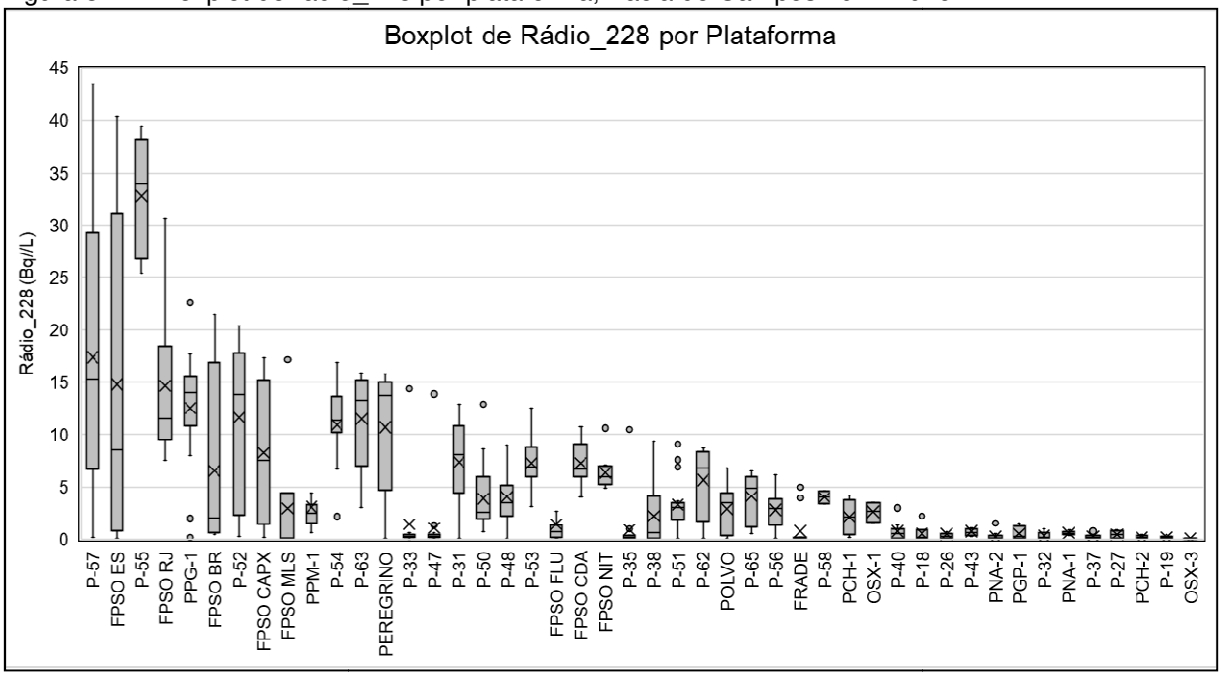


Figura 3.22 - Boxplot de rádio_228 por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016.



As concentrações de radioisótopos analisadas variaram de 0,0085 Bq/L a 13,5Bq/L, com mediana de 1,095 Bq/L para rádio_226, e de 0,0165 Bq/L a 43,5 Bq/L, com mediana de 1,64Bq/L para rádio_228. Estes valores foram de forma geral superiores às concentrações apresentadas por Gabardo (2007), cujas medianas foram 0,15 Bq/L (n= 36) para Rádio-226, variando de 0,01 Bq/L e 10,9 Bq/L, e mediana de 0,09 Bq/L (n=36) de Rádio-228, variando de <0,02 Bq/L a 10,5 Bq/L. As concentrações de radioisótopos também foram superiores às publicadas por Vergueira et al. (2002) para água de produção de duas plataformas da Bacia de Campos, totalizando 18 amostras do efluente, que apresentaram concentrações de rádio_226, variando entre 0,012Bq/L a 6,0 Bq/L, e de rádio_228 variando de <0,05 Bq/L a 12,0 Bq/L.

Ensaio de ecotoxicidade crônica

Concentração de Efeito Não Observado (CENO)

A Tabela 3.9 sumariza a estatística descritiva para os resultados dos ensaios de ecotoxicidade da água de produção. A Figura 3.23 apresenta *boxplot* para CENO. A apresentação gráfica e as análises serão apresentadas apenas para CENO, uma vez que este resultado é mais conservativo em relação ao CEO, uma vez que reflete a concentração do efluente em que se pode afirmar não haver efeito estatisticamente significativo em relação ao controle.

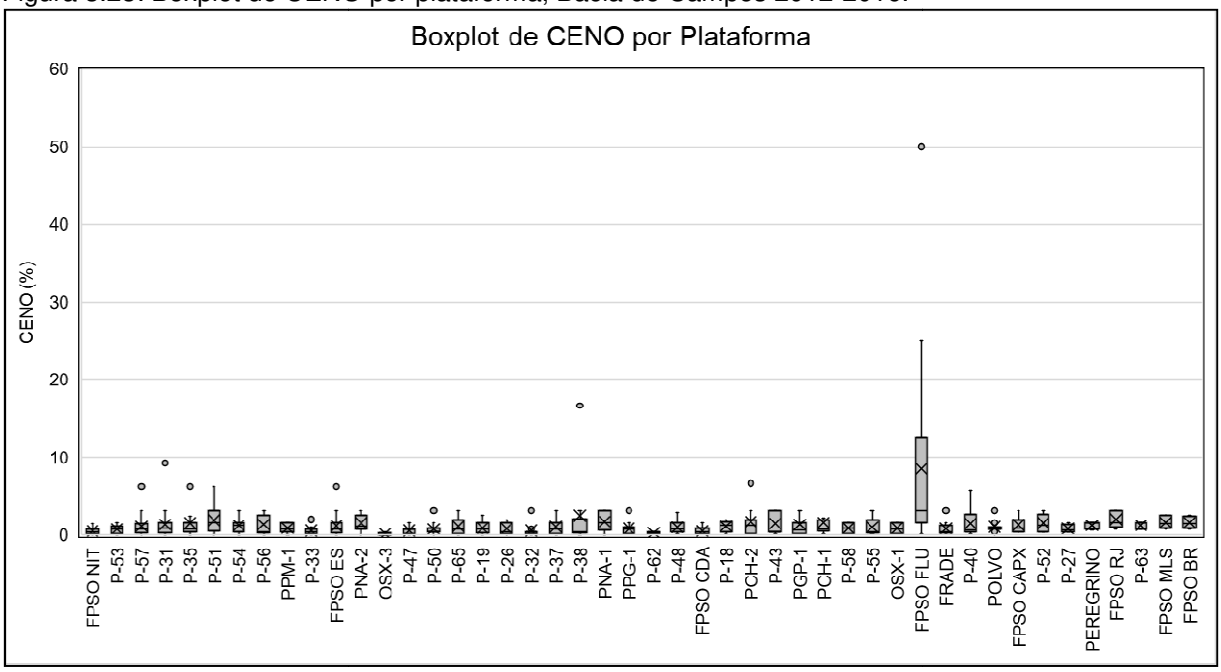
Tabela 3.9 - Estatística descritiva para CENO

	Ano	N° de Amostras	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo
CENO (%)	2012	95	1,396	2,893	0,008	0,40	0,80	1,50	25,00
	2013	106	1,230	1,491	0,005	0,40	0,80	1,60	9,24
	2014	109	1,355	1,525	0,020	0,39	0,78	1,56	12,50
	2015	117	1,676	5,171	0,040	0,19	0,62	1,56	50,00
	2016	118	1,382	1,963	0,024	0,39	0,78	1,56	16,68
	2012 - 2016	**545**	**1,412**	**2,982**	**0,005**	**0,39**	**0,78**	**1,56**	**50**

Em termos dos resultados dos ensaios de ecotoxicidade crônica, cabe salientar que todos os testes de 2012 a 2015 foram realizadas com o organismo teste *Lytechnus variegatus* e no ano de 2016 os testes foram realizados com o

organismo *Echinometra lucunter.*

Figura 3.23: Boxplot de CENO por plataforma, Bacia de Campos 2012-2016.



Não foram verificadas diferenças significavas dos resultados dos ensaios ecotoxicológicas considerando os diferentes anos (p=0,885). Como os ensaios ecotoxicológicos refletem a qualidade total do efluente, considerando todos os compostos e características, foram observadas variabilidades entre as plataformas. Alguns valores atípicos foram verificados e a investigação destes dados possibilitou a constatação de algumas não conformidades em relação à preservação e validade das amostras. No entanto, para as análises estatísticas descritivas optou-se por não excluir nenhum resultado apresentado nos relatórios de monitoramento. Estes e outros aspectos da qualidade dos dados apresentados nos relatórios de monitoramento dos efluentes serão abordados no Capítulo 4 “Eficiência de Tratamento de Água de Produção: Estudo de Caso”.

De forma geral, verifica-se que a água de produção é um efluente de alto potencial de toxicidade aos organismos marinhos, visto as medianas de CENO inferiores a 1%, tanto nas análises anuais quanto na análise considerando todas as amostras de água de produção no período de 2012 a 2016. A maior toxicidade foi avaliada para água de produção descartada em 2013. Esta amostra apresentou CENO de 0,005%. Em termos de efluente menos tóxico, apenas uma plataforma se destacou em relação aos demais. E esta plataforma é uma das que possui mais de

um sistema de tratamento de água de produção e um deles é composto for filtros. A avaliação de eficiência de tratamento, incluindo os dados desta plataforma, será explorada em capítulo específico.

Os resultados dos ensaios de ecotoxicidade analisadas foram inferiores aos resultados apresentadas por Gabardo (2007), cuja mediana de CENO para *Lytechnus variegatus,* foi 1,3 %, indicando assim que a água de produção da Bacia de Campos pode ter ficado mais tóxica e/ou que as novas plataformas atuantes na bacia estão apresentando um maior potencial de impactos ambientais.

3.3 Conclusões

A água de produção é o efluente de maior descarte na Bacia Campos. As plataformas que tratam este efluente para o descarte no mar possuíam instalados primordialmente equipamentos que promovem a separação física entre a água e o óleo, notoriamente óleo disperso. O perfil de sistemas de tratamento/equipamentos instalados reflete a exigência legal para o descarte da água de produção, que atualmente limita apenas os teores de óleos e graxas no efluente.

Em termos de compostos presentes na água de produção e de variabilidade destes compostos, verifica-se que as características inerentes de cada plataforma é fator preponderante para determinar as concentrações observadas nas variáveis monitoradas neste efluente.

De forma geral, o bário é composto inorgânico de maior concentração na água de produção. Especificamente sobre os compostos orgânicos, naturalmente as análises de carbono orgânico total e de teores de óleos e graxas foram os de maior concentração visto o caráter amplo das análises.

Em relação aos grupos específicos de hidrocarbonetos de petróleo, destaque é dado às concentrações dos BTEX individuais e de naftaleno e fenantreno, pertencentes ao grupo dos HPA.

Os grupos de compostos identificados e as proporções entre os mesmos nas amostras foram compatíveis com água de produção de diferentes origens, inclusive de estudo pretérito em plataformas da Bacia de Campos. Especificamente sobre este estudo pretérito da água de produção da bacia de campos, verificou-se que

apenas para bário e radioisótopos as medianas das concentrações dos resultados analisados nesta dissertação foram superiores às concentrações referenciadas.

Em termos de ecotoxicidade da água de produção a organismos marinhos, confirmou-se o potencial tóxico deste efluente. Neste sentido, os resultados dos ensaios de ecotoxicidade mostraram, para a maioria das análises, concentrações inferiores a 1% para CENO. Ou seja, para que a água de produção alcance níveis não tóxicos, ela deve ser diluída a menos de 1% da sua concentração original. O CENO mediano de 0,78% indica ainda que, em termos ecotoxicológicos, a qualidade da água de produção piorou em relação a estudo anterior do efluente na Bacia de Campos.

4 TRATAMENTO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO: ESTUDO DE CASO

Tendo em vista que as empresas operadoras das plataformas de produção de petróleo da Bacia de Campos não disponibilizam informações sobre características físicas e químicas da água de produção antes do tratamento, não foi possível comparar água de produção bruta *versus* tratada para avaliação das eficiências dos tratamentos distintos praticados nas diferentes plataformas. Entretanto, naquelas plataformas onde mais de um tipo de tratamento é aplicado para a água de produção, foi possível comparar as eficiências dos diferentes tratamentos aplicados, comparando-se a água de produção após cada tratamento, assumindo-se que a água de produção bruta original dirigida a esses tratamentos não difere de maneira considerável, a não ser para TOG, como será explicado mais adiante.

Objetivo

Avaliar a eficiência de tratamento da água de produção em quatro plataformas marítimas de produção de petróleo da Bacia de Campos onde dois sistemas de tratamento distintos são aplicados.

Objetivos Específicos do Capítulo

1. Verificar diferenças entre a qualidade da água de produção proveniente de sistemas de tratamentos distintos aplicados em uma mesma plataforma;
2. Avaliar, em termos estatísticos e práticos, a eficiência dos tratamentos para redução de poluentes e de toxicidade da água de produção.

4.1 Abordagem Metodológica

O levantamento dos dados, identificação dos equipamentos e dos tratamentos aplicados à água de produção foram conduzidos segundo metodologia descrita no “Capítulo 3 - Análises Semestrais de Água de Produção”.

4.1.1 Seleção das plataformas do estudo de caso

Das 46 plataformas de produção de petróleo e gás natural da Bacia de Campos foram identificadas sete que possuíam mais de um sistema de tratamento. Dentre estas plataformas, apenas quatro descartaram água de produção em todos

os anos incluídos no estudo (2012 a 2016). Portanto, essas quatro plataformas, suas águas de produção e seus respectivos sistemas de tratamento foram o foco do presente estudo (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 - Plataformas selecionadas para estudo da eficiência de tratamento.

Plataforma	Sistema de tratamento 1	Sistema de tratamento 2
P-31	Hidrociclone + Degaseificador	Hidrociclone + Degaseificador +Tanque
P-57	Hidrociclone + Flotador	Hidrociclone + Flotador +Tanque
FPSO Fluminense	Hidrociclone + Flotador	Hidrociclone + Flotador +Tanque + Filtros
FPSO Espírito Santo	Hidrociclone + Flotador	Hidrociclone + Flotador +Tanque

4.1.2 Tratamento dos dados - análises estatísticas

Inicialmente foram confeccionados gráficos contendo as distribuições dos valores (concentrações) para cada variável analisada no período em cada uma das plataformas incluídas no estudo de caso.

Foram selecionadas aquelas variáveis tipicamente associadas a efluentes oleosos e que apresentaram as melhores correlações com a toxicidade do efluente (expressa por meio da variável Concentração de Efeito Não Observado-CENO). As variáveis selecionadas também foram aquelas com maiores concentrações verificadas na água de produção. Os parâmetros escolhidos foram: bário, HPA (totais), naftaleno, fenantreno, BTEX (somatório), benzeno, tolueno, etilbenzeno, fenóis, HTP, TOG, rádio-226, rádio-228, salinidade, além de CENO.

Algumas amostras de água de produção provenientes dos primeiros sistemas de tratamento das plataformas apresentaram concentrações para as variáveis selecionadas abaixo de LD ou LQ. Quando tais valores apareceram em mais de duas amostras, provenientes destes primeiros sistemas de tratamentos de uma mesma plataforma, optou-se por não utilizar a variável para a análise de eficiência de tratamento. Esta exclusão de variáveis foi realizada uma vez que, em termos práticos não é possível verificar redução de concentrações de poluentes abaixo de LD e LQ. A exceção foi para a variável TOG, visto que esta é a única variável com valores orientadores que restringem o descarte no mar de água produção (CONAMA, 2007).

Como a água de produção direcionada aos dois sistemas distintos de tratamento em cada plataforma foi, na verdade, a mesma, a comparação mais adequada entre os dois tratamentos que se seguem seria por meio de testes pareados. Adicionalmente, como os dados na maioria dos casos não seguiu distribuição normal e como o número de observações foi inferior a 20 (N=10), não seria adequado aplicar o teste paramétrico de comparação entre as médias (*test-t* pareado). Por esse motivo, foi aplicado o teste não-paramétrico de comparação entre as medianas de Mood, que dispensa a exigência de distribuição normal e a ausência de valores atípicos.

As análises estatísticas dos dados foram realizadas utilizando o programa Minitab® na versão 18. Os gráficos foram confeccionados, tanto no programa Minitab® quanto no MS Excel®.

4.2 Resultados e Discussão

Sistema de Tratamento e Características da Água de Produção Tratada

4.2.1 Plataforma P-31

Na plataforma P-31, o sistema de tratamento da água de produção estava composto por hidrociclones e desgaseificador. Em tal sistema, a água proveniente do processamento do óleo foi inicialmente tratada por hidrociclone e posteriormente pelo vaso desgaseificador. Após o tratamento nestes dois tipos de equipamentos, o efluente passou por análise para óleos e graxas totais (TOG). Caso os teores de TOG estivessem em concordância com o limite estabelecido pela legislação, a água de produção era descartada no mar. Caso o TOG não estivesse dentro do enquadramento, a água de produção era direcionada para tanque do navio para que ocorresse nova separação gravitacional entre óleo e água. Assim, para a plataforma P-31 os resultados das análises na água de produção foram apresentados para saída do degaseificador e para a saída do tanque. O primeiro sistema, composto por hidrociclone e desgaseificador foi identificado como P-31 1, e o segundo sistema, que inclui a passagem adicional por tanque foi identificado como P-31 2. O tratamento P-31 2 foi, portanto, uma etapa adicional (sequencial) ao tratamento P-31 1.

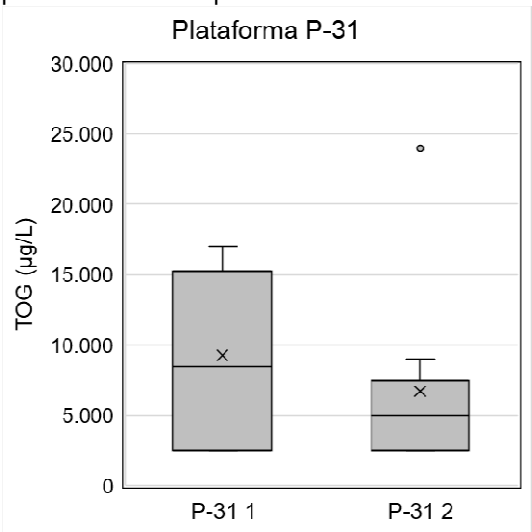
Para o presente estudo foram analisadas 10 amostras de água de produção (N=10) descartada no mar proveniente de cada tratamento, uma para cada semestre no período de 2012 a 2016. Para HTP foram analisadas apenas 8 amostras de cada tratamento (N=8), pois no ano de 2016 os resultados de HTPs foram apresentados apenas de forma gráfica.

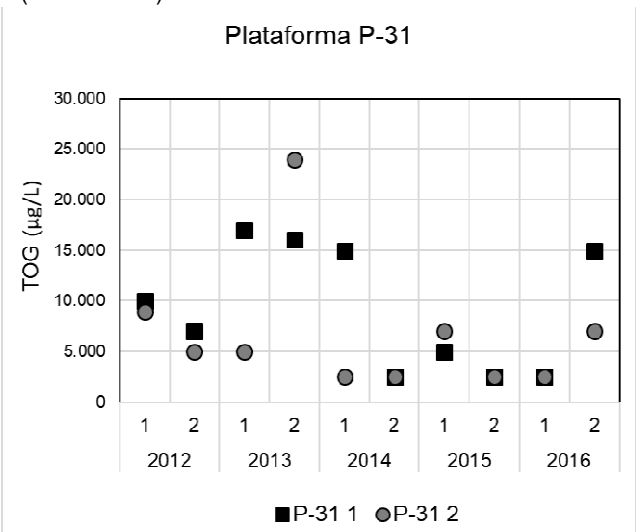
Conforme mencionado, o objetivo do tratamento adicional da água de produção por meio da passagem em tanque, sistema P-31 2 era promover a separação adicional entre água e óleo e reduzir, portanto, os teores de óleos e graxas.

As Figuras de 4.1 a 4.15 apresentam as estatísticas descritivas não-paramétricas e os resultados do teste de comparação entre medianas de Mood para as 15 variáveis (14 variáveis químicas e 1 variável de ecotoxicidade), comparando a qualidade da água de produção que saiu do tratamento P-31 1 e que saiu do tratamento P-31 2 na plataforma P-31. Não houve diferenças significativas para nenhuma das variáveis analisadas considerando p = 0,05.

No caso específico de TOG (única variável com valor orientador de lançamento), considerando que a água de produção que foi direcionada ao tanque (sistema P-31 2) era aquela que ao sair do sistema P-31 1 não se enquadrava nos valores orientadores em termos de TOG, pode-se inferir que a água que entrou no sistema P-31 2 possuia concentrações de hidrocarbonetos na entrada do equipamento maiores do que aquela descartada pelo sistema P-31 1. Como o tanque promove separação gravitacional entre óleo e água, a fração primordial de hidrocarbonetos separada do efluente é a dos óleos livres. Como benzeno e tolueno são compostos de baixo peso molecular e de maior solubilidade em água, se comparados a outros hidrocarbonetos, as concentrações destes compostos nos efluente de P-31 2 indicaram que o tratamento adicional em tanque pode não ser eficiente para redução destes compostos.

Figura 4.1 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de TOG: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016).

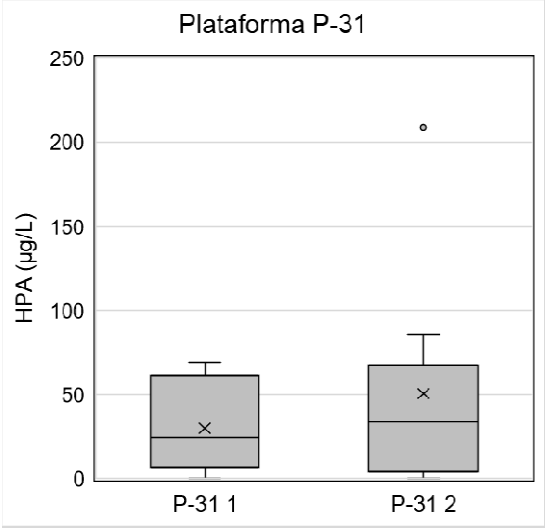




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
TOG	**P-31 1**	**10**	2.500	2.500	8.500	15.250	17.000	6.000	0,371
(µg/L)	**P-31 2**	**10**	2.500	2.500	5.000	7.500	24.000		

Figura 4.2 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de HPA (totais): Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016).

		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
HPA	**P-31 1**	10	4,79	8,04	26,95	60,3	69,15	31,895	0,637
(µg/L)	**P-31 2**	10	0,001	20,89	39,31	61,56	208,64		



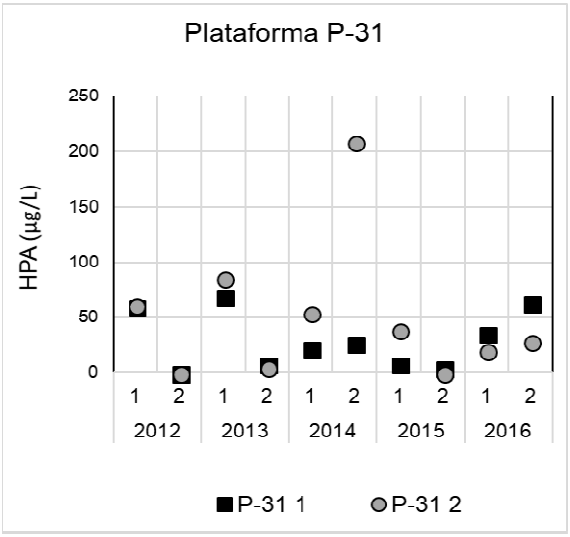
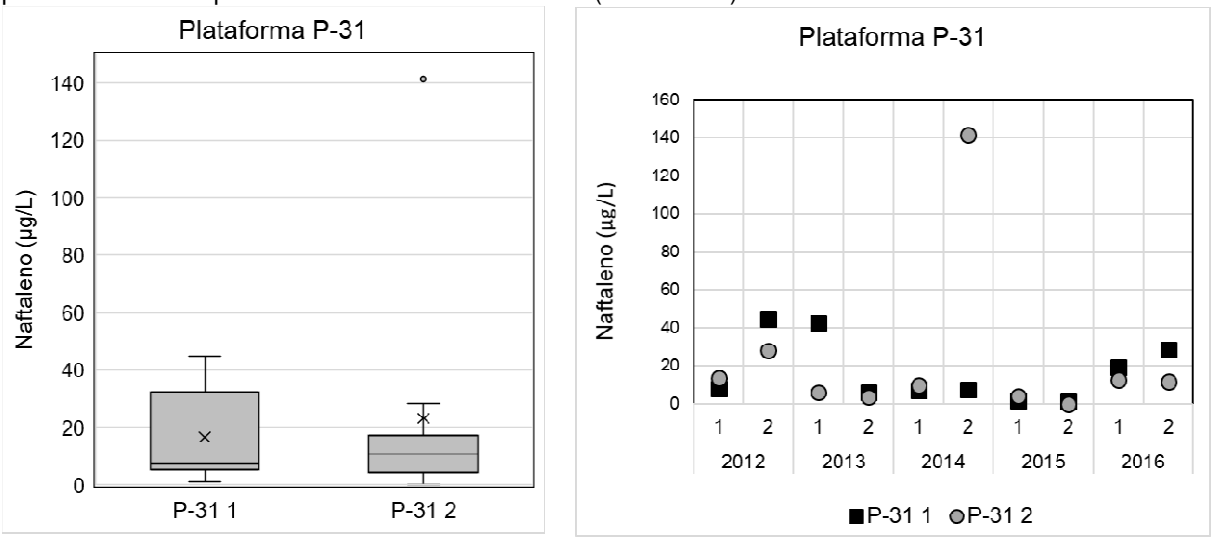
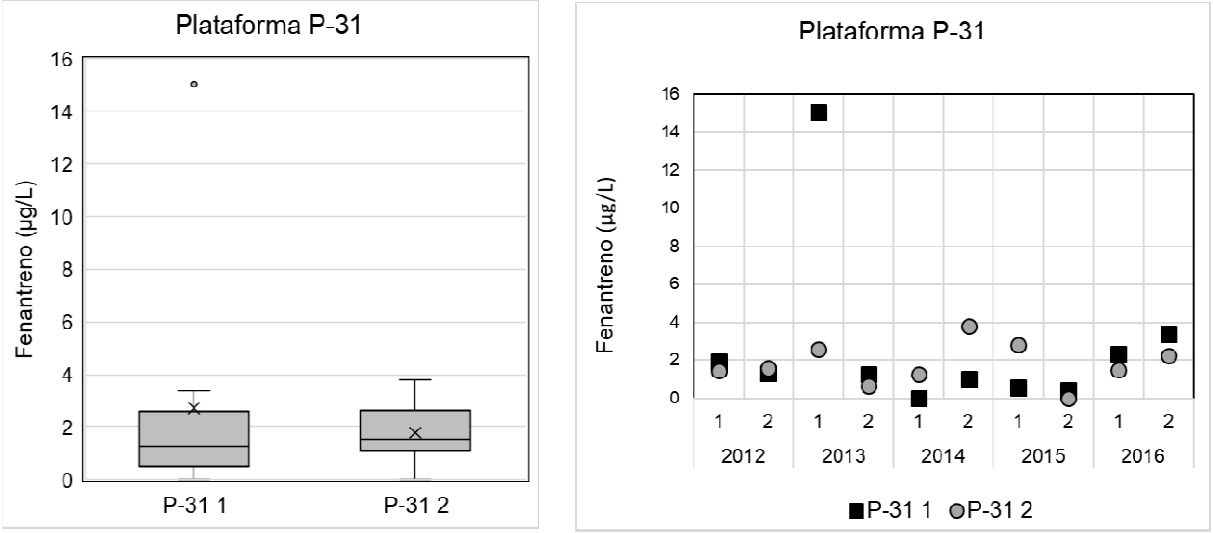


Figura 4.3 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Naftaleno: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016).



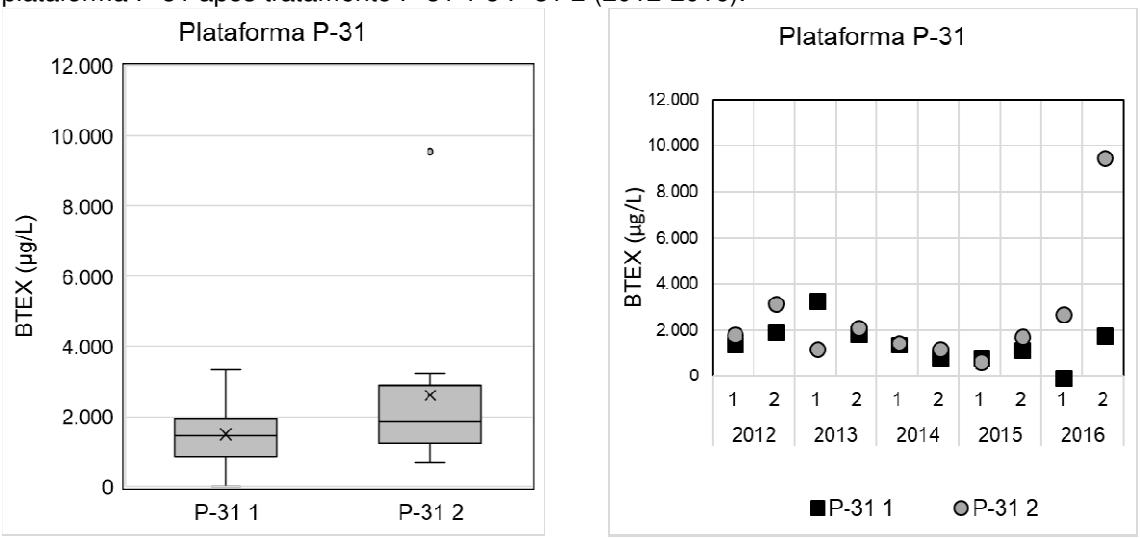
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Naftaleno	**P-31 1**	**10**	1,08	4,95	7,635	32,15	44,66	8,82	0,371
(µg/L)	**P-31 2**	**10**	0,001	4,59	10,71	17,10	141,28		

Figura 4.4 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Fenantreno: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016).



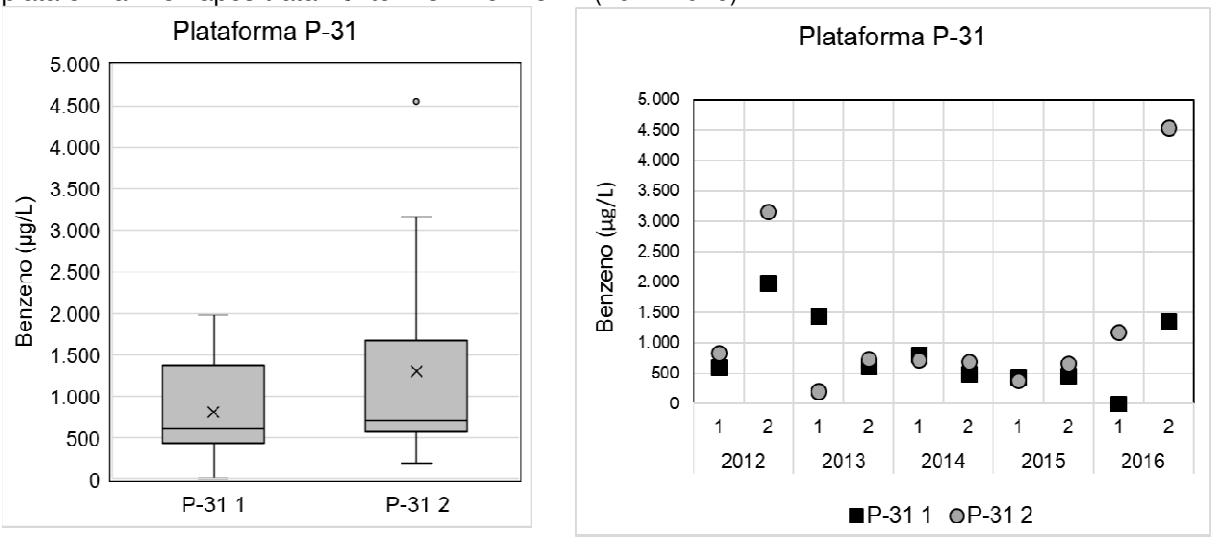
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Fenantreno	**P-31 1**	**10**	0,001	0,52	1,28	2,58	15,03	1,465	0,371
(µg/L)	**P-31 2**	**10**	0,001	4,59	10,71	17,10	141,28		

Figura 4.5 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de BTEX: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016).



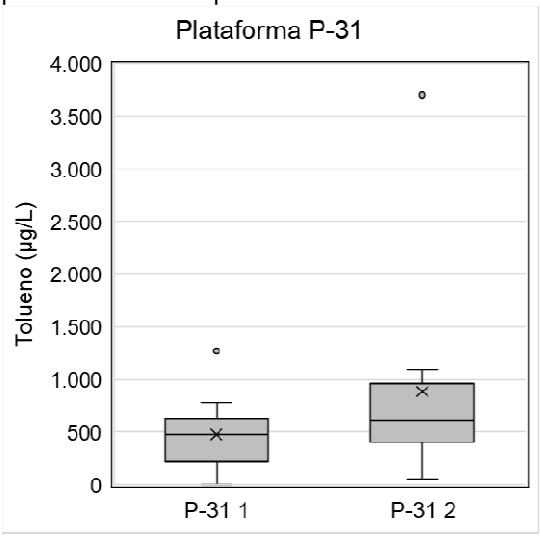
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
BTEX	**P-31 1**	**10**	1	944,19	1.447,70	1.905,08	3.338,90	1.654,38	0,371
(µg/L)	**P-31 2**	**10**	693,05	1.325,23	1.831,87	2.634,25	9.552,85		

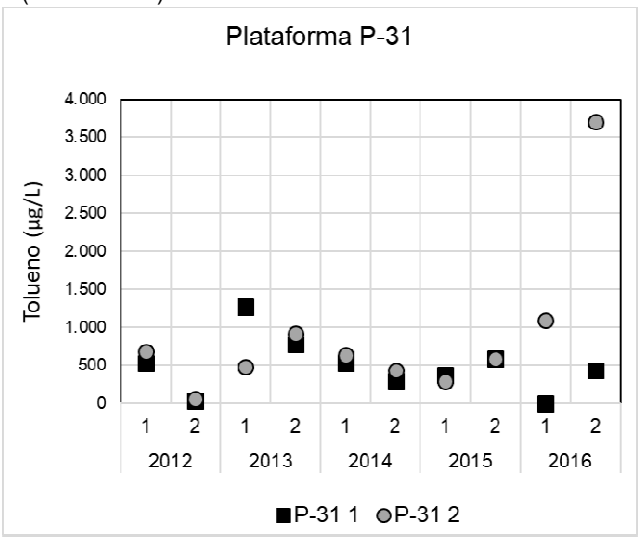
Figura 4.6 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Benzeno: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016).



		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Benzeno	**P-31 1**	**10**	0,5	439,56	605,8	1.369,58	1.976	697,45	0,371
(µg/L)	**P-31 2**	**10**	193,2	579,53	715,72	1.668,95	4.544,65		

Figura 4.7 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Tolueno: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016).

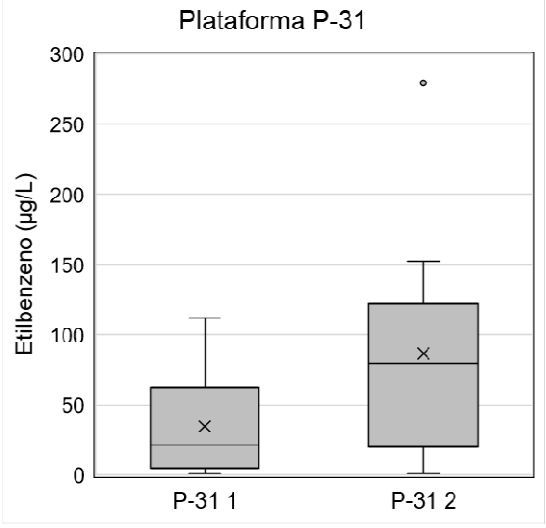




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Tolueno	**P-31 1**	**10**	0,15	226,71	478,42	626,54	1.267,10	522,305	0,371
(µg/L)	**P-31 2**	**10**	56	398,81	608,21	958,1	3.702,98		

Figura 4.8 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Etilbenzeno: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016).

		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Etilbenzeno	**P-31 1**	**10**	**0,5**	6,69	21,11	48,07	111,80	34,15	0,074
(µg/L)	**P-31 2**	**10**	**0,5**	28,95	79,80	107,70	279,38		



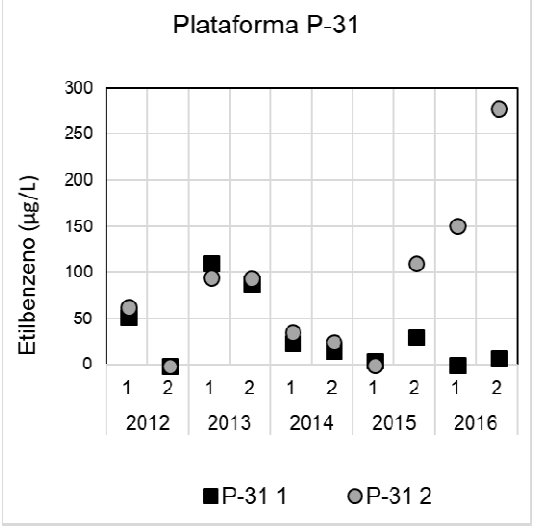
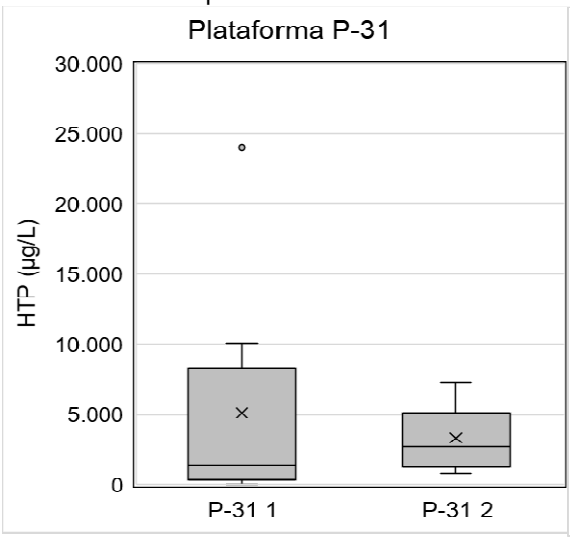
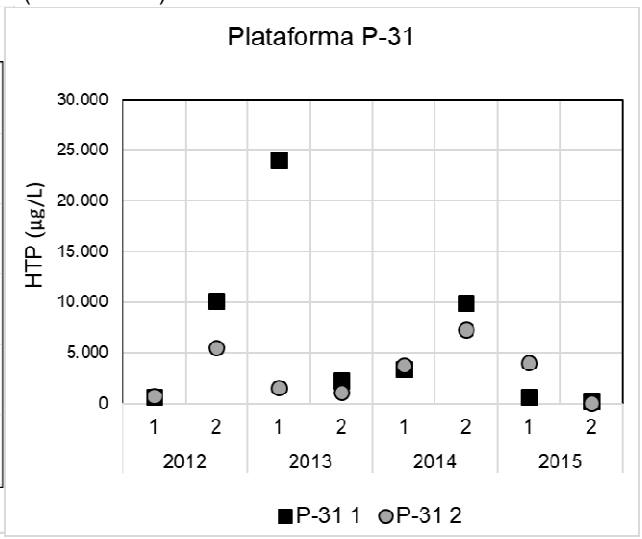


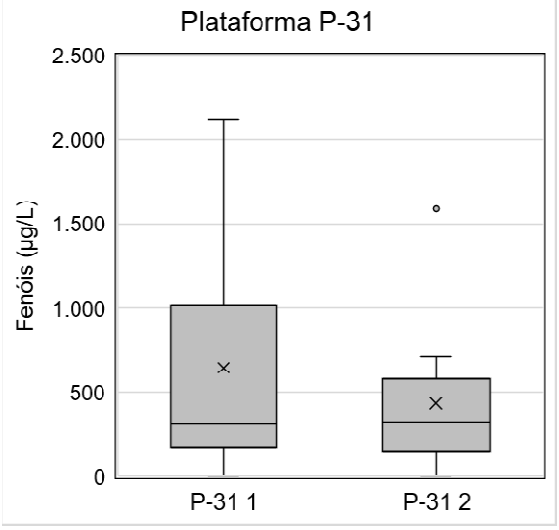
Figura 4.9 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de HTP: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016).

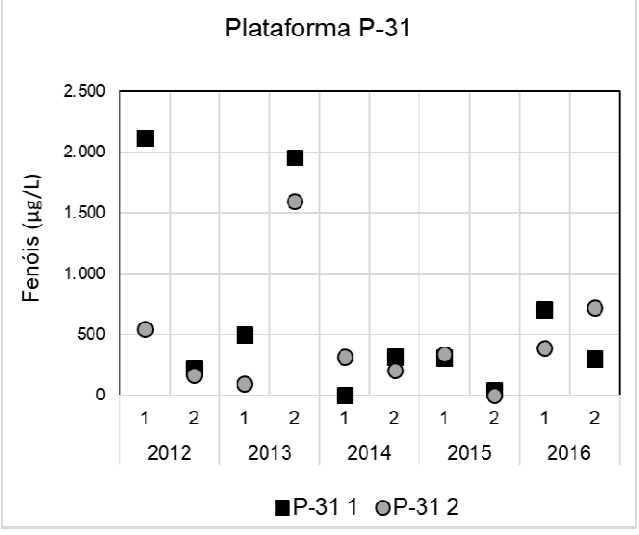




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
HTP	**P-31 1**	**8**	252,01	644	2.815,49	10.058	24.035,0	2.815,5	1
(µg/L)	**P-31 2**	**8**	10	841	2.663,00	5.170	7.277,4		

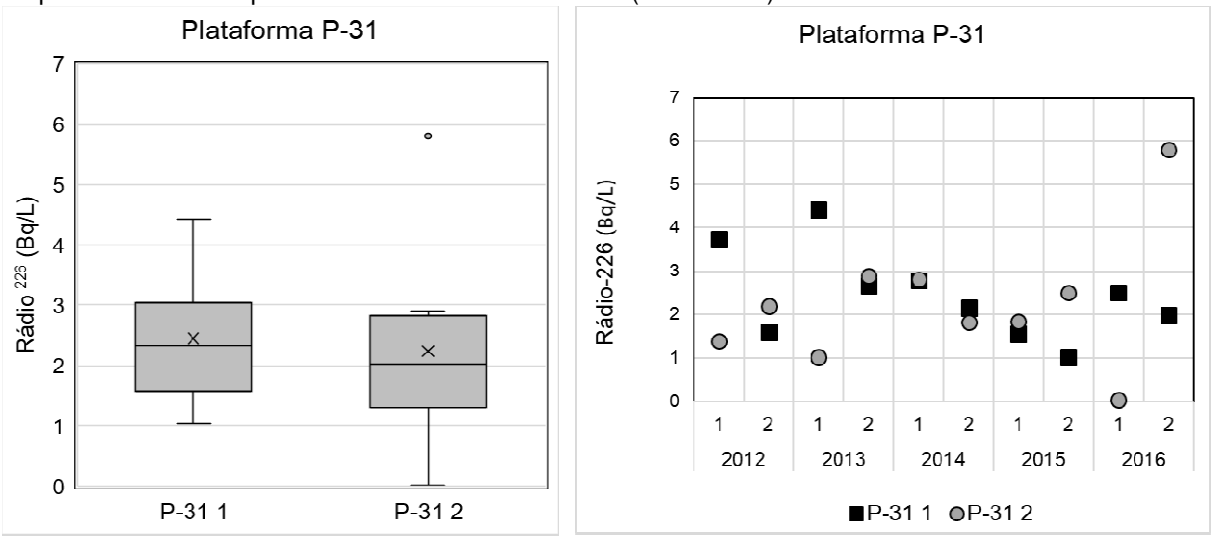
Figura 4.10 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Fenóis: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016).





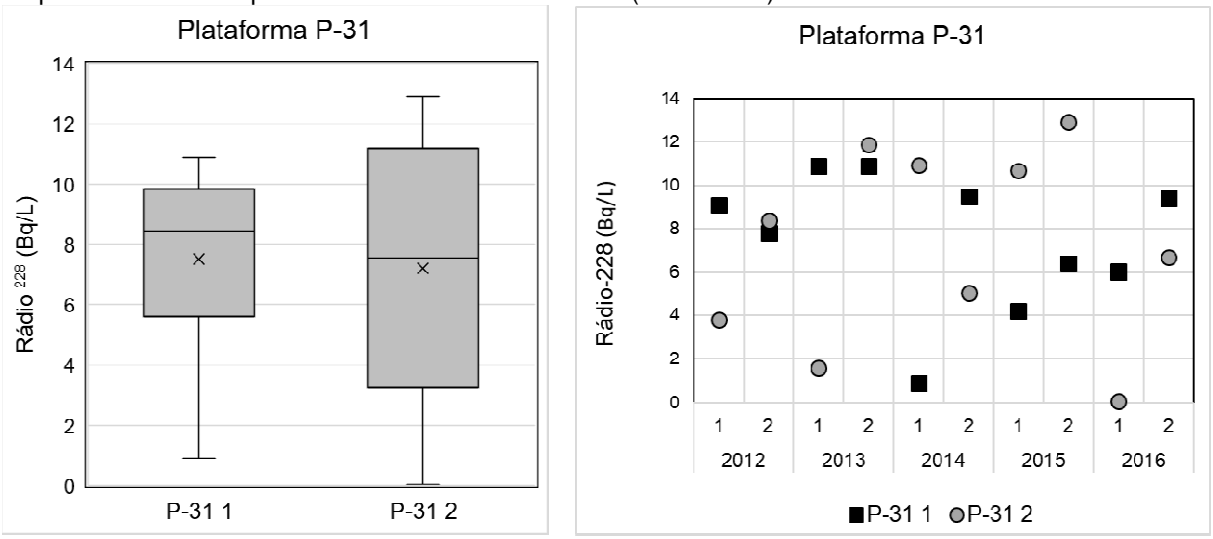
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Fenóis	**P-31 1**	**10**	0,100	170,49	310,60	1.014,49	2117,4	310,98	1
(µg/L)	**P-31 2**	**10**	0,015	145,38	322,08	582,78	1.590,6		

Figura 4.11 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Rádio-226: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016).



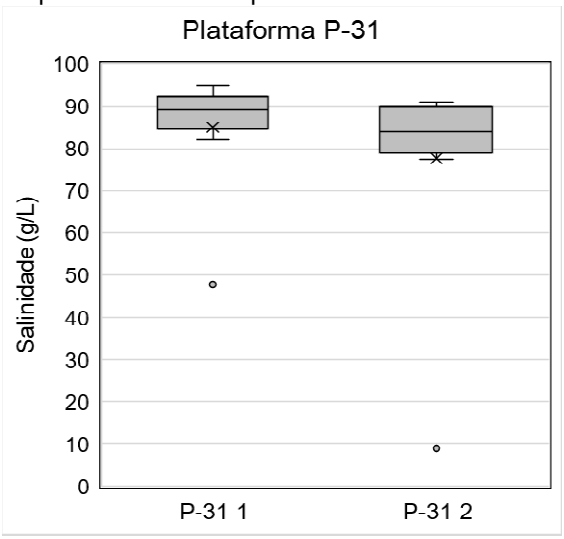
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Rádio-226	**P-31 1**	**10**	1,03	1,58	2,33	2,33	4,42	2,175	1
(Bq/L)	**P-31 2**	**10**	0,03	1,3	2,03	2,03	5,8		

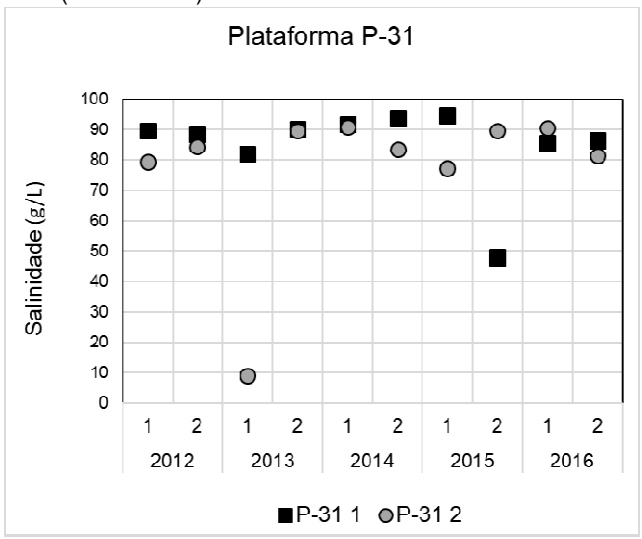
Figura 4.12 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Rádio-228: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016).



		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Rádio-228	**P-31 1**	**10**	0,89	5,59	8,46	9,48	10,9	8,105	1
(Bq/L)	**P-31 2**	**10**	0,05	3,24	7,56	11,2	12,9		

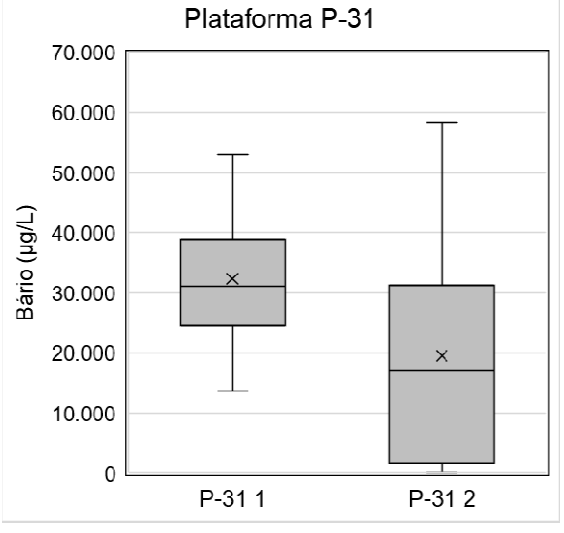
Figura 4.13 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Salinidade: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016).

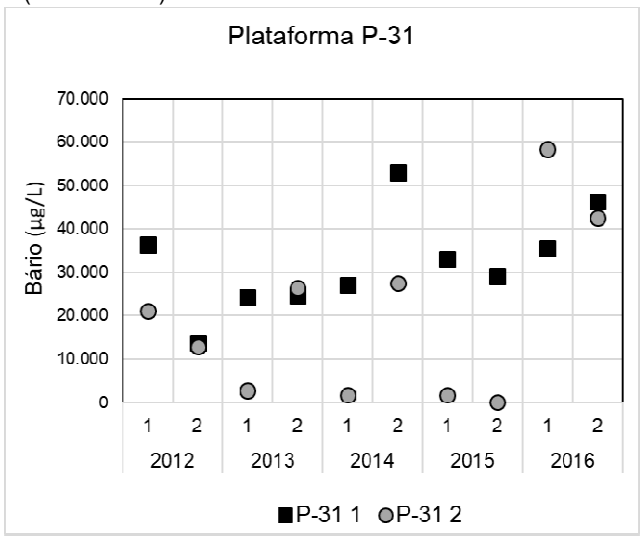




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Salinidade	**P-31 1**	**10**	47,72	84,56	89,05	92,21	94,77	87,431	0,371
(g/L)	**P-31 2**	**10**	8,88	78,89	83,99	89,83	90,92		

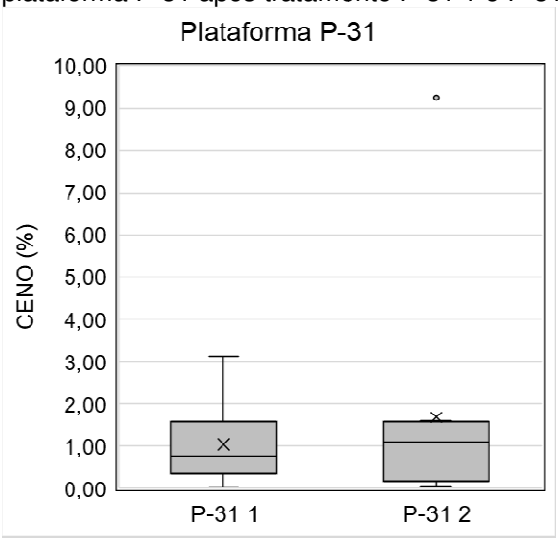
Figura 4.14 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Bário: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016).

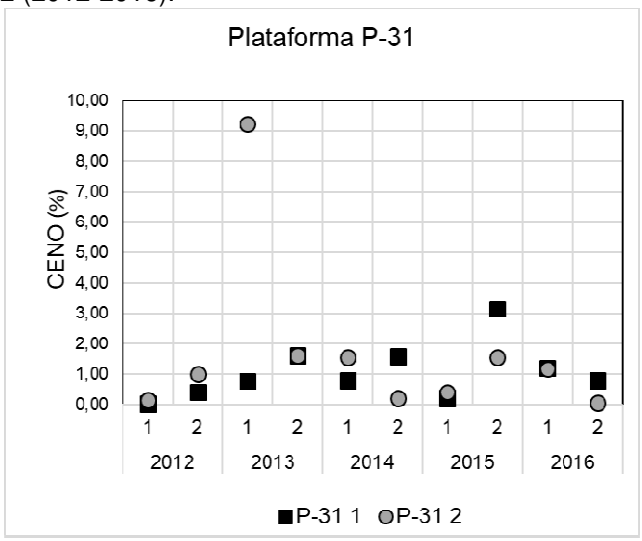




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Bário	**P-31 1**	**10**	13.790	24.520	31.075	38.832,5	53.000	26.740	0,074
(µg/L)	**P-31 2**	**10**	70	1.745	16.980	31.202,5	58.350		

Figura 4.15 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de CENO: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016).





		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
CENO (%)	**P-31 1**	**10**	0,02	0,35	0,78	1,57	3,13	0,89063	0,371
	P-31 2	**10**	0,04	0,18	1,09	1,57	9,24		

4.2.2 Plataforma P-57

A água de produção gerada na plataforma P-57 foi tratada inicialmente por hidrociclones e flotadores a gás. Para auxílio da separação entre água e óleo, antes da entrada nos hidrociclones a água de produção recebia injeção de polieletrólitos, porém não foi identificada nos documentos da plataforma a taxa de aplicação destes produtos químicos, tampouco as concentrações dos mesmos. Após o tratamento nos hidrociclones e flotadores, parte da água poderia ser separada para fins de injeção nos reservatórios ou poderia ser descartada no mar caso estivesse com os teores de óleos e graxas que permitisse este descarte. Caso o TOG não estivesse no limite estabelecido para descarte, a água de produção era direcionada para tanque específico para que ocorresse separação gravitacional entre óleo e água. Desta forma, assim como o observado para a plataforma P-31, na plataforma P-57 a passagem da água de produção em tanque se constitui de tratamento adicional com fins de enquadramento do TOG para descarte do efluente no mar. Nesta dissertação o primeiro sistema, composto por hidrociclone e flotador foi identificado como P-57 1

e o segundo sistema, que inclui a passagem adicional por tanque foi identificado como P-57 2. No presente estudo foram analisadas 10 amostras de água de produção (N=10), uma para cada semestre no período de 2012 a 2016, descartada no mar e provenientes de cada um dos pontos de descarte da P-57, flotador (P-57 1) e tanque (P-57 2).

As Figuras de 4.16 a 4.30 apresentam as estatísticas descritivas não-paramétricas e os resultados do teste de comparação entre medianas de Mood para as 15 variáveis (14 variáveis químicas e 1 variável de ecotoxicidade), comparando a qualidade da água de produção que saiu do tratamento P-57 1 e que saiu do tratamento P-57 2. Os testes de mediana de Mood indicaram a existência de diferenças significativas, considerando p = 0,05, para duas variáveis: rádio-228 e para salinidade.

Analisando as distribuições dos valores de concentrações dos radioisótopos rádio-226 e rádio-228 nas Figuras 4.26 e 4.27 respectivamente, foi possível notar que as médias e medianas de tais variáveis foram inferiores para o sistema que utilizava tanque, P-57 2. Os gráficos com todos os dados separados por amostragem indicaram que na maioria dos semestres as concentrações dos radioisótopos na água de produção proveniente do sistema P-57 1 foram superiores às concentrações destes compostos na água de produção proveniente de P-57 2. Entretanto, os testes de Mood evidenciaram diferenças significativas apenas para as concentrações de rádio-228, sendo as menores concentrações de rádio-228 provenientes do sistema P-57 2. Portanto, para a água de produção gerada na plataforma P-57, o uso de tanque como tratamento adicional mostrou-se eficiente para redução de rádio-228, da água de produção.

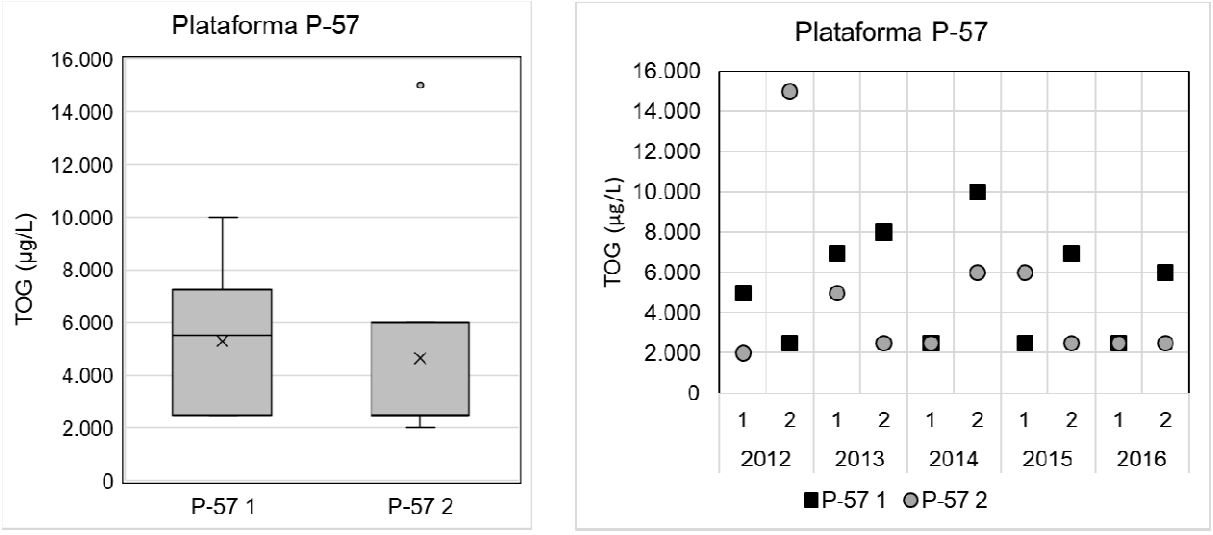
A salinidade foi o parâmetro de maior variação de concentração na água de produção entre os dois sistemas de tratamento de água de produção da P-57 (Figura 28).

As salinidades das amostras provenientes de P-57 1 foram notadamente superiores às apresentadas para P-57 2. Com os dados informados pela empresa operadora da plataforma não foi possível inferir as causas das menores salinidades verificadas na água de produção descartada no mar a partir do tanque. Cabe destacar que, embora a análise estatística descritiva não tenha identificado como um valor atípico a salinidade de 7,9 g/L verificada para água de produção de P-57 2, este valor foi bastante inferior à salinidade das águas de produção descartadas na

Bacia de Campos, conforme apresentado no “Capítulo 3 - Análises Semestrais de Água de Produção”. O teste da mediana de Mood indicou diferença significava de salinidade da água de produção descartada por cada um dos sistemas de tratamento da P-57, sendo as menores salinidades observadas na água de produção descartada por P-57 2.

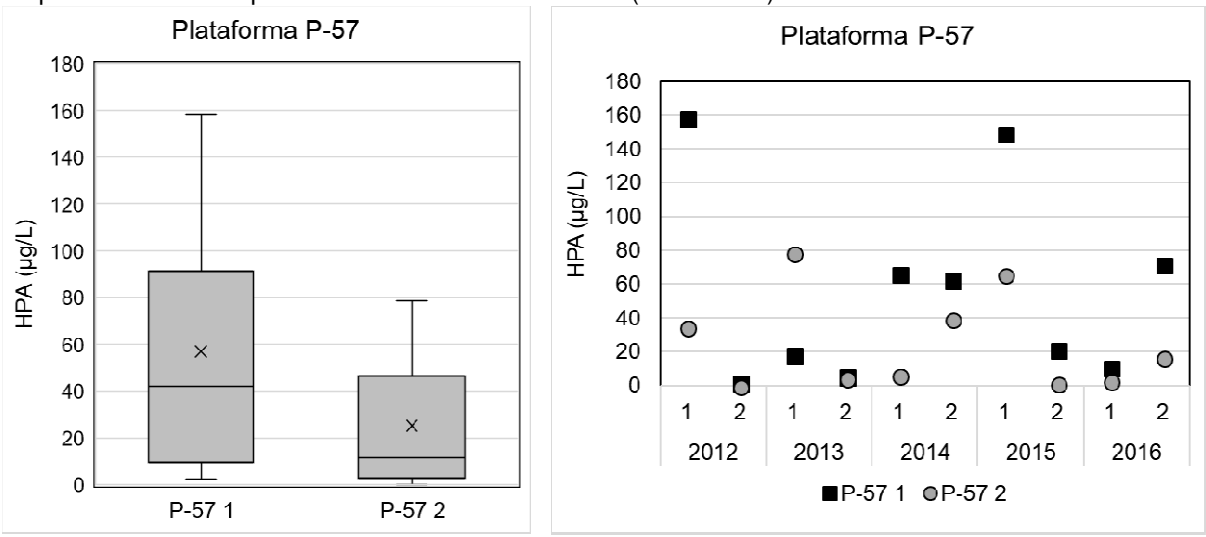
Especificamente sobre a toxicidade do efluente, verificou-se que mesmo com as reduções significativas das concentrações de algumas variáveis químicas, estas reduções não foram suficientes para a diminuição da toxicidade do efluente descartado pelo sistema P-57 2.

Figura 4.16 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de TOG: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016).



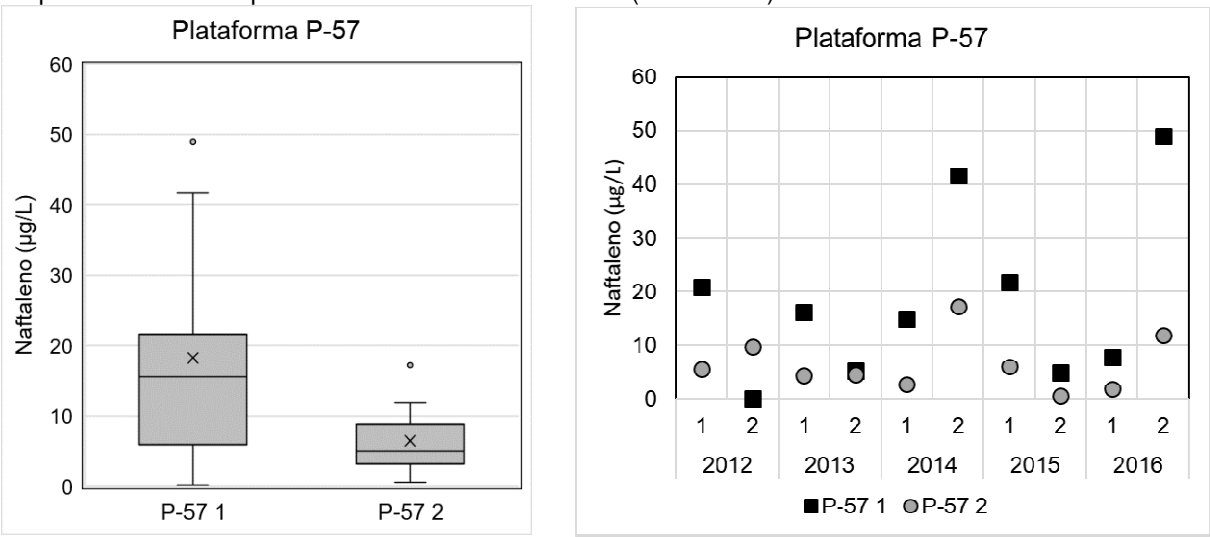
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
TOG	**P-57 1**	10	2.500	2.500	5.500	7.000	10.000	3.750	1
(µg/L)	**P-57 2**	10	2.000	2.500	2.500	5.750	15.000		

Figura 4.17 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de HPA (totais): Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016).



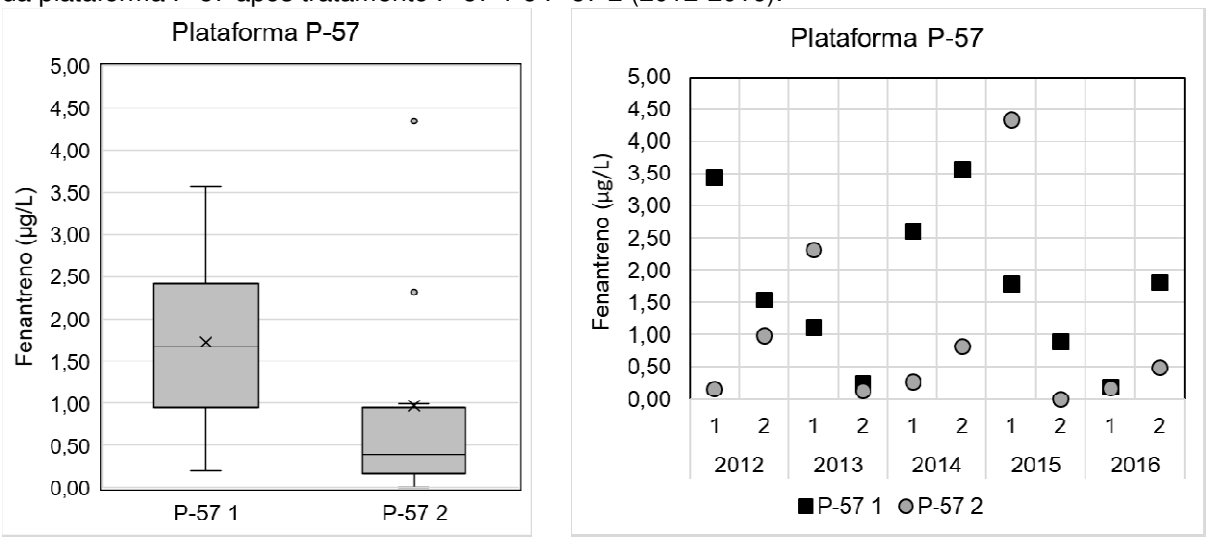
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
HPA	**P-57 1**	**10**	2,32	12,95	42,35	70,57	158,42	21,60	0,809
(µg/L)	**P-57 2**	**10**	1,60	4,80	16,96	39,59	78,57		

Figura 4.18 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Naftaleno: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016).



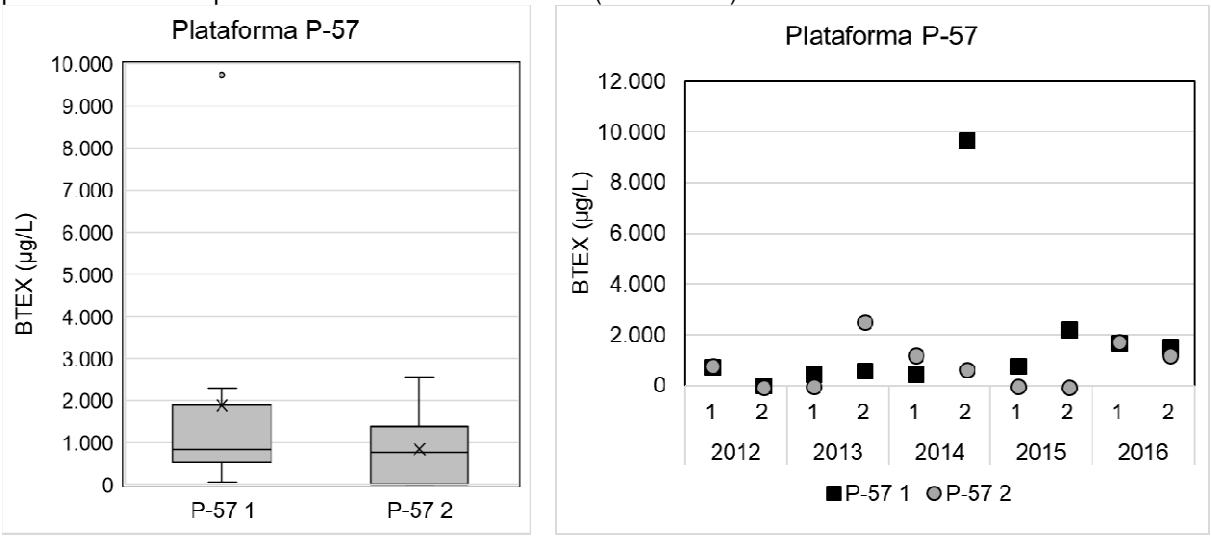
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Naftaleno	**P-57 1**	**10**	0,12	5,87	15,60	21,51	49,01	6,875	0,074
(µg/L)	**P-57 2**	**10**	0,57	3,23	5,04	8,78	17,25		

Figura 4.19 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Fenantreno: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016).



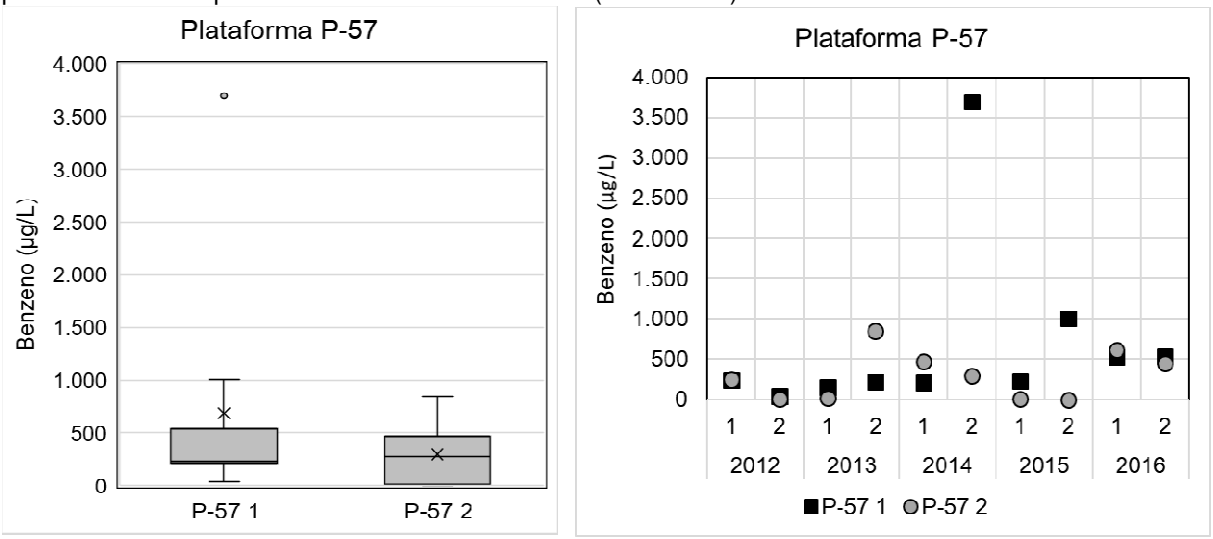
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Fenantreno	**P-57 1**	**10**	0,19	0,95	1,67	2,41	3,57	0,94	0,074
(µg/L)	**P-57 2**	**10**	0,001	0,16	0,38	0,95	4,35		

Figura 4.20 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de BTEX: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016).



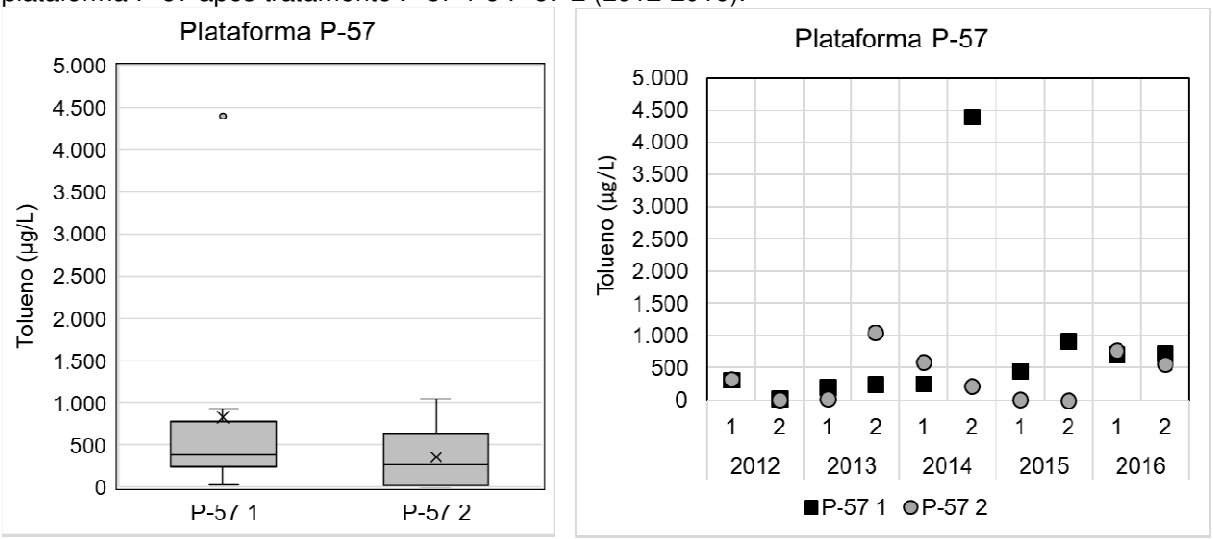
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
BTEX	**P-57 1**	**10**	68,4	570,45	826,30	1.727,83	9.736,07	823,2	1
(µg/L)	**P-57 2**	**10**	1	22,98	762,46	1.262,30	2.563,10		

Figura 4.21 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Benzeno: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016).



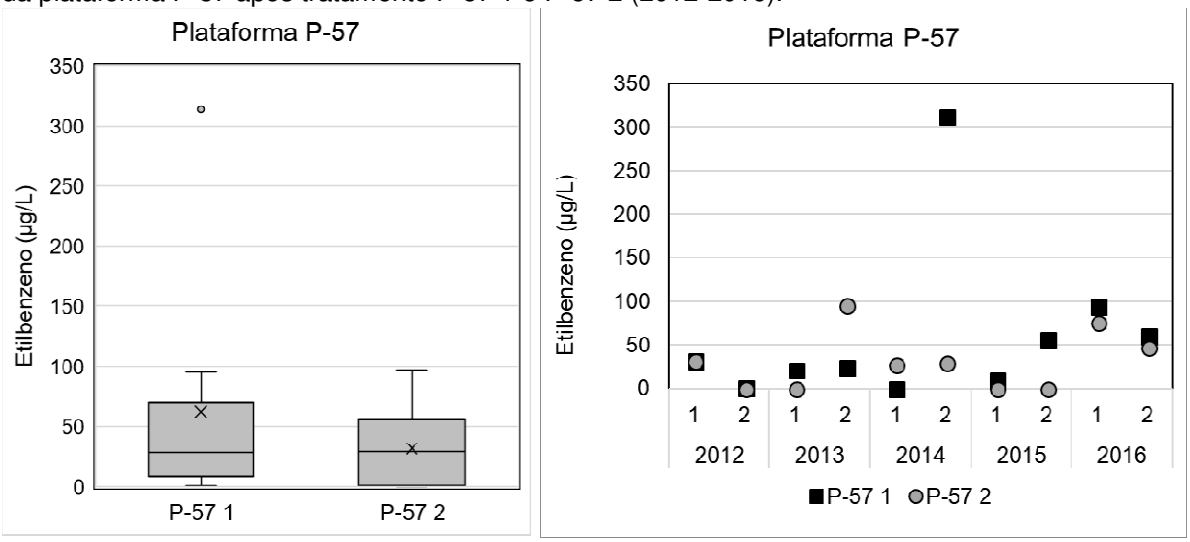
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Benzeno	**P-57 1**	**10**	37,00	210,89	233,02	539,91	3.696,67	244,45	0,371
(µg/L)	**P-57 2**	**10**	0,50	10,58	273,87	465,44	846,30		

Figura 4.22 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Tolueno: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016).



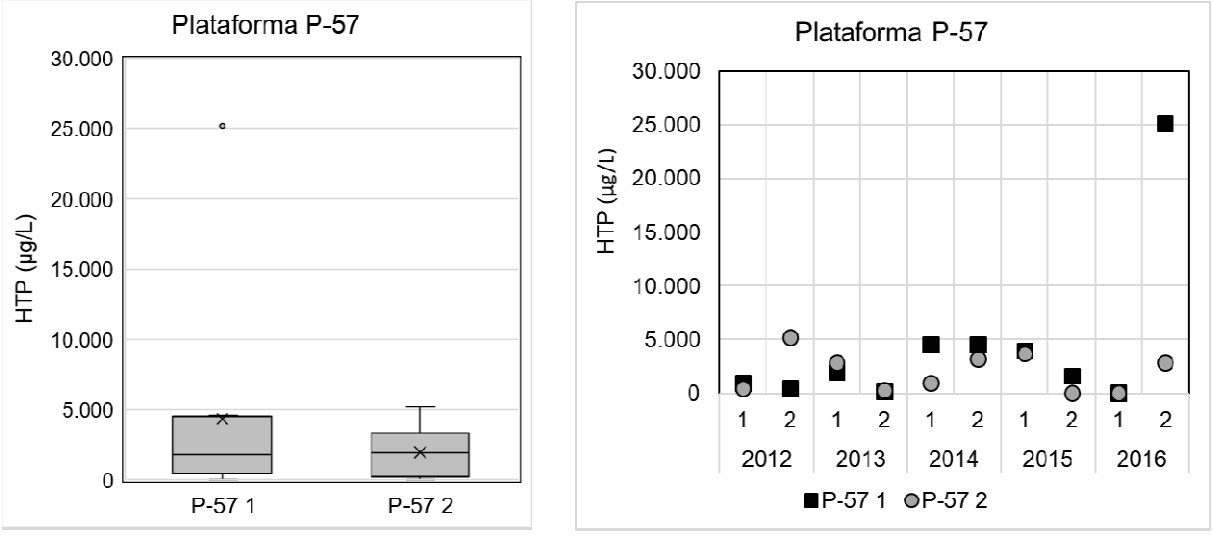
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Tolueno	**P-57 1**	**10**	20,80	249,13	382,79	723,55	4.395,70	321,55	1
(µg/L)	**P-57 2**	**10**	0,15	11,59	268,72	579,10	1.044,90		

Figura 4.23 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Etilbenzeno: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016).



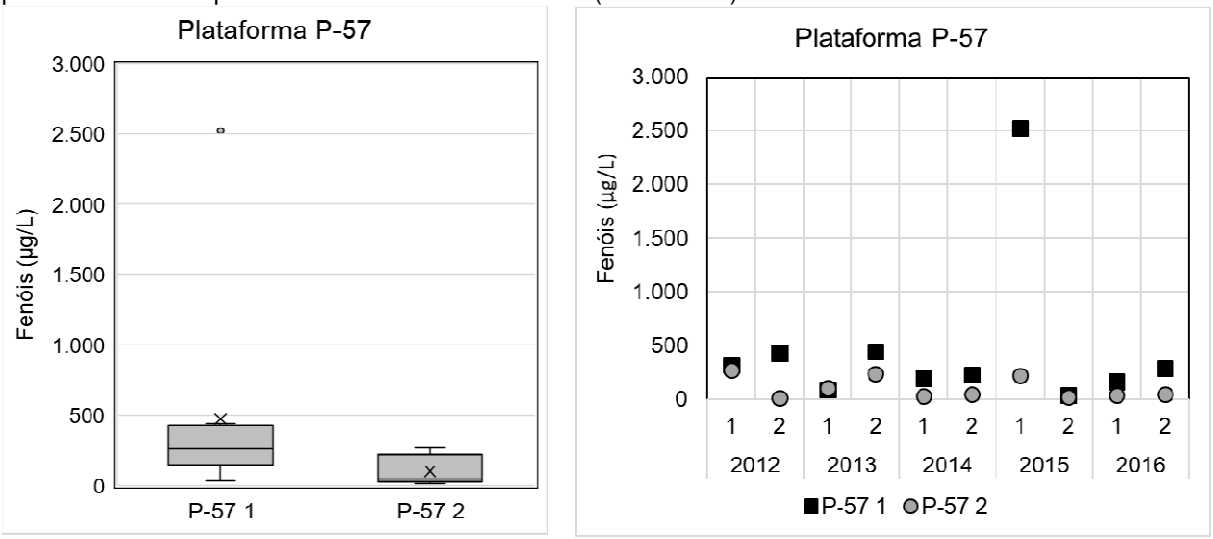
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Etilbenzeno	**P-57 1**	**10**	1,00	3,87	28,70	60,88	313,61	29,315	1
(µg/L)	**P-57 2**	**10**	0,50	1,00	29,32	44,39	96,90		

Figura 4.24 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de HTP: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016).



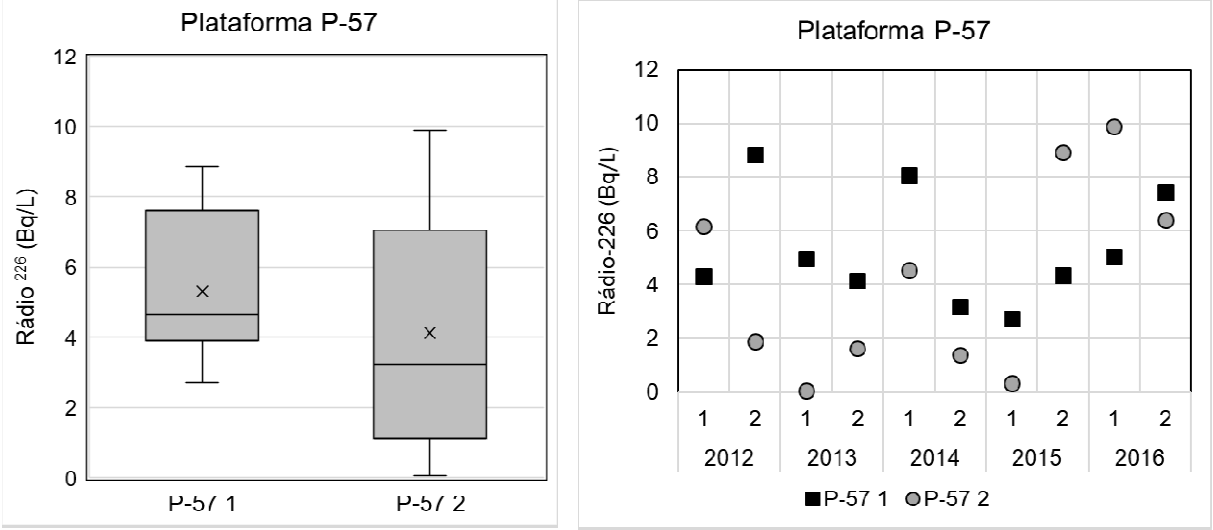
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
HTP	**P-57 1**	**10**	25,00	607,50	1.786,00	4.366,77	25.171,06	1.786	0,371
(µg/L)	**P-57 2**	**10**	25,00	301,00	1.907,70	3.110,53	5.170,00		

Figura 4.25 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Fenóis: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016).



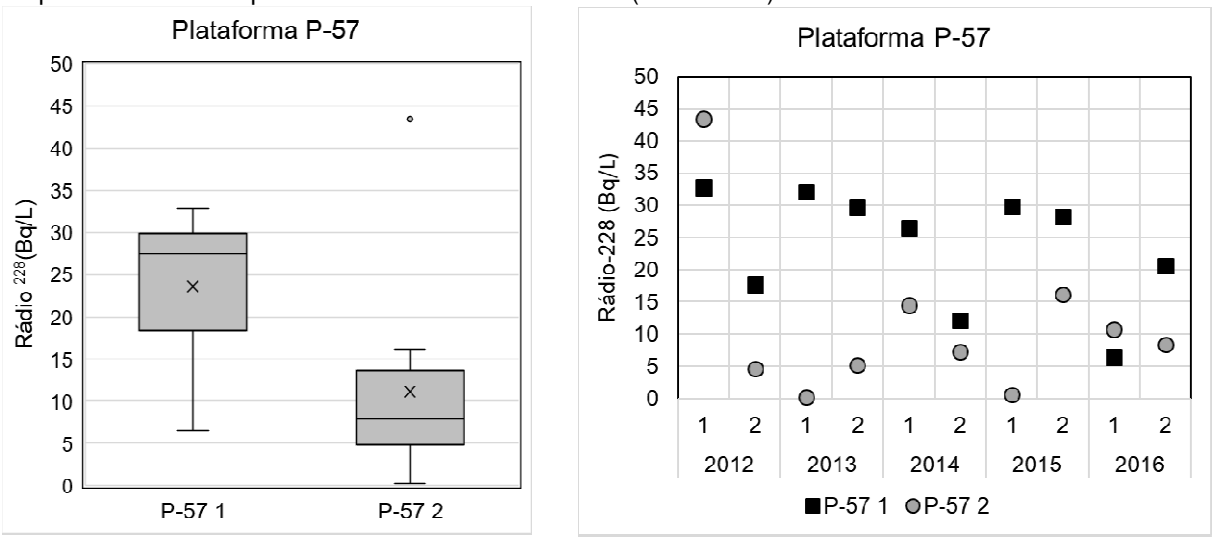
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Fenóis (µg/L)	**P-57 1**	**10**	35,06	172,85	260,71	399,41	2.522,58	181,22	0,074
	P-57 2	**10**	16,16	30,70	46,62	188,69	267,11		

Figura 4.26: Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Rádio-226: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016).



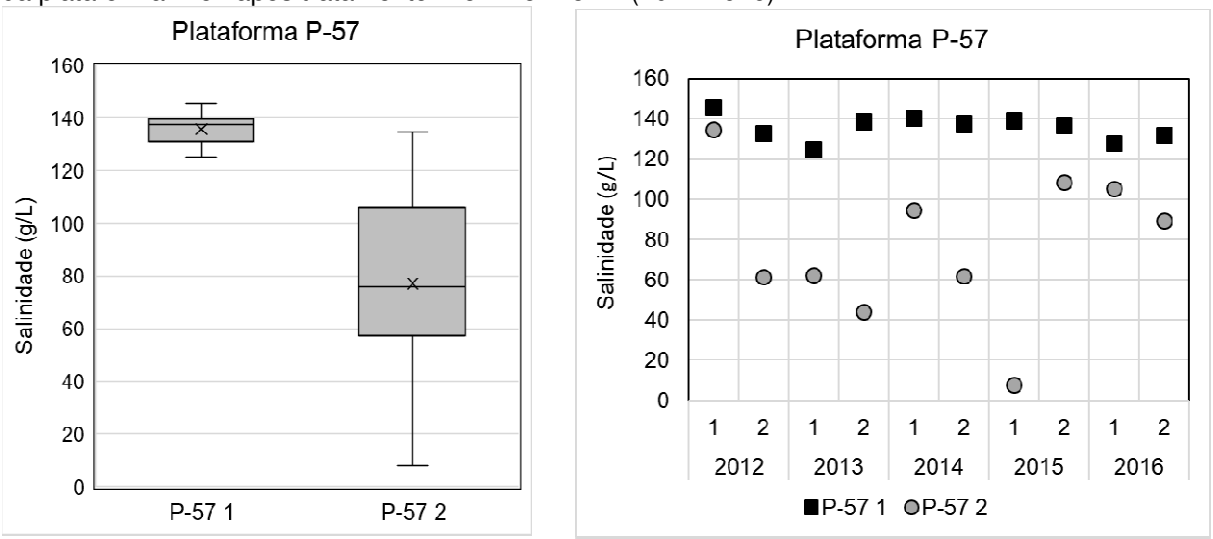
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Rádio-226 (Bq/L)	**P-57 1**	**10**	2,70	4,19	4,65	6,84	8,84	4,44	1
	P-57 2	**10**	0,06	1,45	3,21	6,34	9,90		

Figura 4.27 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Rádio-228: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016).



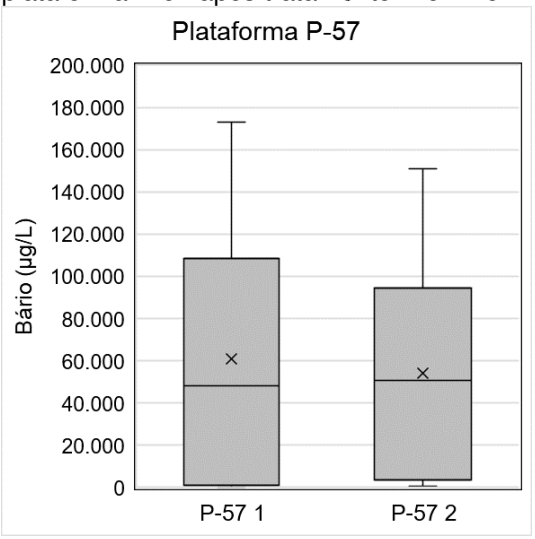
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Rádio-228	**P-57 1**	**10**	6,50	18,43	27,40	29,85	32,80	15,295	**0,007**
(Bq/L)	**P-57 2**	**10**	0,21	4,78	7,88	13,58	43,50		

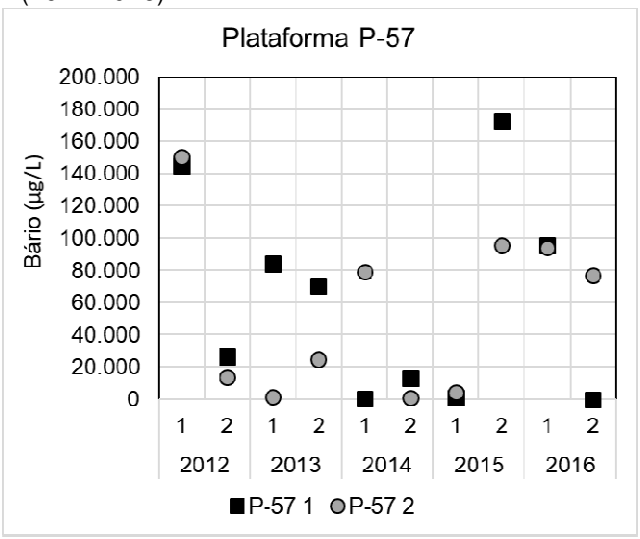
Figura 4.28 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Salinidade: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016).



		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Salinidade	**P-57 1**	**10**	125,05	132,05	137,48	139,11	145,65	126,60	**0,00**
(g/L)	**P-57 2**	**10**	7,90	61,58	76,03	102,64	134,82		

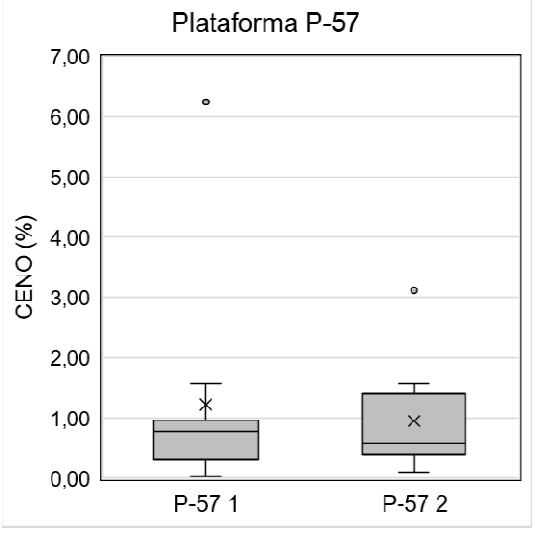
Figura 4.29 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Bário: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016).

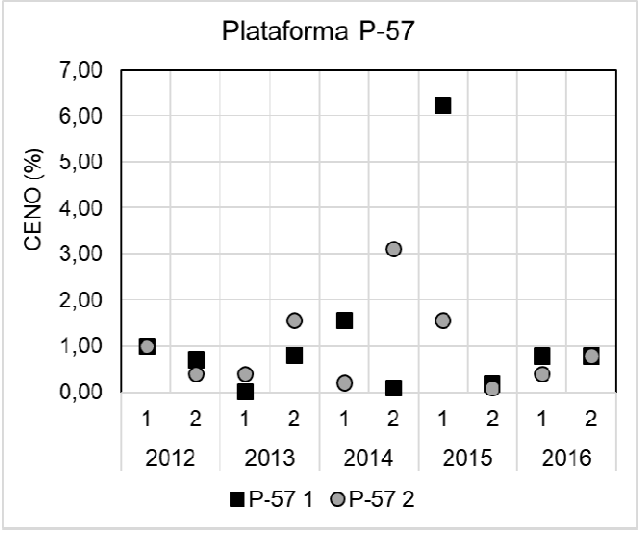




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Bário	**P-57 1**	**10**	1	3.968	48.270	92.900	173.000	48.270	1
(µg/L)	**P-57 2**	**10**	720	6.340	50.655	90.257	150.850		

Figura 4.30 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de CENO: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016).





		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
CENO	**P-57 1**	**10**	0,01	0,31	0,78	0,95	6,25	0,78	1
(%)	**P-57 2**	**10**	0,09	0,39	0,59	1,42	3,12		

4.2.3 Plataforma FPSO Espírito Santo

No FPSO Espírito Santo a água de produção foi tratada por hidrociclones e flotadores. Após a passagem pelos flotadores, a água de produção poderia ser descartada no mar caso estivesse enquadrada em teores de óleos e graxas. Em eventual desenquadramento de TOG, a água de produção era direcionada a tanques específicos para separação adicional entre água e óleo. A partir dos tanques, o efluente poderia ser descartado no mar ou retornar ao tratamento da água de produção. Assim, para a FPSO Espírito Santo os resultados das análises da água de produção foram apresentados para os pontos de descarte da saída do flotador e para saída do tanque. Cabe destacar que além de receber água de produção, estes tanques também receberam água de drenagem de algumas áreas do processo de produção de petróleo. Assim como nas plataformas P-31 e P-57, na FPSO Espírito Santo a passagem da água de produção em tanque se constituiu de tratamento adicional com fins de enquadramento do TOG para descarte do efluente no mar. Desta forma, a etapa de tratamento da água de produção que utilizou apenas hidrociclone e flotador foi denominado FPSO ES 1 e aquela que utilizou adicionalmente tanque foi identificada como FPSO ES 2.

As Figuras de 4.31 a 4.45 apresentam as estatísticas descritivas não-paramétricas e os resultados do teste de comparação entre medianas de Mood para as 15 variáveis, comparando a qualidade da água de produção que saiu do tratamento FPSO ES 1 e que saiu do tratamento FPSO ES 2 na plataforma FPSO Espírito Santo.

Os testes de mediana de Mood indicaram a existência de diferenças significativas, com p = 0,05, para TOG, rádio-226, rádio-228 e bário.

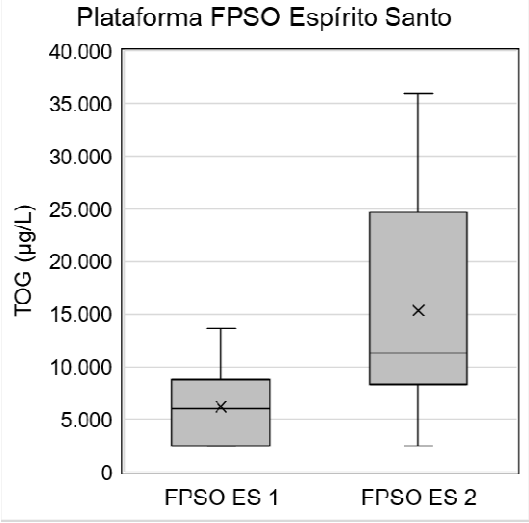
A Figura 4.31 indica que os teores de óleos e graxas da água de produção descartada por FPSO ES 1 foram inferiores aos descartados pelo tanque, FPSO ES 2. O teste de mediana de Mood para o TOG indicou que existiu diferença significativa entre a água de produção proveniente de cada um dos dois pontos de descarte no FPSO ES. Neste caso, o TOG de FPSO ES 2 foi considerado superior ao TOG do FPSO ES 1. Como a água de produção direcionada para tanque foi aquela cujos teores de óleos e graxas não permitiam o descarte no mar, pode-se entender que a separação gravitacional entre óleo e água nos tanques apresentou o potencial de enquadramento do efluente em termos de TOG, porém não foi

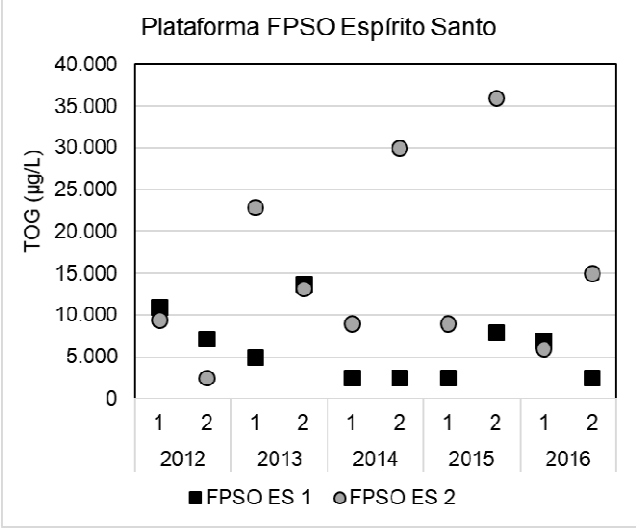
suficiente para reduzir estes teores a níveis inferiores aos observados no efluente descartado no mar após tratamento inicial feito por hidrociclones e flotadores.

Para bário e radioisótopos (Figuras 4.41, 4.42 e 4.43 respectivamente) as concentrações no efluente de FPSO ES 2 foram inferiores às apresentadas para o efluente proveniente de FPSO ES 1, tanto em termos das concentrações individuais quanto em termos de quartis e amplitude interquartil. Isso sugere que a passagem do efluente pelo tanque pode ter promovido a separação por decantação de parte dos sólidos, com reflexos nas concentrações de bário e radioisótopos, uma vez que os mesmos estão associados à presença de sólidos.

Os resultados dos testes de toxidade da água de produção do FPSO ES indicaram valores próximos de CENO em ambas as águas de produção (Figura 4.45). Assim como para a toxicidade da água de produção descartada pelas plataformas P-31 e P-57, o teste de mediana de Mood indicou que o tratamento adicional da água de produção em tanque não reduziu de forma estatisticamente significativa os níveis de toxidade do efluente.

Figura 4.31 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de TOG: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016).

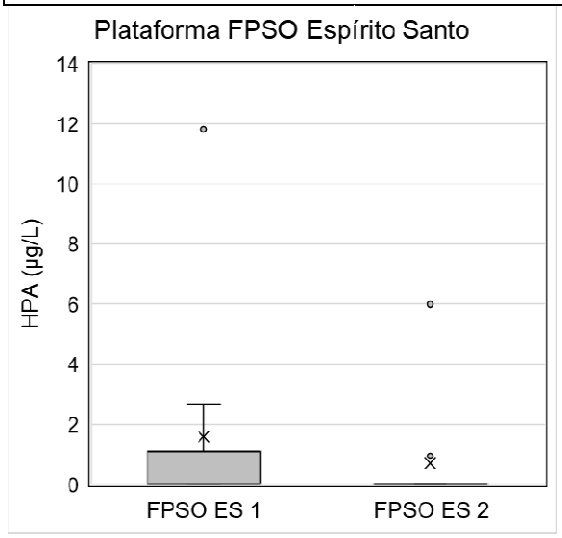




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
TOG (µg/L)	**FPSO ES 1**	**10**	2.500	2.500	6.000	8.750	13.700	8.500	**0,007**
	FPSO ES 2	**10**	2.500	8.250	11.350	24.675	36.000		

Figura 4.32 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de HPA (totais): Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016).

		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
HPA	**FPSO ES 1**	**10**	0,01	0,01	0,75	4,96	11,82	0,01	0,558
(µg/L)	**FPSO ES 2**	**10**	0,01	0,01	0,01	2,22	6,00		



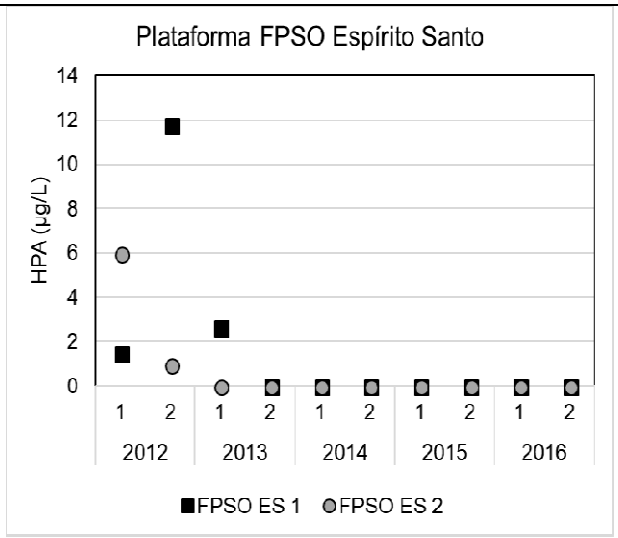
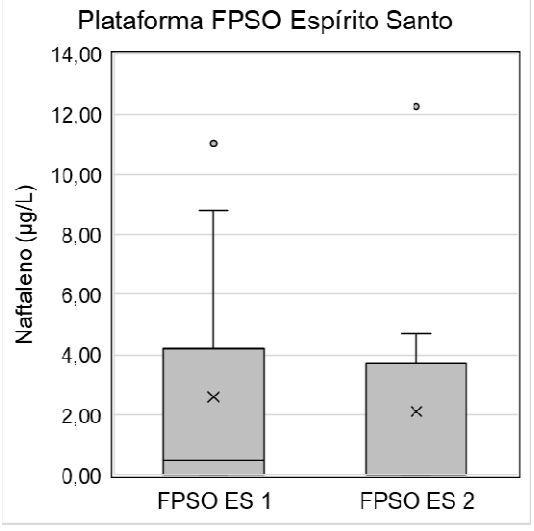
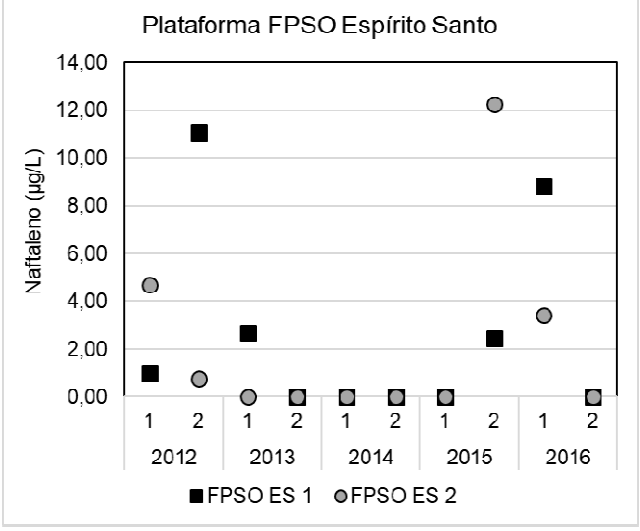


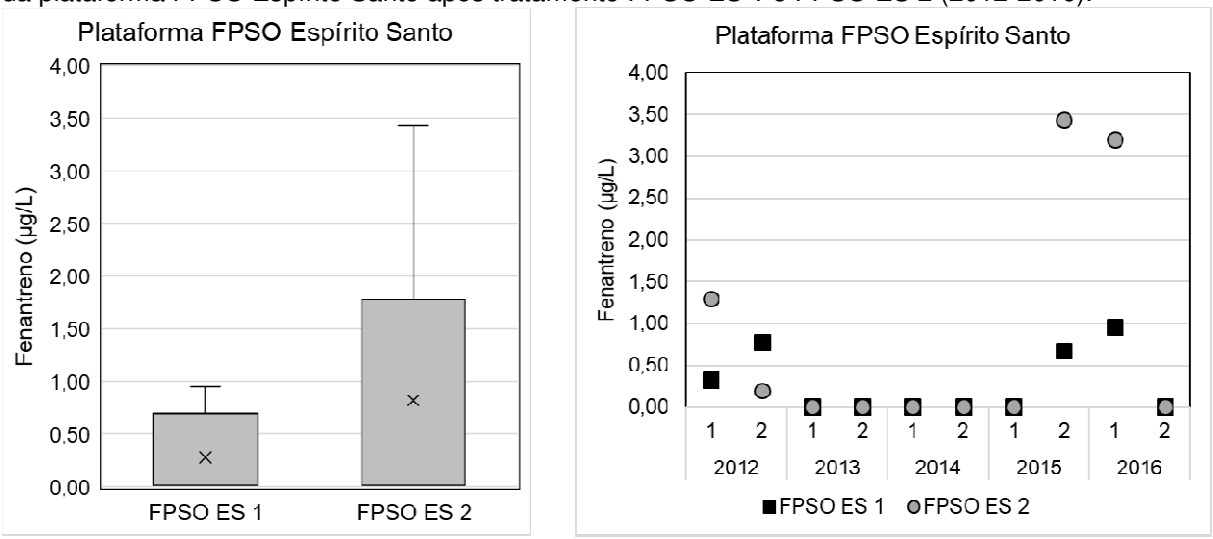
Figura 4.33 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Naftaleno: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016).





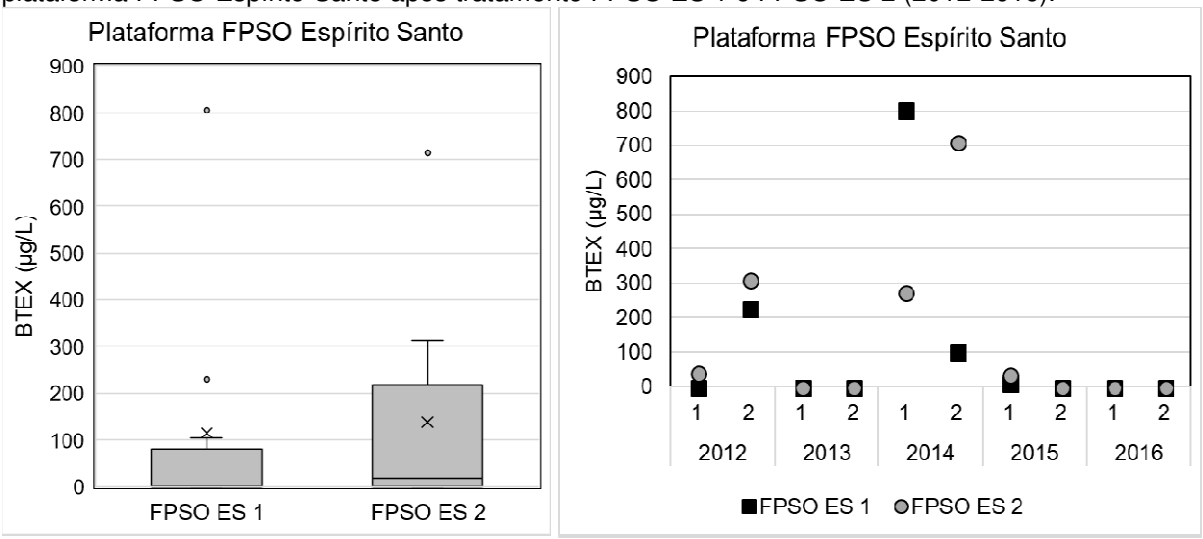
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Naftaleno	**FPSO ES 1**	10	0,009	0,009	0,50	4,20	11,05	0,009	0,653
(µg/L)	**FPSO ES 2**	10	0,009	0,009	0,009	3,73	12,25		

Figura 4.34 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Fenantreno: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016).



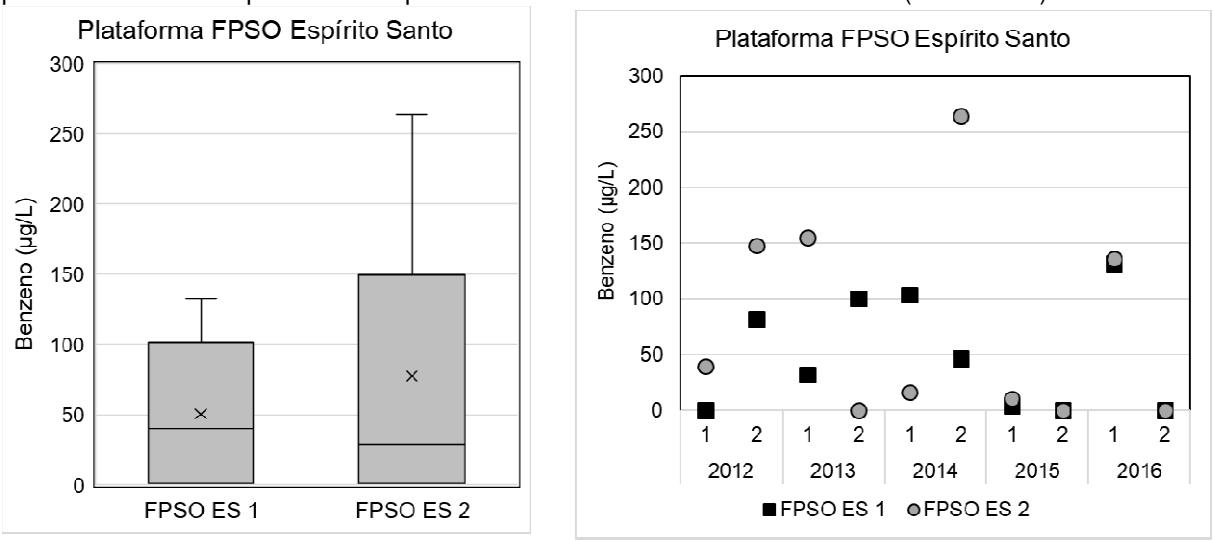
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Fenantreno	**FPSO ES 1**	10	0,009	0,009	0,009	0,70	0,96	0,009	1
(µg/L)	**FPSO ES 2**	10	0,009	0,009	0,009	1,78	3,43		

Figura 4.35 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de BTEX: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016).



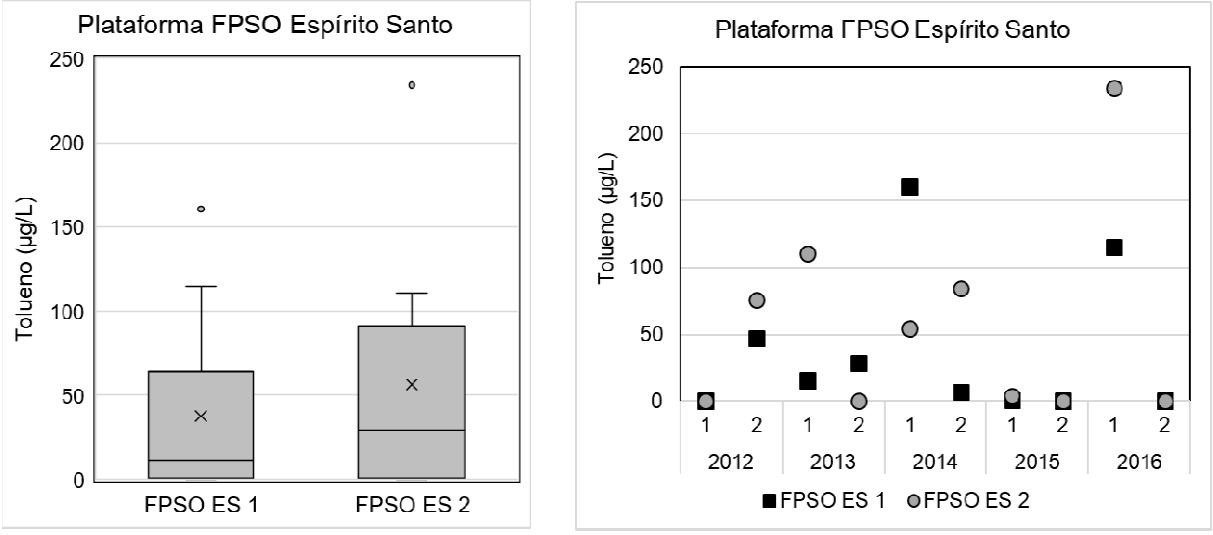
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
BTEX	**FPSO ES 1**	**10**	0,05	5,38	89,265	517,78	132,00	89,265	1
(µg/L)	**FPSO ES 2**	**10**	0,05	27,08	159,88	412,55	263,73		

Figura 4.36 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Benzeno: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016).



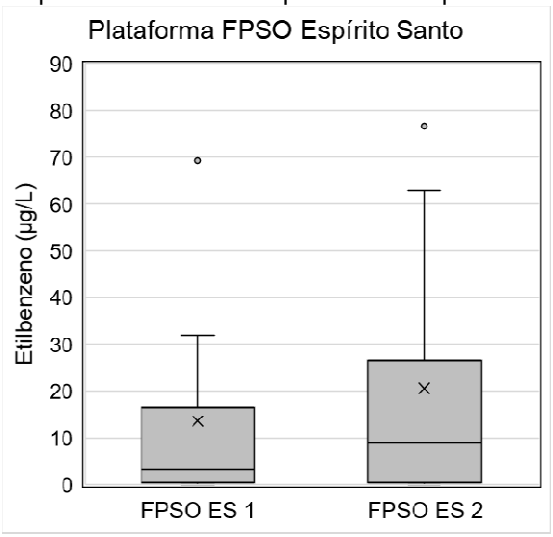
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Benzeno (µg/L)	**FPSO ES 1**	**10**	0,50	0,50	39,82	101,66	132,00	36,35	1
	FPSO ES 2	**10**	0,50	0,50	28,31	149,45	263,73		

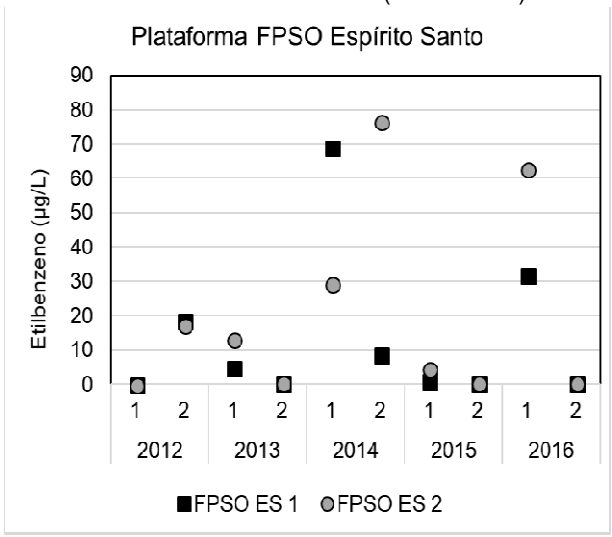
Figura 4.37 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Tolueno: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016).



		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Tolueno (µg/L)	**FPSO ES 1**	**10**	0,001	0,50	11,48	63,85	160,38	11,475	1
	FPSO ES 2	**10**	0,01	0,50	29,55	90,82	234,00		

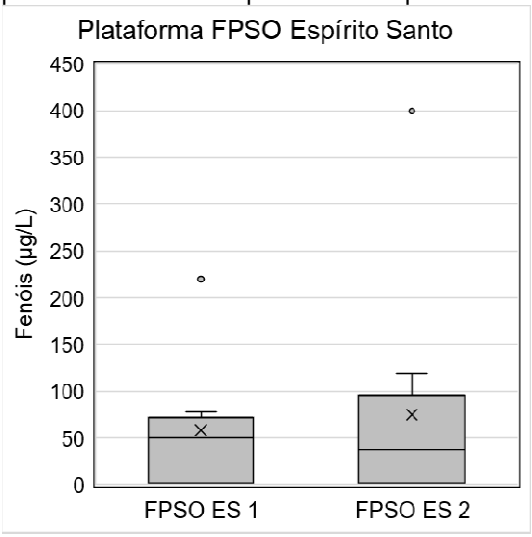
Figura 4.38 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Etilbenzeno: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016).

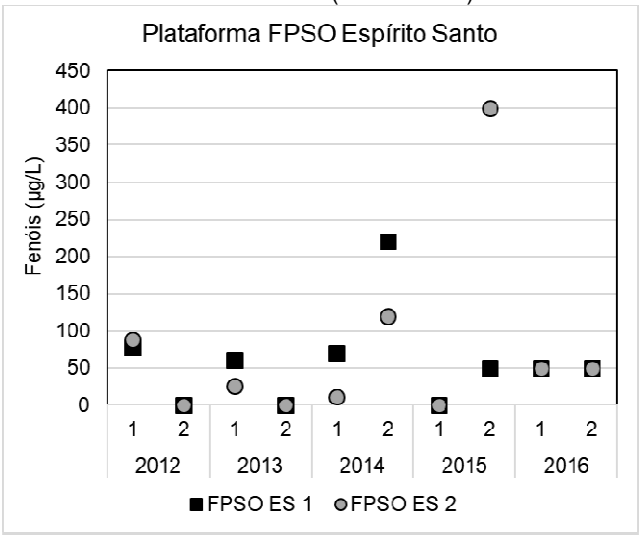




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Etilbenzeno (µg/L)	**FPSO ES 1**	**10**	0,001	0,50	3,03	22,18	69,18	4,830	1
	FPSO ES 2	**10**	0,01	0,50	8,94	37,93	76,77		

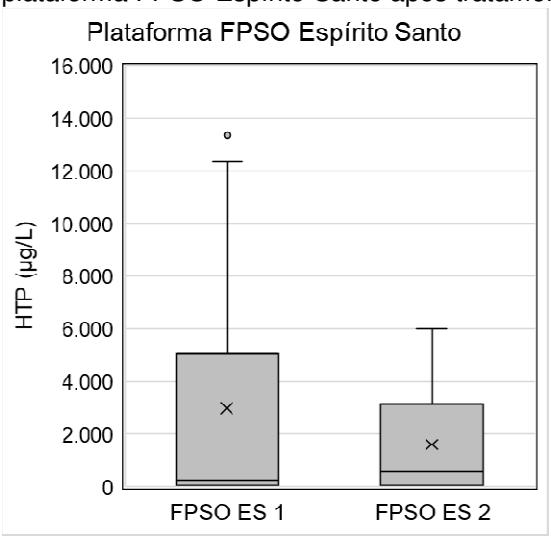
Figura 4.39 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Fenóis: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016).

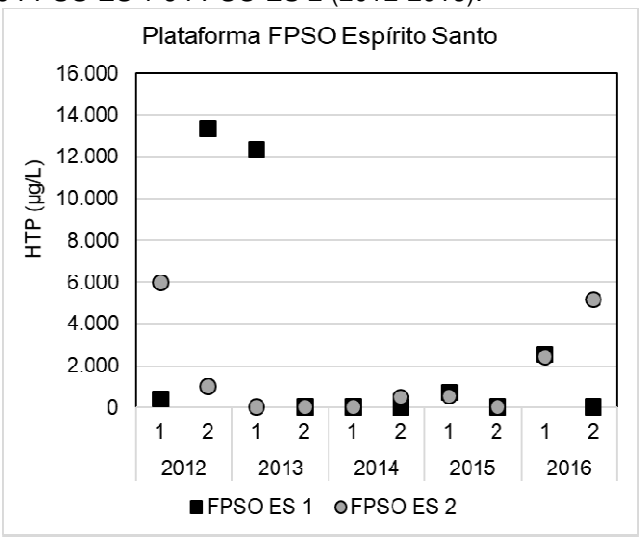




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Fenóis (µg/L)	**FPSO ES 1**	**10**	1,00	1,00	50,00	72,00	220,00	50	0,639
	FPSO ES 2	**10**	1,00	1,00	38,00	95,75	400,00		

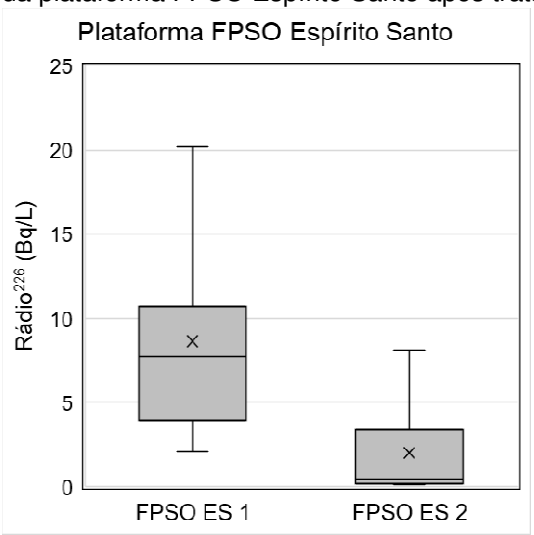
Figura 4.40 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de HTP: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016).

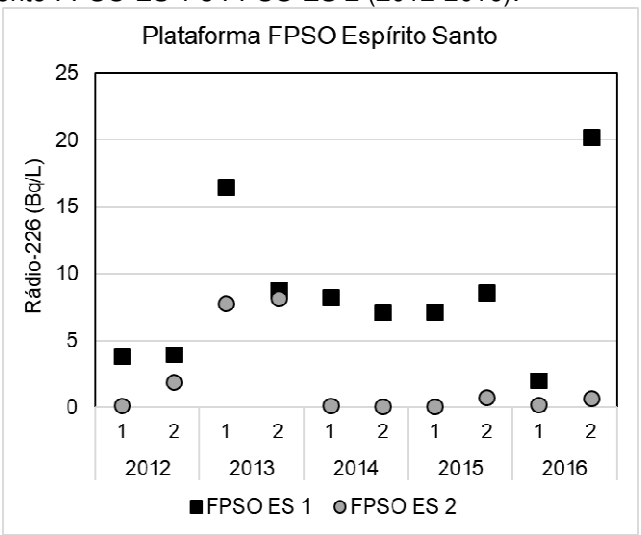




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
HTP	**FPSO ES 1**	10	60,00	60,00	250,00	5.037,75	13.350,80	485,8	0,371
(µg/L)	**FPSO ES 2**	10	60,00	60,00	559,00	3.147,75	6.000,00		

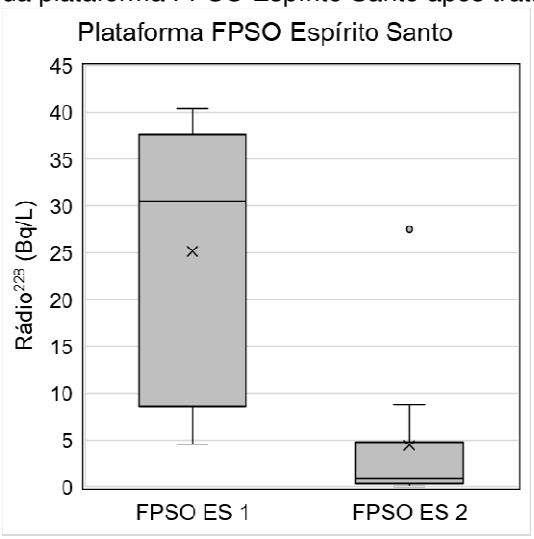
Figura 4.41 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Rádio-226: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016).

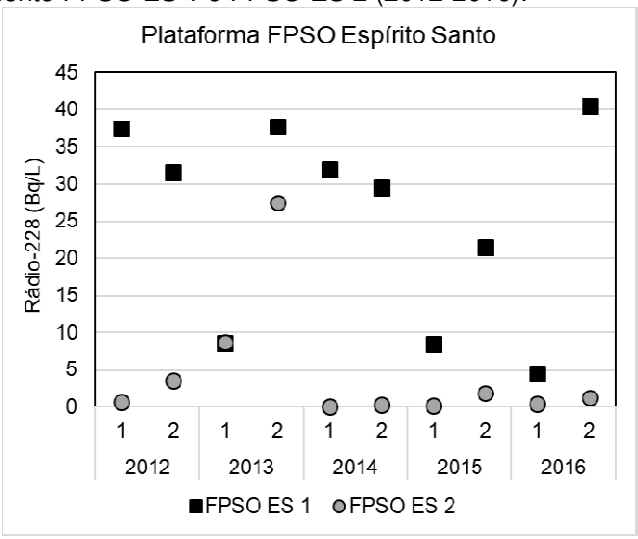




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Rádio-226	**FPSO ES 1**	10	2,06	3,93	7,72	10,68	20,20	3,9	**0,007**
(Bq/L)	**FPSO ES 2**	10	0,10	0,15	0,45	3,36	8,15		

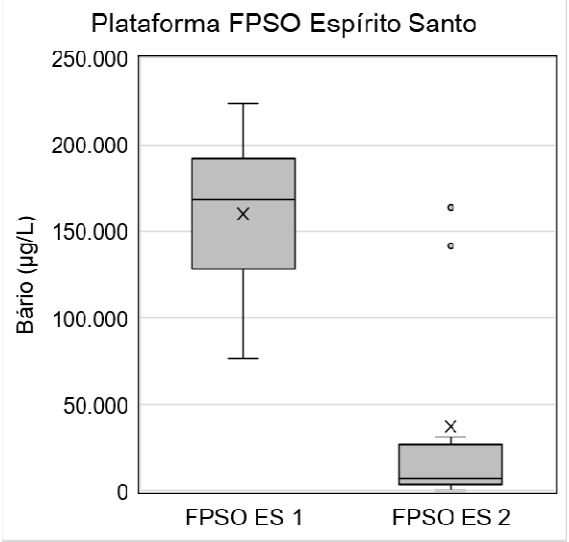
Figura 4.42 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Rádio-228: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016).

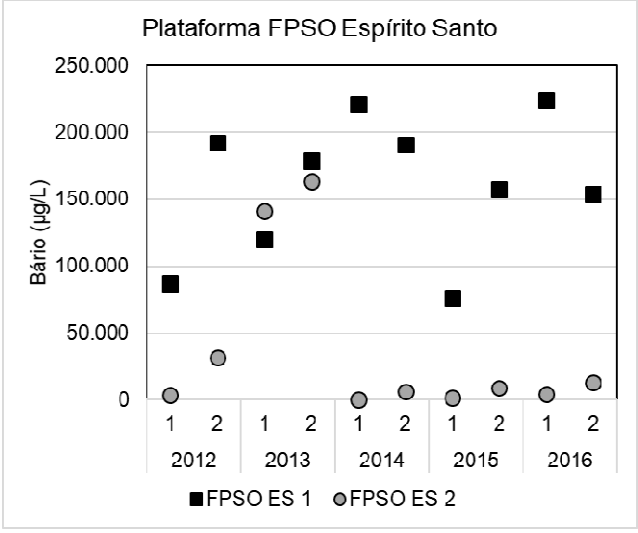




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Rádio-228	**FPSO ES 1**	10	4,48	8,53	30,55	37,55	40,40	8,52	**0,007**
(Bq/L)	**FPSO ES 2**	10	0,05	0,28	0,93	4,79	27,50		

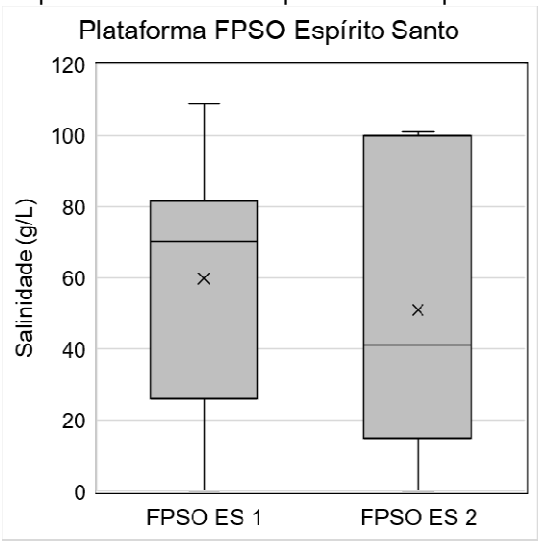
Figura 4.43 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Bário: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016).

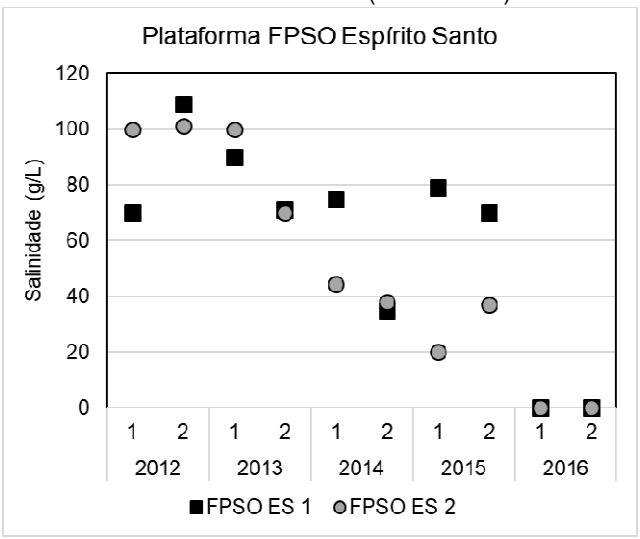




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Bário	**FPSO ES 1**	10	76.650	111.503	168.103	199.420	223.879	103.435	**0,007**
(µg/L)	**FPSO ES 2**	10	250	2.960	7.693	58.933	163.610		

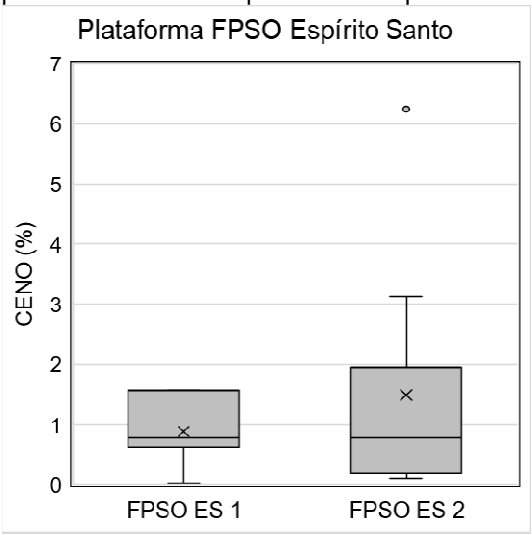
Figura 4.44 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Salinidade: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016).

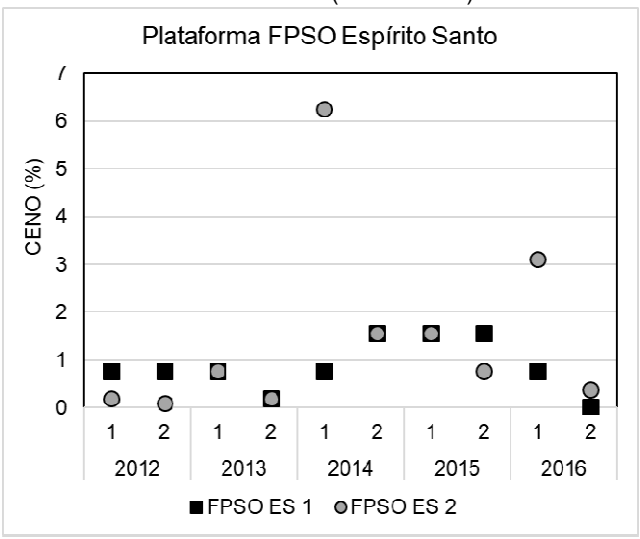




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Salinidade	**FPSO ES 1**	**10**	0,06	26,06	70,50	81,75	109,00	70	0,361
(g/L)	**FPSO ES 2**	**10**	0,03	15,01	41,13	100,00	101,00		

Figura 4.45 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de CENO: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016).





		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
CENO	**FPSO ES 1**	10	0,03	0,63	0,78	1,56	1,56	0,78	0,639
(%)	**FPSO ES 2**	10	0,10	0,20	0,78	1,95	6,25		

4.2.4 Plataforma FPSO Fluminense

A água de produção gerada na plataforma FPSO Fluminense foi tratada inicialmente pelo Sistema Principal de tratamento composto por hidrociclones e flotador. Caso o TOG estivesse acima do limite pré-estabelecido, a água de produção passava por tratamento adicional antes do descarte. Este tratamento adicional foi realizado por meio do recolhimento da água de produção em tanque e posterior passagem em filtros, entre 40 µm e 2 µm, sendo este denominado Sistema Piloto de Filtração. O sistema principal de tratamento da água de produção foi identificado como FPSO FLU 1, e o sistema adicional foi identificado como FPSO FLU 2.

No total, foram analisadas 19 amostras de água de produção, sendo 10 amostras referentes ao sistema composto por hidrociclone e flotador (FPSO FLU 1) e 9 amostras de água de produção tratada pelo Sistema Piloto de Filtração (FPSO FLU 2). Para a variável HPA (totais) foram analisadas apenas 6 amostras provenientes de FPSO FLU 1 e, 5 amostras provenientes de FPSO FLU 2, referentes aos anos de 2012, 2013 e 2014.

As Figuras de 4.46 a 4.60 apresentam as estatísticas descritivas não-paramétricas e os resultados do teste de comparação entre medianas de Mood para as 15 variáveis (14 variáveis químicas e 1 variável de ecotoxicidade), comparando a qualidade da água de produção que saiu do tratamento FPSO FLU 1 e que saiu do tratamento FPSO FLU 2 na plataforma FPSO Fluminense.

Os testes de mediana de Mood indicaram a existência de diferenças significativas, considerando p = 0,05, para fenóis, rádio-226, rádio 228, bário e CENO.

Os gráficos da Figura 4.54 sugerem que as concentrações de fenóis na água de produção que passou pelo sistema piloto de filtração possuíam menores concentrações que as observadas para o sistema FPSO Flu 1. O teste de Mood indicou haver diferenças significativas nas concentrações de fenóis na água de produção que foi tratada por cada um dos sistemas da FPSO Fluminense.

De forma geral, a análise gráfica para radioisótopos, Figuras 4.56 e 4.57, sugeriu que a água de produção tratada pelo sistema piloto de filtração possuia menores teores destes compostos. Tal suposição foi confirmada pelo teste de Mood que indicou haver diferenças significativas entre a água de produção descartada por

cada ponto de descarte do FPSO Fluminense em termos de concentração de rádio-226 e rádio-228.

A distribuição dos dados de concentração de bário sugeriu que menores concentrações destes parâmetros foram observadas na água de produção tratada pelo sistema FPSO FLU 2, Figura 4.59. O teste de mediana de Mood evidenciou que esta diferença observada pelos gráficos foi estatisticamente significativa.

Considerando que o sistema FPSO FLU 2 era composto por filtros e tanque, entende-se que os sólidos presentes na água de produção, além de poderem ser decantados em tanque, também poderiam ficar retidos nos filtros. Como o bário e os radioisótopos estão relacionados com a presença de sólidos no efluente, conforme anteriormente apresentado nos resultados da FPSO Espírito Santo, entende-se que estes tratamentos em tanque e filtros foram eficientes para a redução destes compostos.

Em termos de toxicidade da água de produção da FPSO Fluminense (Figura 4.60), cabe destacar que os valores de CENO observados na água de produção do sistema FPSO FLU 2, mediana igual a 9,38%, de forma geral foram superiores (indicando toxicidade mais baixa) não apenas com relação à FPSO FLU 1, mas também para as demais plataformas da Bacia de Campos (mediana de 0,78%), conforme apresentado no Capítulo 3 - “Análises Semestrais de Água de Produção”. O teste de Mood mostrou que estas diferenças de toxicidade, de acordo com cada sistema de tratamento, foram estatisticamente significativas. Este sistema de tratamento contendo filtros foi o único dentre os estudados a apresentar eficiência para a redução de toxicidade do efluente.

Embora as diferenças tenham sido estatisticamente significativas apenas para os parâmetros fenóis, rádio-226, rádio-228 e bário, observou-se que as concentrações dos contaminantes analisados na água de produção provenientes do sistema de tratamento que utilizou filtros foram aparentemente inferiores às do sistema FPSO FLU 1, à exceção de TOG e fenantreno. Desta forma, a toxidade inferior (estatisticamente significativa) causada pelo efluente descartado por FPSO FLU 2 indicou que os filtros poderiam ser responsáveis pela melhoria final da qualidade do efluente.

Entende-se assim, que o uso combinado de tanques e filtros no sistema tratamento adicional da água de produção da plataforma FPSO Fluminense pode promover melhoria significativa do efluente, ao reduzir as concentrações bário,

fenóis, rádio-226, rádio-228, e, mais importante, resultando na redução da toxicidade do efluente.

Figura 4.46 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de TOG: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016).

		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
TOG	**FPSO FLU 1**	**10**	2.500	4.375	8.400	17.400	34.000	7.000	0,245
(µg/L)	**FPSO FLU 2**	**9**	2.500	4.250	6.000	17.350	21.000		

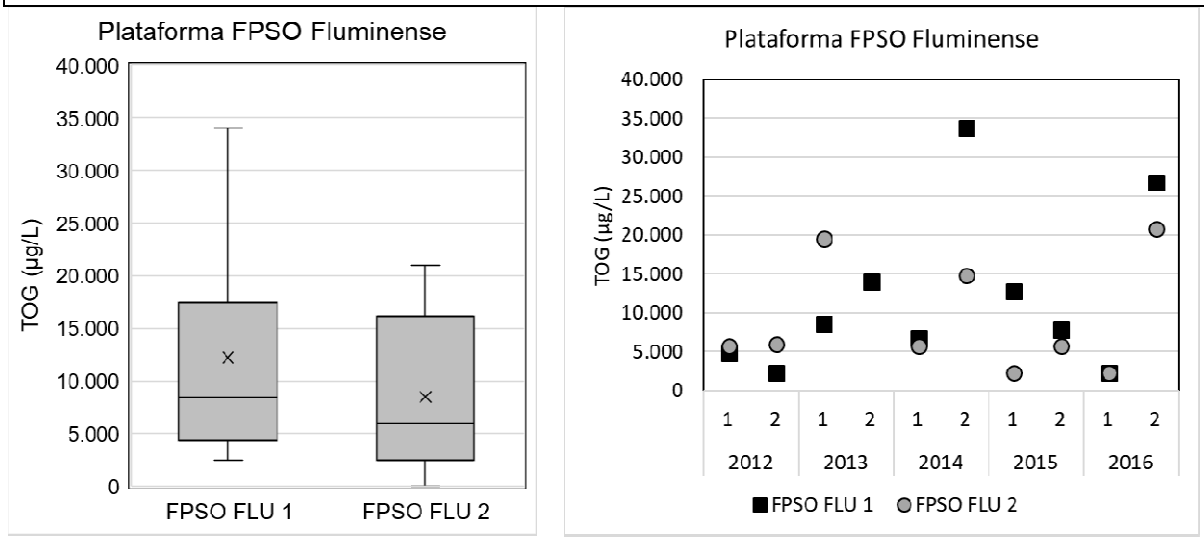
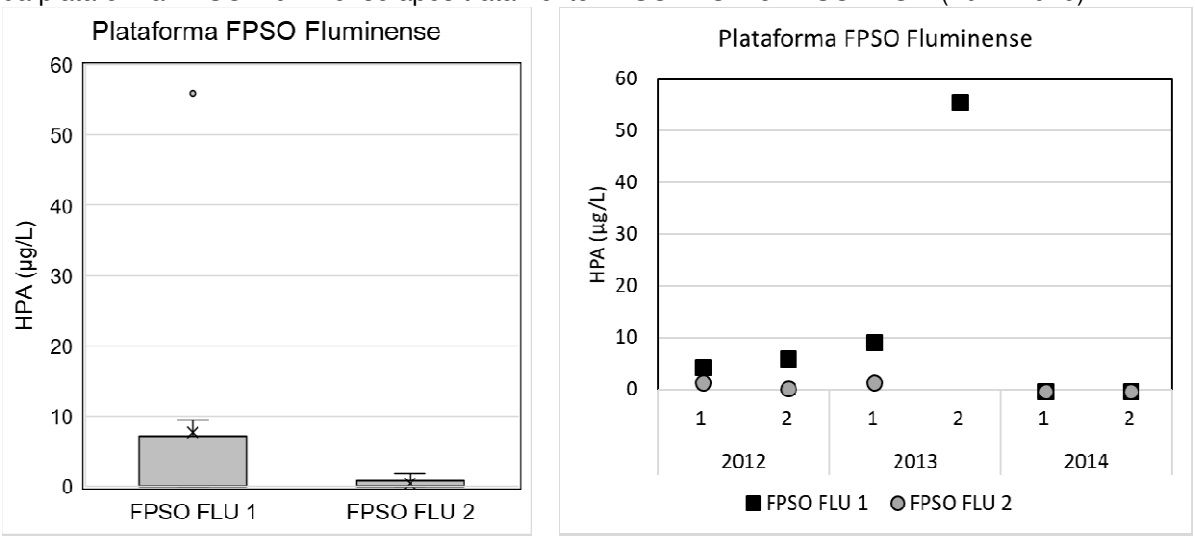
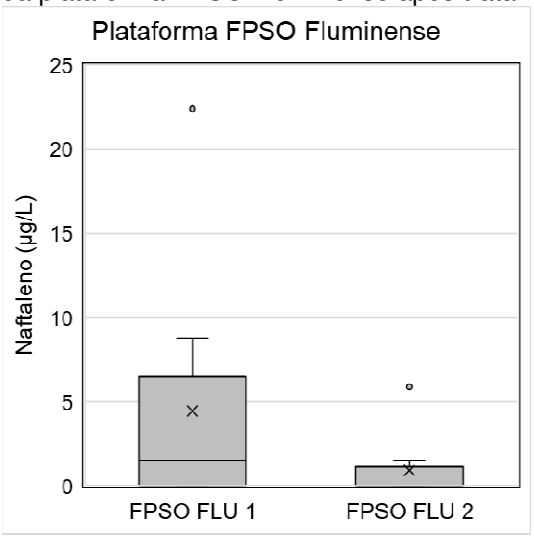


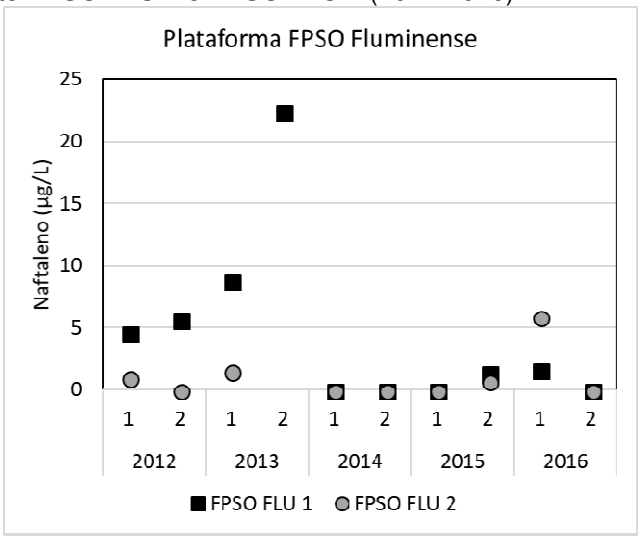
Figura 4.47 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de HPA (totais): Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016).



		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
HPA	**FPSO FLU 1**	**6**	0,009	0,009	5,59	21,08	55,90	1,73	0,122
(µg/L)	**FPSO FLU 2**	**5**	0,009	0,009	0,44	1,77	1,81		

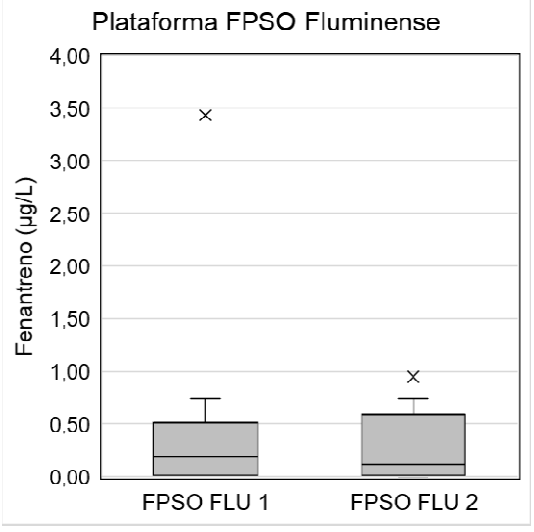
Figura 4.48 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Naftaleno: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016).

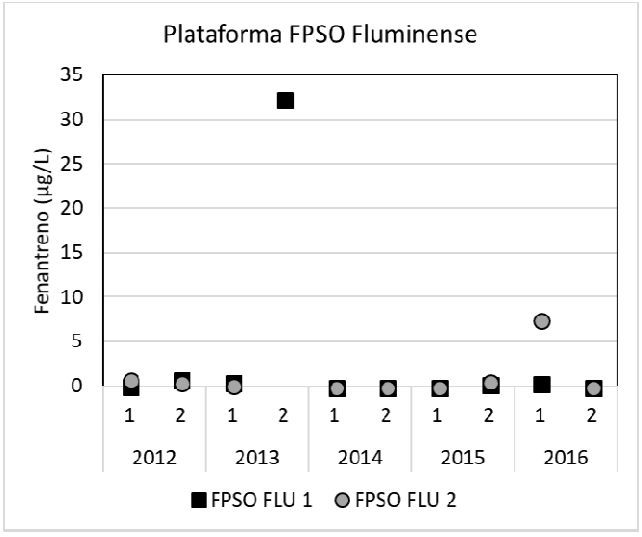




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Naftaleno	**FPSO FLU 1**	**10**	0,009	0,009	1,490	6,48	22,39	0,736	0,245
(µg/L)	**FPSO FLU 2**	**9**	0,009	0,009	0,009	1,25	5,88		

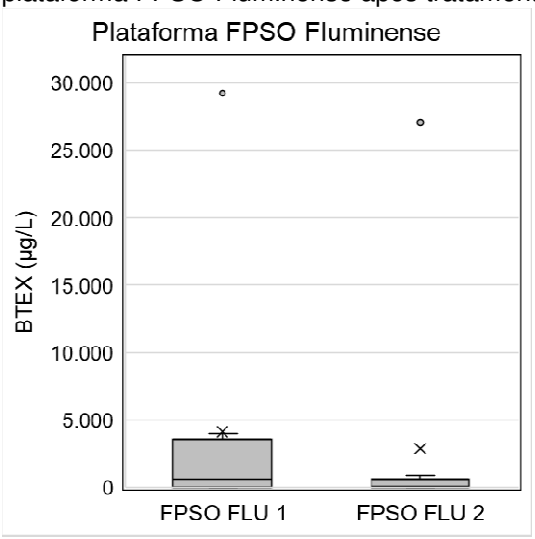
Figura 4.49 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Fenantreno: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016). (sem valores atípicos no Boxplot).

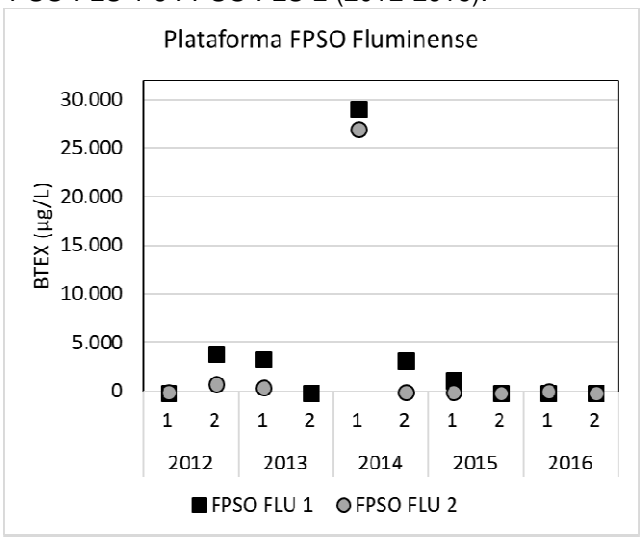




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Fenantreno	**FPSO FLU 1**	**10**	0,009	0,009	0,19	0,52	32,40	0,22	0,809
(µg/L)	**FPSO FLU 2**	**9**	0,009	0,009	0,22	0,64	7,50		

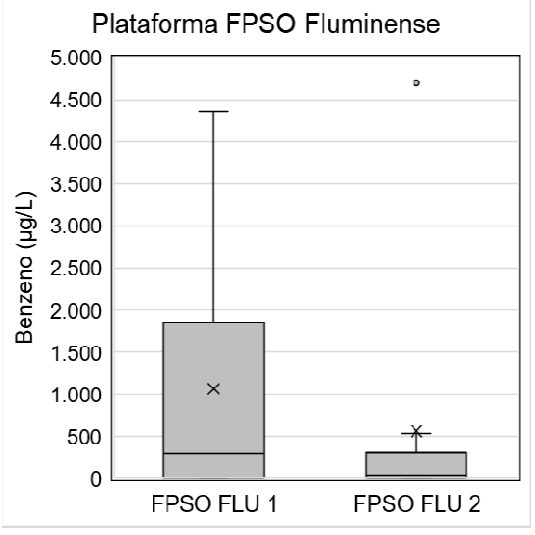
Figura 4.50 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de BTEX: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016).

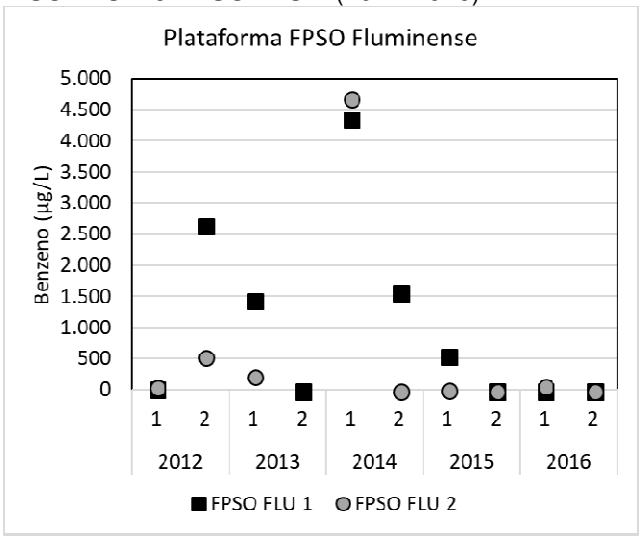




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
BTEX	**FPSO FLU 1**	**10**	2,5	2,5	622,78	1.845,76	29.227,74	65,845	0,809
(µg/L)	**FPSO FLU 2**	**9**	2,5	14,55	65,80	697,26	27.091,15		

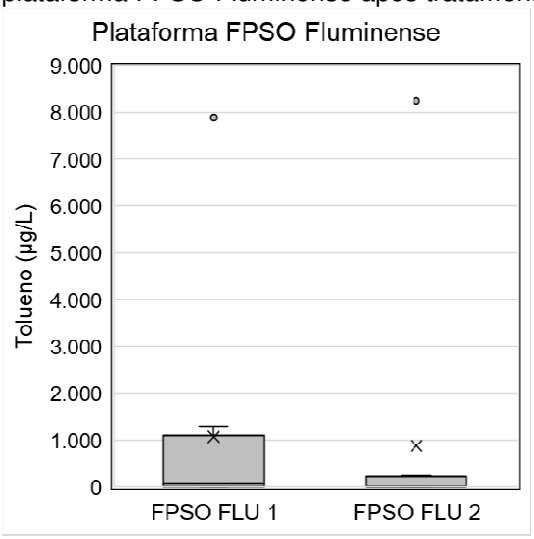
Figura 4.51 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Benzeno: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016).

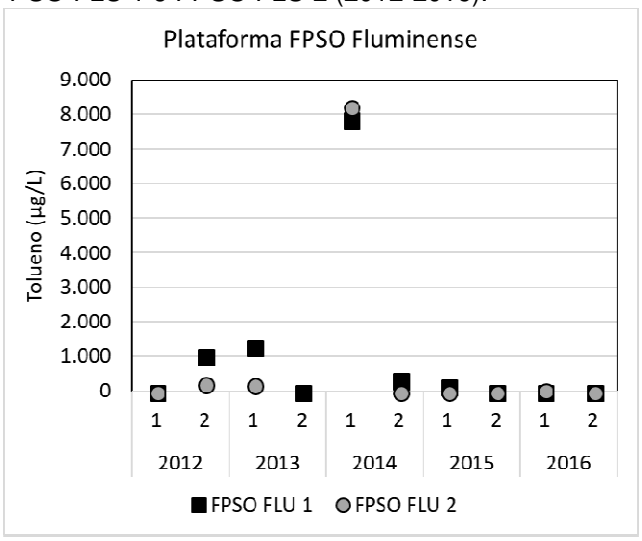




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Benzeno	**FPSO FLU 1**	**10**	0,5	0,5	292,55	1845,76	4358,75	58	0,809
(µg/L)	**FPSO FLU 2**	**9**	0,5	0,5	58,00	380,35	4693,74		

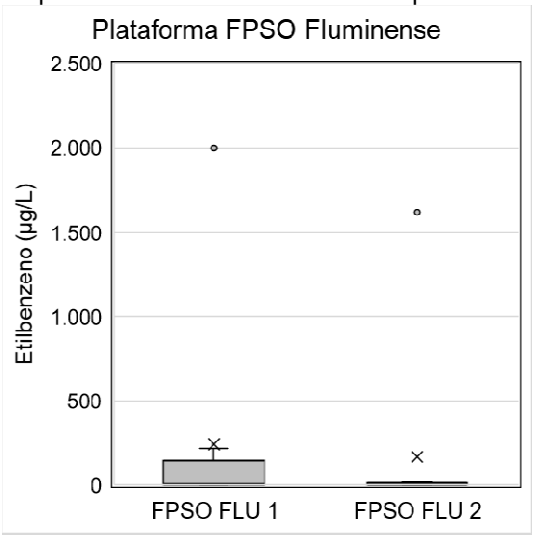
Figura 4.52 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Tolueno: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016).

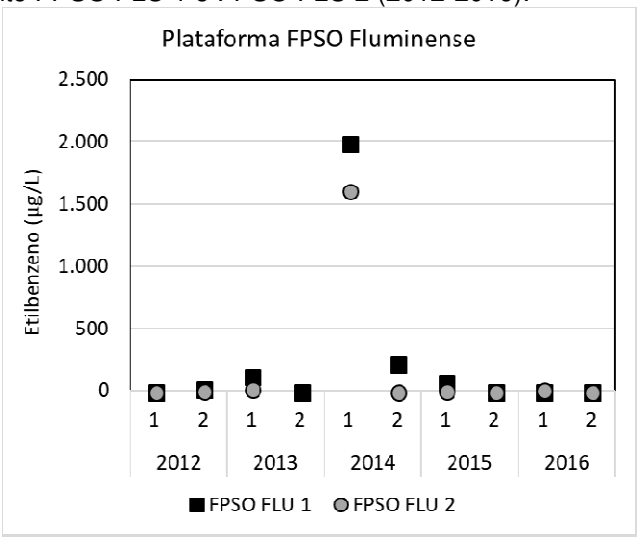




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Tolueno (µg/L)	**FPSO FLU 1**	**10**	0,01	0,5	71,13	1.103,50	7.892,35	2,09	0,809
	FPSO FLU 2	**9**	0,03	0,5	2,09	216,50	8.252,09		

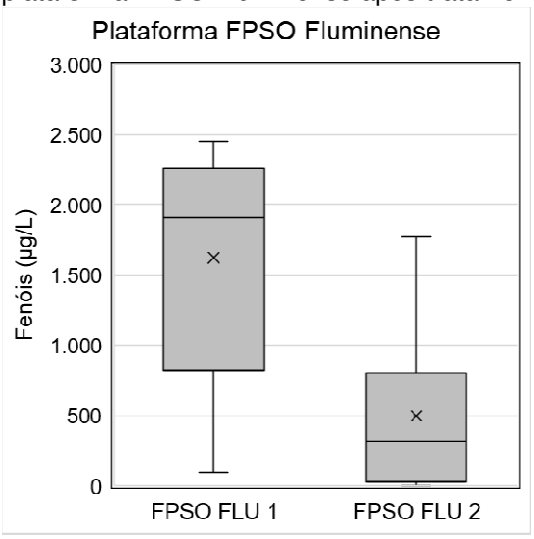
Figura 4.53 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Etilbenzeno: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016).

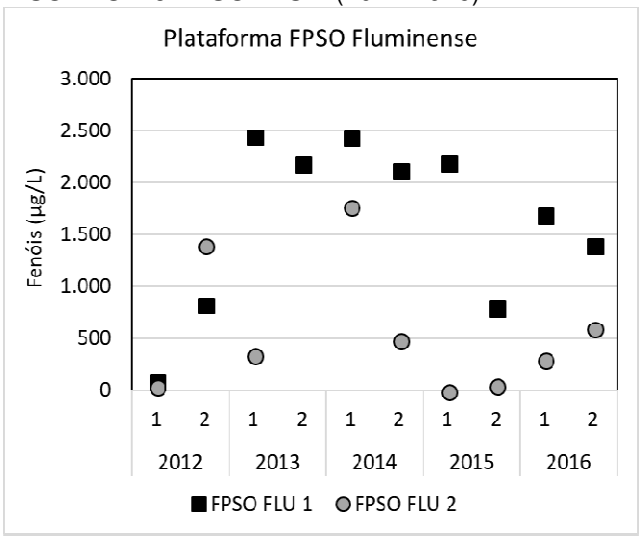




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Etilbenzeno (µg/L)	**FPSO FLU 1**	**10**	0,01	0,5	8,60	146,43	1.996,01	2,53	0,809
	FPSO FLU 2	**9**	0,03	0,5	2,53	14,85	1.616,05		

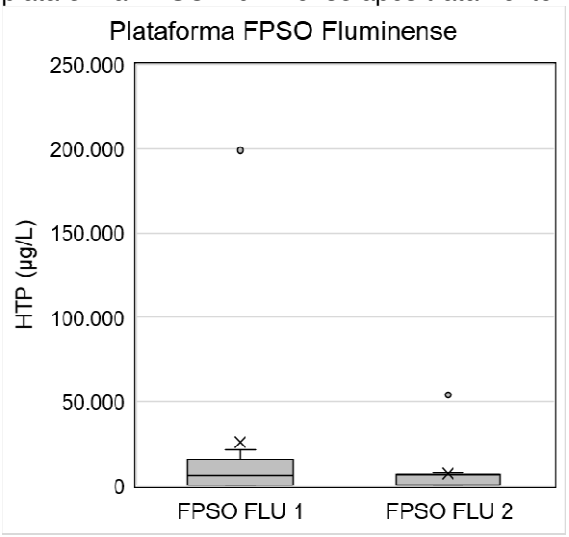
Figura 4.54 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Fenóis: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016).

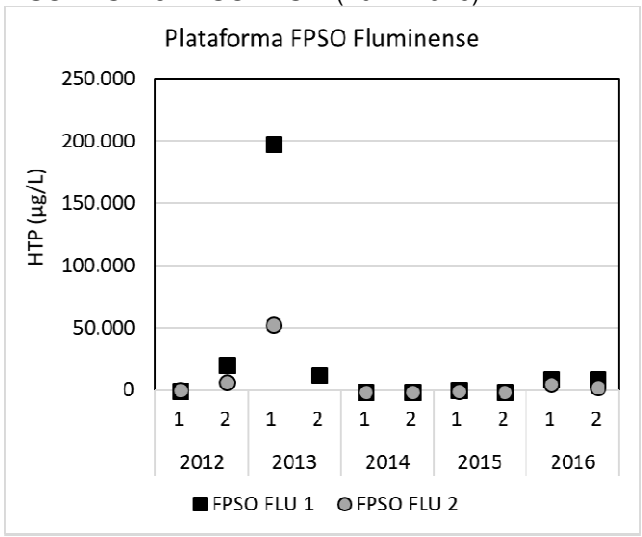




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Fenóis	**FPSO FLU 1**	**10**	94,00	824,75	1.915,00	2.261,50	2.452,00	833	**0,037**
(µg/L)	**FPSO FLU 2**	**9**	1,00	43,50	344,00	1.003,00	1.773,00		

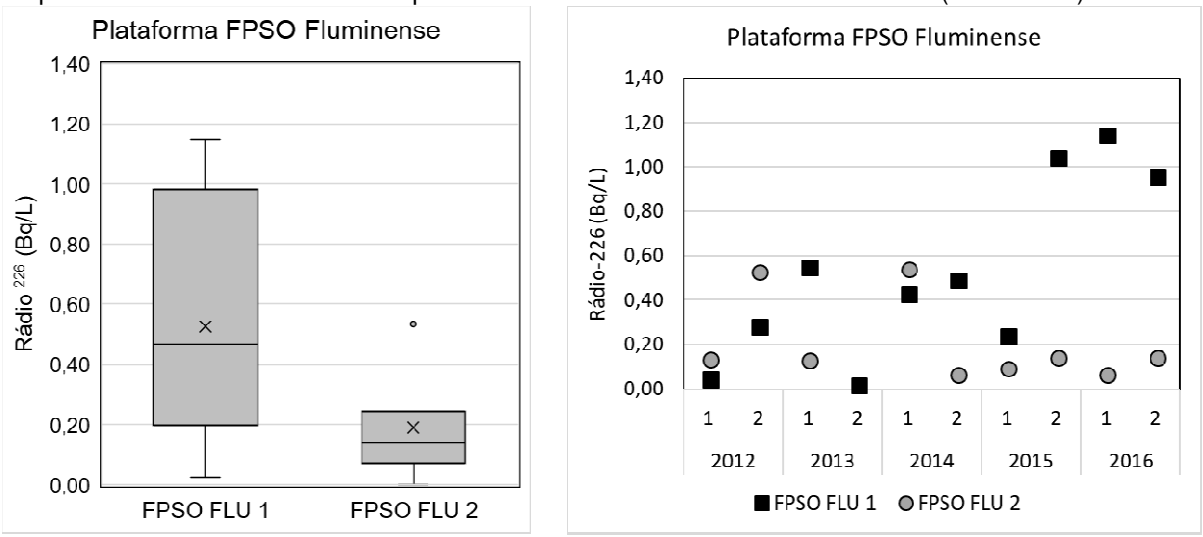
Figura 4.55 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de HTP: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016).





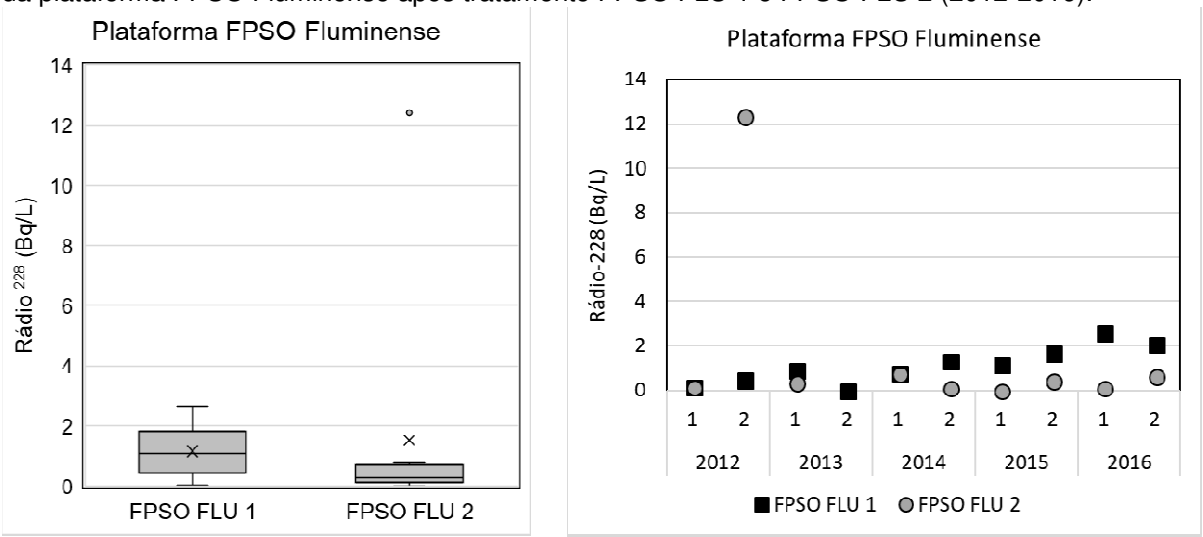
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
HTP	**FPSO FLU 1**	10	60,00	60,00	5.862,25	15.663,95	199.043,0	1573,5	0,809
(µg/L)	**FPSO FLU 2**	9	60,00	60,00	1.100,00	6.992,70	53.818,0		

Figura 4.56 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Rádio-226: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016).



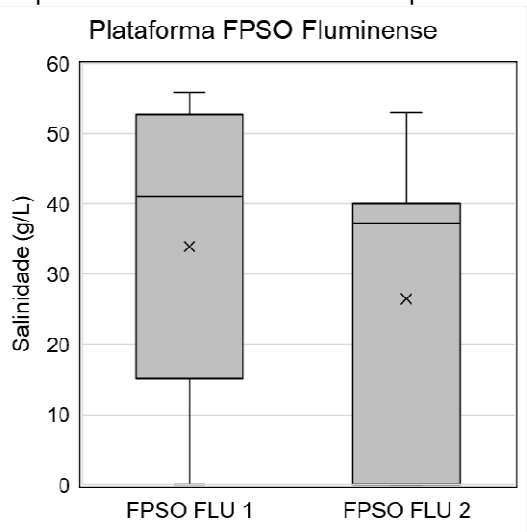
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Rádio-226	**FPSO FLU 1**	**10**	0,03	0,20	0,47	0,98	1,15	0,246	**0,037**
(Bq/L)	**FPSO FLU 2**	**9**	0,07	0,09	0,14	0,34	0,55		

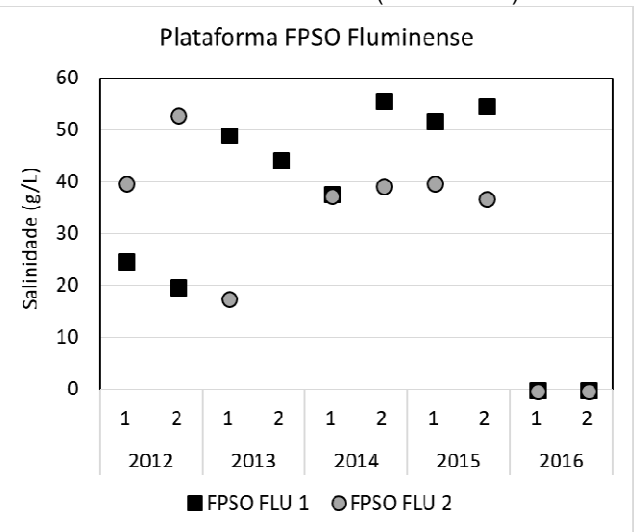
Figura 4.57 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Rádio-228: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016).



		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Rádio-228	**FPSO FLU 1**	**10**	0,05	0,44	1,07	1,82	2,65	0,685	**0,037**
(Bq/L)	**FPSO FLU 2**	**9**	0,05	0,15	0,39	0,74	12,40		

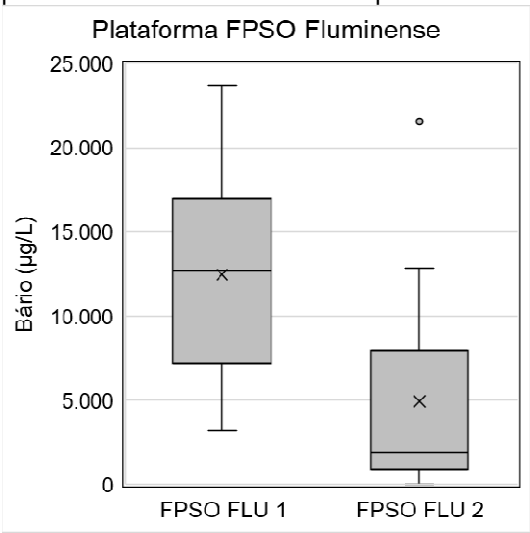
Figura 4.58 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Salinidade: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016).

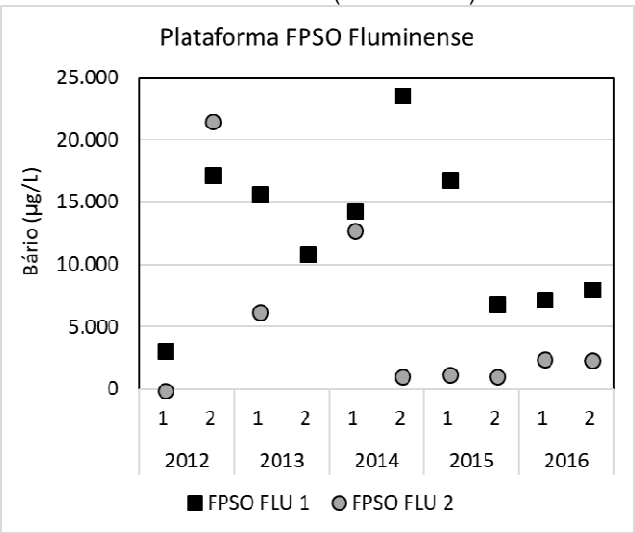




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Salinidade	**FPSO FLU 1**	**10**	0,05	15,02	41,12	52,75	55,85	37,85	0,809
(g/L)	**FPSO FLU 2**	**9**	0,04	8,92	37,58	40,00	53,00		

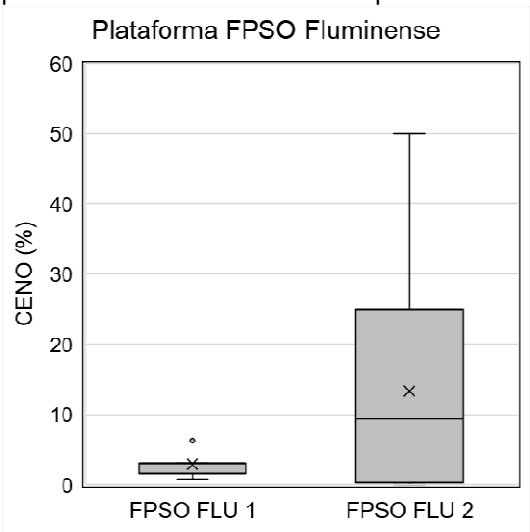
Figura 4.59 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Bário: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016).

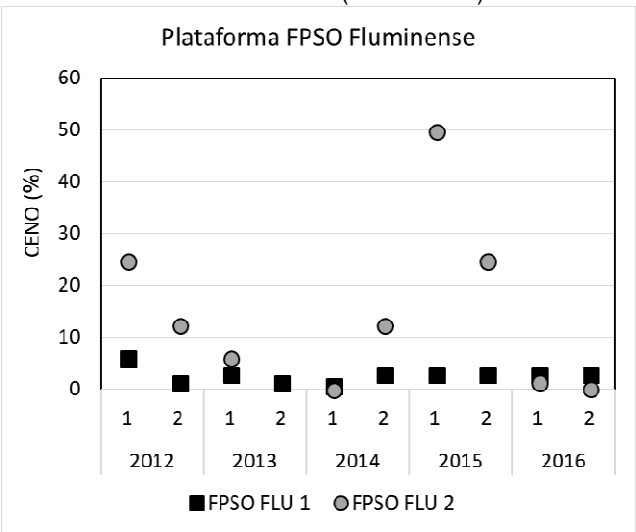




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Bário	**FPSO FLU 1**	**10**	3.200	7.208,53	12.723,50	17.020,00	23.670,0	7.289,5	**0,037**
(µg/L)	**FPSO FLU 2**	**9**	0,25	1.120,25	2.458,02	9.576,45	21.590,0		

Figura 4.60 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de CENO: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016).





		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
CENO (%)	**FPSO FLU 1**	**10**	0,78	1,56	3,12	3,12	6,25	3,12	**0,011**
	FPSO FLU 2	**9**	0,20	0,98	12,50	25,00	50,00		

A Tabela 4.2 apresenta um resumo das análises estatísticas indicando diferenças significativas e não-significativas.

Tabela 4.2 - Resumo das diferenças estatisticamente significativas e não-significativas entre água de produção derivada de diferentes tratamentos em 4 plataformas (2012-2016).

Plataforma	Sistema de tratamento 1	Sistema de tratamento 2	Parâmetro (valor-p)
P-31	Hidrociclone + Degaseificador	Hidrociclone + Degaseificador +Tanque	TOG (0,371); HPA (0,637); naftaleno (0,371); fenantreno (0,371); BTEX (0,371); benzeno (0,371); tolueno (0,371); etilbenzeno (0,074); HTP (1,0); fenóis (1,0); radio-226 (1,0); rádio-228 (1,0); salinidade (0,371); bário (0,074); CENO (0,371)
P-57	Hidrociclone + Flotador	Hidrociclone + Flotador +Tanque	TOG (1,0); HPA (0,809); naftaleno (0,074); fenantreno (0,074); BTEX (1,0); benzeno (0,371); tolueno (1,0); etilbenzeno (1,0); HTP (0,371); fenóis (0,074); rádio-226 (1,0); **rádio-228 (0,007); salinidade (0,00);** bário (1,0); CENO (1,0)
FPSO Espírito Santo	Hidrociclone + Flotador	Hidrociclone + Flotador +Tanque	TOG (**0,007**); HPA (0,558); naftaleno (0,653); fenantreno (1,0); BTEX (1,0); BTEX (1,0); benzeno (1,0); tolueno (1,0); etilbenzeno (1,0); HTP (0,371); fenóis (0,639); **rádio-226 (0,007); rádio-228 (0,007);** salinidade (0,361**); bário (0,007);** CENO (0,639)
FPSO Fluminense	Hidrociclone + Flotador	Hidrociclone + Flotador +Tanque + Filtros	TOG (0,245); HPA (0,122); naftaleno (0,245); BTEX (0,809); fenantreno (0,809); benzeno (0,809); tolueno (0,809); etilbenzeno (0,809); HTP (0,809); **fenóis (0,037); rádio-226 (0,037); rádio-228 (0,037)**; salinidade (0,809); **bário (0,037); CENO (0,011)**

Em **negrito,** valores de $p < 0,05$ (diferenças significativas).

4.3 Conclusões

Mesmo sem acesso à qualidade da água de produção bruta (antes do tratamento), o estudo comparativo entre a qualidade da água de produção proveniente de sistemas de tratamento diferentes em uma mesma plataforma mostrou que o uso de tanques nas três plataformas estudadas (P-31, P-57 e FPSO Espírito Santo) para separação gravitacional adicional entre óleo e água com vistas à redução de TOG, atendeu aos objetivos pretendidos, conforme Resolução CONAMA 393/2007, apesar desta redução não ter sido considerada estatisticamente significativa.

O tratamento adicional da água de produção em tanques foi considerado eficiente, em termos estatísticos e práticos, para a redução de bário e/ou rádio-226, rádio-228, salinidade, conforme o observado para as plataformas P-57 e FPSO Espírito Santo. Estas reduções podem ocorrer devido a decantações de sólidos presentes na água de produção. Cabe destacar que nos tratamentos em tanques, tanto o tempo de residência quanto o ponto de coleta e descarte da água de produção podem determinar o nível de redução dos contaminantes observado. Assim, entende-se que o tratamento adicional por tanques nos sistemas de tratamento de água de produção pode ser eficiente não apenas para o enquadramento do TOG, mas também para redução de bário, radioisótopos e salinidade. Apesar destas reduções, o uso de tanque não foi considerado eficiente para reduzir a toxicidade da água de produção.

O sistema de filtração e tanque na plataforma FPSO Fluminense indicou potencial de redução de compostos presentes na água de produção. Neste sentido, o sistema de filtração foi eficiente em termos de redução significativa das concentrações de fenóis, bário, rádio-226, rádio-228, além da redução da toxicidade do efluente expressa em CENO. Apesar de não serem consideradas estatisticamente significativas, também foram observadas reduções nas concentrações em outros compostos. Destaque deve ser dado a CENO da água de produção proveniente de tratamento que inclui filtração, que foram as menores observadas, tanto em comparação às outras amostras de água de produção da mesma plataforma, quanto em comparação à água de produção proveniente de outras plataformas da Bacia de Campos, conforme os resultados apresentados no “Capítulo 3 - Análises Semestrais de Água de Produção”.

Conclui-se assim, que os sistemas de tratamento da água de produção que incluíam filtros foram os que se mostraram eficientes, não apenas na redução significativa de alguns compostos, mas principalmente na redução da toxicidade do efluente, e, desta forma são indicados após o tratamento convencional, que utiliza equipamentos consagrados como hidrociclones, flotadores e desgaseificadores.

5 CORRELAÇÕES ENTRE VARIÁVEIS QUÍMICAS E TOXICIDADE DA ÁGUA DE PRODUÇÃO: REGRESSÃO SIMPLES E MÚLTIPLA

Objetivo

Construir modelo que descreva as relações entre as variáveis químicas (variáveis explicativas) e a ecotoxicidade da água de produção por meio da variável Concentração de Efeito Não-Observdo-CENO (variável resposta) com dados das plataformas de petróleo e gás natural da Bacia de Campos.

Objetivos Específicos do Capítulo

1. Investigar a existência de correlação entre cada variável química e a ecotoxicidade (CENO) da água de produção antes do lançamento;
2. Identificar as principais variáveis químicas que interferem na toxicidade da água de produção descartada na Bacia de Campos com base nos dados de monitoramento do período de 2012 a 2016.

5.1 Abordagem Metodológica

As análises estatísticas dos dados foram realizadas utilizando o programa Minitab® na versão 18.

5.1.1 Regressão simples

Para avaliar as possíveis correlações existentes entre as variáveis químicas e ecotoxicidade da água de produção, inicialmente foi realizada análise de regressão simples entre cada variável química parte integrante do monitoramento da água de produção e os resultados dos ensaios de ecotoxicidade expressos por meio do CENO. As variáveis consideradas foram aquelas elencadas na Resolução CONAMA 393/2007 (CONAMA, 2007).

As análises de regressão simples entre cada uma das variáveis químicas monitoradas na água de produção e CENO foram conduzidas utilizando a função correspondente no software Minitab® versão 18.

Para a análise de regressão simples, primeiramente foram confeccionados gráficos de dispersão, com linha de ajuste de dispersão, entre CENO e cada uma das variáveis da água de produção. Destes gráficos foram extraídas informações sobre o melhor ajuste entre os dados, se em modelo linear ou quadrático. Após a indicação do tipo de modelo, foram realizadas análises de regressão simples para cada par "x,y" investigado, sendo "x" a variável preditora e "y" o CENO, variável resposta. O nível de significância usado foi de α = 0,1.

Embora a variável CENO refira-se à concentração a partir da qual, efeitos tóxicos não são verificados para o bioindicador utilizado nos ensaios, ela foi usada para indicar o nível de toxicidade da água de produção, devido à forte correlação com a Concentração de Efeito Observado (CEO) e por representar a concentração somente a partir da qual nenhum efeito tóxico existe para o bioindicador utilizado.

É importante ressaltar que em alguns laudos de ensaios de ecotoxicidade verificou-se que as amostragens da água de produção destinadas às análises de ecotoxicidade ocorreram em dias distintos da coleta das amostras para as demais análises da água de produção. Este fato pode distorcer as análises de correlação, portanto os resultados destas amostras não foram considerados nas análises estatísticas.

Foi verificado também, que devido à alta salinidade da água de produção, para alguns ensaios de ecotoxicidade os laboratórios optaram por corrigir a salinidade artificialmente. Entende-se que as alterações de salinidade podem também alterar as características do efluente, portanto, consequentemente, poderiam alterar as correlações com a toxicidade. Desta forma, os resultados destas amostras tampouco foram considerados nas análises estatísticas.

5.1.2 Regressão múltipla

O método de regressão múltipla utilizado foi o *stepwise*. Neste método as variáveis químicas com menos de 20% das concentrações abaixo do LQ foram adicionadas ao modelo de regressão como prováveis preditoras para o modelo de regressão de CENO, variável resposta. Este método foi escolhido por possibilitar a análise de grande número de variáveis simultaneamente. Neste modelo os termos foram inseridos e removidos com base em α = 0,10. Assim só foram incluídas no modelo de regressão múltipla somente variáveis cujo valor-p foi menor ou igual a α.

Tendo em vista que a regressão múltipla pelo método stepwise pode excluir do modelo variáveis preditoras que são correlacionadas entre si, mesmo estas variáveis preditoras sendo importantes para a variável resposta, a interpretação sobre o resultados da análise de regressão múltipla foi feita considerando também os resultados das análises de regressão simples, aliados aos potenciais de toxicidade das variáveis consideradas.

5.2 Resultados e Discussão

5.2.1 Análises de Regressão Simples

Os resultados das análises de regressão simples entre CENO e os parâmetros individuais da água de produção são apresentados na Tabela 5.1. O modelo utilizado para cada parâmetro foi aquele de melhor ajuste observado nos gráficos de dispersão.

Dentre as variáveis químicas ou parâmetros monitorados da água de produção, verificou-se que as seguintes apresentaram correlação estatisticamente significativa com CENO:

- Cádmio, cromo, chumbo (metais tóxicos, com percentual muito alto de valores abaixo do limite de quantificação-LQ)
- Naftaleno, fenantreno, fluoreno (únicos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos-HPA com menos de 20% dos valores abaixo do limite de quantificação-LQ);
- Benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m,p-xileno (hidrocarbonetos monoaromáticos-BTEX, todos com menos de 20% dos valores abaixo do LQ);
- COT (carbono orgânico total, com poucas amostras abaixo do LQ);
- nitrogênio amoniacal (quantificado em praticamente todas as amostras);
- Rádio_226 (quantificado em todas as amostras)
- Salinidade.

Mesmo com estes resultados, os valores de R^2 verificados (entre 0,86 e 2,85%) indicam que isoladamente cada um dos parâmetros explicam um percentual muito baixo da variação da ecotoxicidade da água de produção expressa através de

CENO, e portando explicam pouco das varições das concentrações de não-toxicidade da água de produção.

Tabela 5.1 - Resumo dos resultados das análises de regressão para CENO e demais compostos da água de produção.

Variável	Modelo de regressão	Valor-p	R^2 (%)	% de amostras abaixo do LQ
Arsênio	Linear	0,923	0,00	90
Bário	Linear	0,39	0,15	6
Cádmio	Quadrático	**0,04**	**1,22**	95
Cromo	Quadrático	**0,003**	**1,67**	83
Cobre	Linear	0,397	0,14	87
Ferro	Linear	0,670	0,03	21
Mercúrio	Linear	0,724	0,02	77
Manganês	Linear	0,839	0,01	41
Níquel	Linear	0,628	0,04	92
Chumbo	Quadrático	**0,002**	**2,33**	90
Vanádio	Linear	0,800	0,01	88
Zinco	Linear	0,964	0,00	67
Naftaleno	**Linear**	**0,032**	**0,86**	7
Acenafteno	Linear	0,326	0,18	48
Acenaftileno	Linear	0,892	0,00	68
Antraceno	Linear	0,436	0,11	79
Fenantreno	**Quadrático**	**0,003**	**2,15**	11
Fluoreno	**Quadrático**	**0,018**	**1,52**	21
Fluoranteno	Linear	0,717	0,02	63
Pireno	Linear	0,343	0,17	47
Benzo(a)antraceno	Linear	0,711	0,03	57
Benzo(a)pireno	Linear	0,552	0,07	78
Benzo(b)fluoranteno	Linear	0,766	0,02	92
Benzo(k)fluoranteno	Linear	0,717	0,02	93
Crinseno	Linear	0,432	0,12	48
Benzo(ghi)perileno	Linear	0,765	0,02	98
Dibenzo(a,h)antraceno	Linear	0,870	0,01	99
Indeno(1,2,3-cd)pireno	Linear	0,882	0,00	99
Benzeno	**Quadrático**	**0,029**	**1,33**	6
Tolueno	**Quadrático**	**0,005**	**1,98**	7
Etilbenzeno	**Quadrático**	**0,004**	**2,10**	19
o-Xileno	**Linear**	**0,061**	**0,66**	15
m,p-Xileno	**Quadrático**	**0,009**	**1,76**	16
Fenóis	Linear	0,609	0,005	9
HTP	Linear	0,608	0,05	9
TOG	Linear	0,825	0,01	45
COT	**Linear**	**0,004**	**1,56**	7
N amoniacal	**Linear**	**<0,001**	**2,85**	3
Rádio-226	**Linear**	**0,023**	**0,98**	7
Rádio-228	Linear	0,326	0,18	13
Salinidade	**Linear**	**0,001**	**1,94**	0

Assim, pode-se inferir que interações existentes entre as variáveis monitoradas e a existência de outros fatores não considerados podem ser predominantes para explicar a toxicidade observada da água de produção da Bacia de Campos.

Metais: Cádmio, cromo e chumbo apareceram como os elementos inorgânicos de correlação significativa com CENO. Estes fazem parte do grupo de metais pesados que podem ser tóxicos, e que apresentam potencial de causarem impactos ambientais, incluindo a bioacumulação em organismos aquáticos (BAIRD, CANN, 2011; CETESB, 2017; WALKER et al.,2006). As concentrações indicadas como limites para a manutenção da qualidade da vida marinha CCME (1999) são 0,12 µg/L para cádmio, 1,5 µg/L para cromo hexavalente e 56 µg/L para cromo trivalente. Pela Resolução COANAMA 357/2005 (2005), as concentrações limites para enquadramento do meio em águas salinas-Classe 1 é de 5 µg/L para cádmio, 50 µg/L para cromo total e 10 µg/L para chumbo.

Cabe destacar que para cádmio, cromo e chumbo mais de 80% das amostras apresentaram valores abaixo dos limites de quantificação ou de detecção dos métodos, indicando que os valores utilizados em substituição a essas informações (metade do LQ e metade do LD respectivamente), podem ter exercido forte influência nos resultados das análises de regressão simples com CENO. Além disto, para as três variáveis foram observados valores de LD e LQ dos métodos aplicados por alguns laboratórios, acima dos valores limites estabelecidos na Resolução CONAMA 357/2005 (2005). Assim, apesar destes metais possuírem potencial tóxico a organismos marinhos, os resultados das análises de correlação foram afetados pelo alto percentual de amostras que teve o LD e LQ substituído por valores fixos, dificultando a interpretação.

Ao contrário das variáveis cádmio, cobre e chumbo, para todas as demais que apresentaram correlação significativa com CENO, no mínimo 80% das amostras apresentavam valores acima do LQ.

HPAs: Naftaleno, fenantreno, e fluoreno apresentaram correlação significativa com o CENO. O único HPA com limite máximo para manutenção da vida marinha

estabelecida pela CCME (1999) é o naftaleno (1,4 µg/L). Conforme mencionado no Capítulo 2, o naftaleno foi o HPA de maior concentração na água de produção tratada, com mediana de 15,5 µg/L (n=544) sendo que 83% das amostras apresentaram concentrações de Naftaleno acima desse limite de 1,4 µg/L.

BTEX: As análises de regressão simples indicaram que todos os compostos BTEX apresentam correlação significativa com CENO. Estudos de ecotoxicidade com organismos marinhos mostraram que os BTEX podem alterar o ciclo de vida destes organismos, aumentar o aparecimento de tumores e interferir no crescimento e na reprodução (CCME, 1999; LEUSCH, BARTKOW, 2010). O Guia Canadense de Qualidade de Água (CCME, 1999) indica que a concentração máxima para proteção da vida marinha de Benzeno é de 110 µg/L e de Tolueno é de 250 µg/L. Tal Guia não apresenta concentrações limites para xilenos (CCME, 1999). No Brasil o padrão de qualidade de águas salinas-Classe 1 estabelece valores máximos de 700 µg/L para benzeno. Para tolueno a concentração limite é a mesma da adotada pelo Canadá, ou seja, 250 µg/L (CONAMA, 2005). Na água de produção da Bacia de Campos 41% das amostras (n=543) e 68% das amostras (n=541) apresentavam concentrações de benzeno e tolueno respectivamente acima dos limites de enquadramento da Resolução CONAMA 357/2005 (CONAMA, 2005). Na água de produção da Bacia de Campos 41% das amostras (n=543) e 68% das amostras (n=541) apresentavam concentrações de benzeno e tolueno respectivamente acima dos limites de enquadramento de águas salinas- Classe 1 da Resolução CONAMA 357/2005 (CONAMA, 2005).

Ra-226 e Ra-228: O Ra-226 foi o radioisótopo que apresentou correlação significativa com CENO. Landa (2007) indica que o rádio apresenta um único estado de oxidação e que este estado é semelhante ao do bário. Desta forma, os radioisótopos presentes nos reservatórios de petróleo podem ser precipitados sob a forma de carbonatos, cloretos, sulfatos e óxidos. A solubilidade e a precipitação do bário e dos radioisótopos estão relacionadas à salinidade da água de produção e podem ser alteradas pelo uso de inibidores de incrustação aplicados nos equipamentos dos sistemas de produção do petróleo (HOSSEINI et al, 2012).

Em seu decaimento, o Ra-226 emite partículas alfa, que são partículas com grande potencial de dano para organismos vivos, notadamente por poderem causar

câncer e mutações, devido a alterações de DNA ou enzimas associadas (BAIRD, CANN, 2011). A revisão apresentada por Hosseini et al. (2012) indica que ainda existem lacunas no entendimento de como os radioisótopos presentes na água de produção podem impactar os organismos e o ambiente marinho. Os autores destacam que existe potencial para gerar impactos ambientais, principalmente devido à bioacumulação dos radioisótopos ao longo da cadeia trófica. A legislação ambiental brasileira não estabeleceu até o presente, limites de concentração de radioisótopos para fins de enquadramento de corpos d'água e lançamentos da água de produção (CONAMA, 2005 , 2007).

COT, Nitrogênio amoniacal e Salinidade: Estas variáveis apresentaram correlação significava com CENO nas análises de regressão simples.

Variáveis sem correlação significativa com CENO: Considerando as variáveis que não apresentaram correlação significativa com CENO (As, Ba, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Va, Zn, Acenafteno, Acenaftileno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno, Benzo(a)pireno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno, Crinseno, Benzo(ghi)perileno, Dibenzo(a,h)antraceno, Indeno(1,2,3-cd)pireno, Fenóis, HTP, TOG, Rádio-228), é importante destacar que dentre elas, TOG é a única variável que possui limite máximo para descarte pela Resolução CONAMA 393/2007 (2007) e, portanto, esta é a única variável para a qual esforços foram empenhados para manutenção dos limites de lançamento em todas as plataformas.

Os resultados das análises de regressão aliados às concentrações das variáveis químicas analisadas na água de produção, bem como os efeitos tóxicos em potencial previamente descritos na literatura, corroboram com a conclusão de que os efeitos tóxicos da água de produção, neste caso expresso por concentrações de não-toxicidade, estão relacionados não apenas à presença de compostos individualmente, mas também a efeitos sinérgicos entre compostos e, principalmente, aos produtos químicos usados na produção do petróleo e no próprio tratamento da água de (HOLDWAY, 2002; EKINS; VANNER; FIREBRACE, 2007; NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011) que não são monitorados e, portanto, não fizeram parte da presente análise de correlação.

Assim, uma avaliação mais abrangente de impactos ambientais da água de produção descartada (por meio de ensaios de ecotoxicidade), necessitaria de um

monitoramento que incluísse as principais substâncias utilizadas, e não apenas os constituintes do petróleo e da água do mar. Desta forma, seria possível uma análise mais abrangente.

5.2.2 Análise de Regressão Múltipla

Um resumo dos resultados da análise de regressão múltipla se encontra na Tabela 5.2. O relatório de construção do modelo se encontra no Apêndice B.1.

A análise de regressão múltipla indicou que dentre as variáveis monitoradas na água de produção, fenantreno, etilbenzeno, COT, nitrogênio amoniacal e salinidade foram as que se correlacionaram de forma significativa com a variável indicadora de toxicidade (CENO).

Tabela 5.2 - Resumo dos resultados da análise de regressão múltipla com relação à variável CENO.

Variáveis no Modelo	**Valor-p**	**R^2 (%)**
Fenantreno (FEN)	0,022	
Etilbenzeno (EBEN)	0,012	
COT	0,008	8,29
Nitrogênio Amon.	0,006	
Salinidade (Sal)	0,049	
Equação de Regressão →	CENO (%) = 2,852 - 0,0487 FEN (µg/L) - 0,00303 EBEN (µg/L) - 0,000001 COT(µg/L) - 0,000008 N_amon (µg/L) - 0,00614 Sal (g/L)	

A equação de regressão múltipla mostrou que a toxicidade da água de produção aumenta de forma significativa à medida que as concentrações de fenantreno, etilbenzeno, COT, nitrogênio amoniacal e salinidade aumentam. É importante salientar que na análise de regressão múltipla pelo método stepwise existe a possibilidade de que variáveis preditoras que se relacionem entre si não sejam consideradas simultaneamente no modelo final. Neste sentido foi possível observar que o modelo de regressão incluiu apenas o fenantreno como representante do grupo HPA e o etilbenzeno como representante do grupo BTEX.

HPA: Fenantreno e etilbenzeno são hidrocarbonetos policíclico aromáticos de peso molecular relativamente baixo e de maior solubilidade em água se comparados a outros HPA, com potencial de causar impactos adversos em organismos aquáticos (ABDEL-SHAFY, MANSOUR, 2015; CCME, 1999; CETESB, 2017; IOGP, 2005; NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011).

Fenantreno tem potencial de impactar o desenvolvimento e a reprodução destes organismos, além de poder provocar o surgimento de tumores e mutações e de se bioacumularem (ABDEL-SHAFY, MANSOUR, 2015; BAIRD, CANN, 2011; CETESB, 2017). Em Baird e Cann (2011) é relatado que os HPA que possuem maior potencial para causar câncer são aqueles que possuem região côncava e, dentre os HPA que apresentam tal estrutura está o fenantreno.

Quanto ao etilbenzeno, estudos descritos em CCME (1999) mostraram efeitos agudos negativos para distintos organismos marinhos (vertebrados, invertebrados e plantas) expostos a diferentes concentrações deste composto. Para a proteção da vida marinha o documento aponta a concentração limite de 25 µg/L para etilbenzeno (CCME, 1999). Esta mesma concentração de 25 µg/L é adotada pela Resolução CONAMA 357/2005 como o limite para manutenção da qualidade da água do mar enquadrada como em água salina-Classe 1 (CONAMA, 2005). Destaca-se que na água de produção da Bacia de Campos a mediana de etilbenzeno foi de 61,85 µg/L sendo que 66,5% das amostras (n=541) apresentaram concentração maior ou igual a 25 µg/L.

COT: A variável COT é referente ao conjunto de todos os compostos orgânicos presentes em uma determinada amostra e, portanto, inclui frações e compostos orgânicos que podem causar efeitos tóxicos a organismos aquáticos (CETESB, 2017). A Resolução CONAMA 357/2005 estabelece o limite de 3 mg/L de para manutenção da qualidade da água do mar enquadrada como em águas salina-Classe 1 (CONAMA, 2005). Na água de produção da Bacia de Campos as concentrações de 542 amostras resultaram na mediana de 219,5 mg/L para COT sendo que 92% destas amostras apresentaram concentração de COT maior ou igual a 3 mg/L.

N_amoniacal: O nitrogênio é um importante nutriente para os organismos aquáticos, mas dependendo das suas concentrações no meio, podem gerar

eutrofização, resultando na proliferação de diversas espécies incluindo algas tóxicas (CETESB, 2017; WALKER et al.,2006).

Concentrações de 5mg/L de nitrogênio amoniacal na água já é suficiente para restringir a vida de algumas espécies de peixes (CETESB, 2017). A Resolução CONAMA 357/2005 (2005) limita a concentração de 0,4 mg/L de nitrogênio amoniacal total para enquadramento em água salina-Classe 1 (CONAMA, 2005). Na água de produção da Bacia de Campos aproximadamente 95% das amostras (n=543) apresentaram concentrações de nitrogênio amoniacal superiores a 0,4 mg/L.

Salinidade: Em termos da salinidade, os organismos marinhos usados nos testes de toxicidade se desenvolvem em faixa restrita de salinidade. A Norma ABNT NBR 15350:2006 (2006) apresenta, por exemplo, como requisito para ensaio de toxicidade crônica em ouriço do mar, salinidade entre 30 e 36 g/L. A água de produção estudada apresentou salinidade mediana de 54,87 g/L (n=542), ou seja, acima da salinidade ideal para o desenvolvimento dos organismos testes usados nos ensaios de ecotoxicidade. Ao todo, 465 amostras (85,8%) do total de n=542 apresentaram valores acima de 36 g/L.

As propriedades de ecotoxicidade para organismos marinhos de fenantreno, etilbenzeno, nitrogênio amoniacal, COT e salinidade, e as concentrações observadas corroboram com os resultados encontrados nas análises de regressão múltipla, reforçando a conclusão de que tais variáveis contribuem para a toxicidade da água de produção. Entretanto, verifica-se que o apenas 8,09% da variância de CENO pode ser explicado pelo modelo de regressão obtido, sugerindo que outras variáveis e/ou fatores, além dos elencados pela Resolução CONAMA 393/2007 (2007) e analisados na água de produção teriam importância para a avaliação da toxicidade da mesma.

5.3 Conclusões

A água de produção de plataformas *offshore* é caracterizada como uma mistura complexa de compostos, notadamente aqueles derivados do petróleo produzido. A legislação brasileira, como a finalidade de controlar a poluição e manter a qualidade do ambiente marinho regula o descarte de água de produção por meio

exclusivamente do limite estabelecido para TOG (CONAMA, 2007). O resultado da análise de regressão entre TOG e CENO mostrou ausência de correlação significativa, provavelmente em decorrência das baixas concentrações de TOG por conta dos limites estabelecidos em lei.

Os resultados das análises de regressão simples evidenciaram que cádmio, cromo, chumbo, naftaleno, fenantreno e fluoreno, BTEX (individuais), COT, nitrogênio amoniacal, salinidade e rádio-226 foram as variáveis que apresentaram correlação significativa com os níveis de toxicidade da água de produção (CENO).

Mesmo com estas correlações significativas, grande parte da variação da toxicidade do efluente possui origem desconhecida, ou seja, a maior parte da variação de toxicidade da água de produção da Bacia de Campos está relacionada a substâncias químicas ou fatores não estabelecidos pela Resolução CONAMA 393/2007.

A análise de regressão múltipla considerando todas as variáveis monitoradas na água de produção indicaram que apenas aproximadamente 8% da variação da CENO da água de produção pode ser explicada pelas variações nas concentrações das variáveis consideradas no modelo de regressão múltipla, que foram: fenantreno, etilbenzeno, COT, nitrogênio amoniacal e salinidade. Devido a características inerentes ao método de regressão múltipla usado, verificou-se que as variáveis incluídas no modelo foram apenas aquelas de maior correlação com CENO dentro de um determinado grupo, como por exemplo o fenantreno, representando o grupo dos HPA, e o etilbenzeno, representando o grupo dos BTEX.

Assim, para o entendimento e controle dos níveis de toxicidade da água de produção fica claro que outros fatores ou variáveis, além de TOG e demais substâncias monitoradas atualmente, devem ser incluídas nas análises de controle de qualidade da água de produção lançada no mar. Dentre estes fatores ou variáveis, podem ser citados os produtos químicos utilizados no processo, tanto na produção do petróleo quanto no tratamento da água de produção.

6 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

Objetivo

Aplicar Análise de Componentes Principais (PCA) para substituir o número extenso de variáveis originais por um número menor que explique a variação observada.

Objetivos Específicos do Capítulo

1. Fazer com que os componentes principais (em número menor do que as variáveis originais) compreendam a maior parte da variação total no conjunto de dados originais, com redução da dimensionalidade efetiva dos mesmos;
2. Identificar variáveis que mais contribuem para a variância observada.

6.1 Abordagem Metodológica

As análises estatísticas dos dados formam realizadas utilizando o programa Minitab® na versão 18.

Variáveis incluídas: Somente variáveis com no máximo 20-21% dos dados abaixo do LD ou LQ (originalmente dezessete variáveis) foram incluídas nas análises.

A análise PCA foi conduzida para promover combinações lineares das variáveis originais em um novo conjunto de variáveis não correlacionadas denominadas componentes principais. Tal procedimento é feito por meio da transformação ortogonal das variáveis originais em um novo conjunto de variáveis não correlacionadas que são obtidas em ordem decrescente de importância.

A Análise Grupamento de Variáveis também foi conduzida, com o intuito de agrupar as variáveis originais, de acordo com a semelhança entre as mesmas (semelhança esta, visualizada por meio de dendogramas).

Duas simulações foram conduzidas. Na primeira simulação de PCA (**Simulação 1**) foram incluídas todas as variáveis que apresentaram não mais do que 20-21% das amostras abaixo do limite de quantificação (LQ) ou abaixo do limite de detecção (LD) do método analítico aplicado. Tal grupo foi constituído de dezessete variáveis a saber: bário, ferro, naftaleno, fenantreno, benzeno, tolueno,

etilbenzeno, o-xileno, m,p-xileno, fenóis, HTP, COT, nitrogênio amoniacal, salinidadede, rádio-226, rádio-228, CENO.

Na segunda simulação (**Simulação 2**) foram incluídas apenas as doze variáveis mais importantes, dentre as dezessete que apresentavam no máximo 20-21% das amostras com valores abaixo do limite de detecção (LD) ou abaixo do limite de quantificação (LQ) do método analítico aplicado. Tal grupo foi formado por: naftaleno, fenantreno, benzeno, tolueno, etilbenzeno, o-xileno, m,p-xileno, HTP, salinidadede, rádio-226, rádio-228, CENO.

Como o Capítulo 4 - "Eficiência de Tratamento de Água de Produção: Estudo de Caso" levou à conclusão de que a etapa de filtração resultava em água de produção com reduções significativas de vários parâmetros/variáveis de qualidade (inclusive CENO), todas as amostras foram classificadas em dois grupos:

a) Provenientes de sistemas de tratamento com filtro;
b) Provenientes de sistemas de tratamento sem filtro.

Estes dois grupos foram usados na representação gráfica da análise de componentes principais na simulação 2, com a finalidade de verificar se o uso de filtro no tratamento na água de produção é fator de diferenciação da qualidade da água de produção da Bacia de Campos.

6.2 Resultados e Discussão

6.2.1 Simulação 1 (dezessete variáveis)

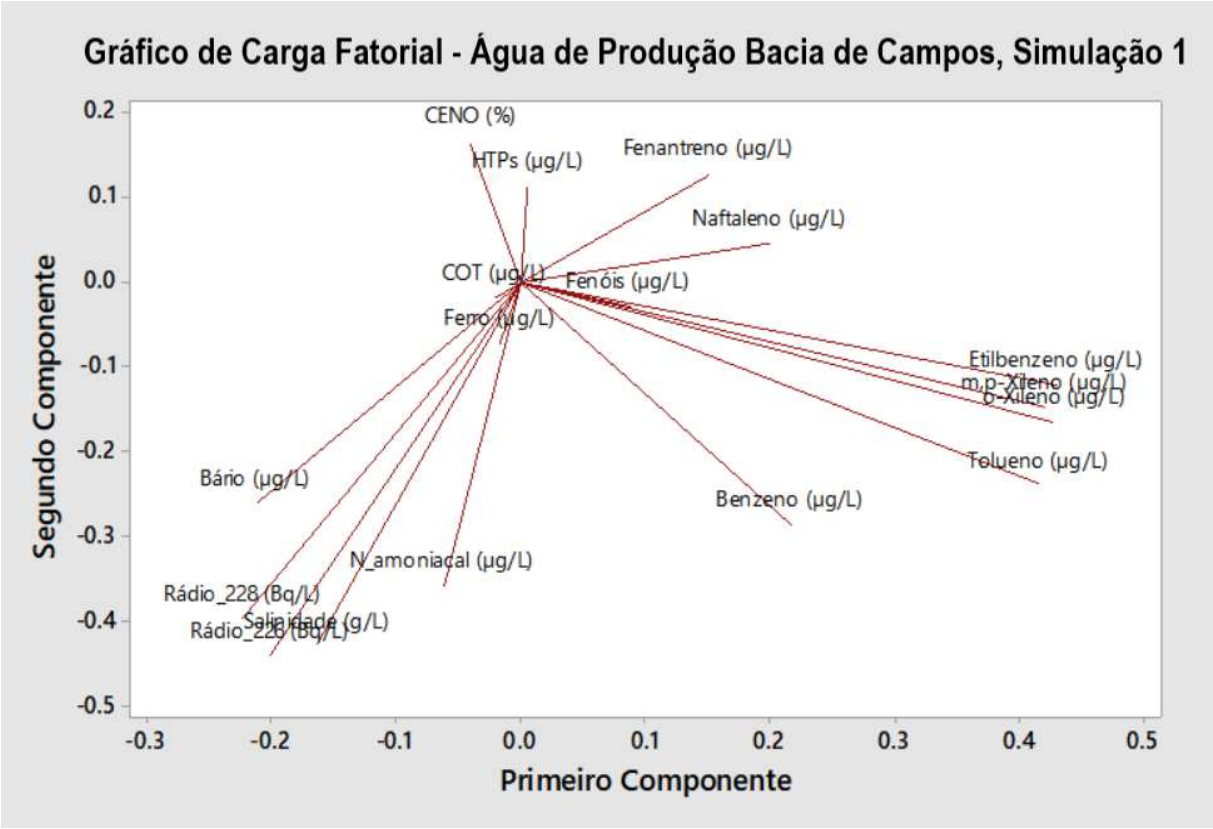
Análise de Componentes Principais

Os resultados da Simulação 1 mostraram que as dezessete variáveis originais da água de produção podem ser agrupadas em cinco fatores que explicam 64% da variância da água de produção. Estas cinco componentes foram retidas como representativas pela análise do gráfico de perfil de autovalores e por possuírem autovalores maiores que 1, critério de Kaiser (1958 apud HONGYU; SANDANIELO; OLIVEIRA, 2016; MINITAB, 2018). Os resultados completos da Simulação 1 são apresentadas no Apêndice C.1. É importante destacar que as duas primeiras componentes principais acumulam 40,1% da variabilidade da água de produção. As

demais componentes principais representam, individualmente, menos de 10% da variância.

Na Simulação 1, a primeira componente principal (CP1) explicou 24,8% da variabilidade do efluente e é configurada mais expressivamente pelos BTEX, notadamente tolueno, etilbenzeno e xilenos, que apresentaram cargas fatoriais individuais entre 0,415 e 0,430. A segunda componente principal (CP2) explicou 15,3% da variância do efluente e se encontra relacionada mais significativamente com os radioisótopos, salinidade e nitrogênio amoniacal, cujas cargas fatoriais individuais variaram de -0,429 a -0,358. O gráfico de carga fatorial da simulação 1 é apresentado na Figura 6.1. Neste gráfico fica evidente a importância de dois grupos de compostos para a composição da água de produção, o primeiro grupo composto pelos BTEX, e segundo composto pelos radioisótopos e salinidade.

Figura 6.1 - Gráfico de Carga Fatorial da água de produção da Bacia de Campos - Simulação 1.

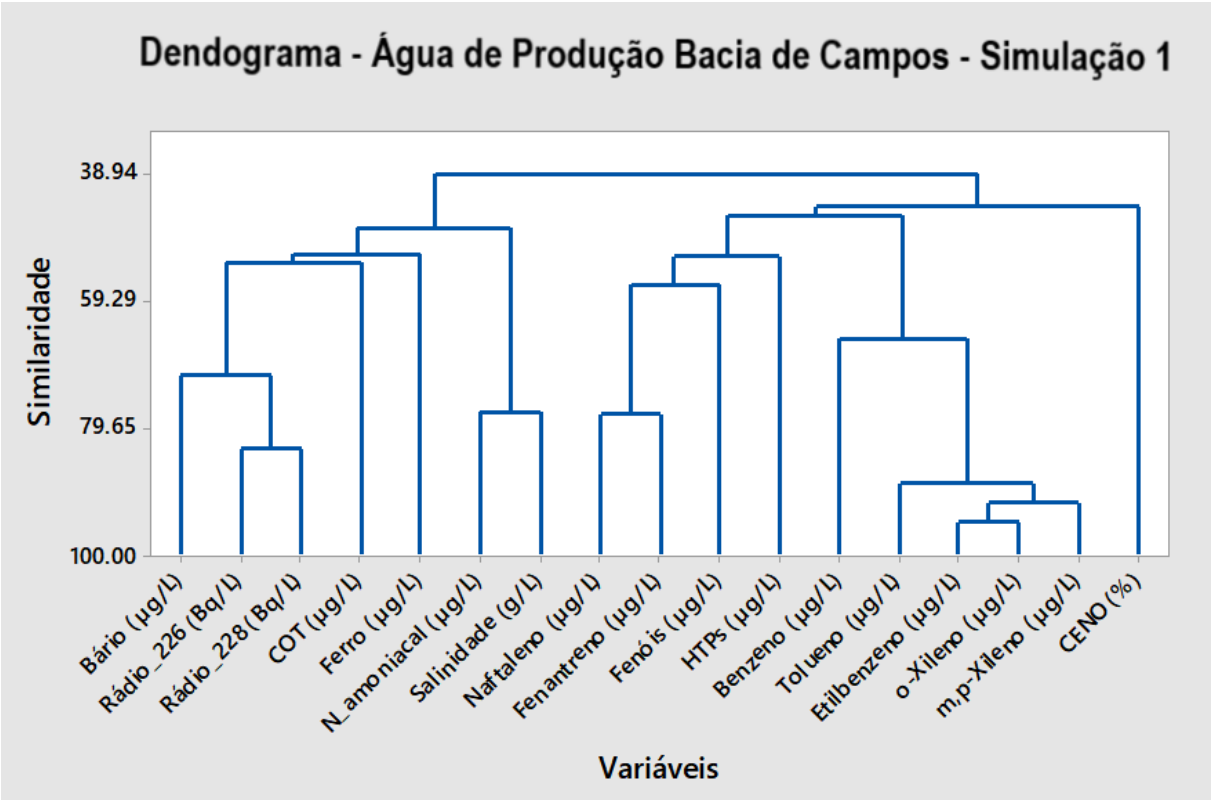


Análise Grupamento de Variáveis

A análise de grupamento de variáveis, Simulação 1, indicou a existência de dois grandes grupos de variáveis da água de produção. O dendograma com a análise de agrupamento das dezessete variáveis é apresentado na Figura 6.2.

De acordo com a Figura 6.2, os dois grandes grupos mais distantes um do outro são: Grupo 1 formado por hidrocarbonetos de petróleo (naftaleno, fenantreno, HTP, benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos), fenóis e CENO; e Grupo 2 formado por bário, radio-226, rádio-228, ferro, COT, N-amoniacal e salinidade. Dentro de cada grupo a correlação, conforme esperado, é por grupos quimicamente relacionados (ex: HPAs, BTEX, etc).

Figura 6.2 - Dendograma da água de produção da Bacia de Campos - Simulação 1.



6.2.2 Simulação 2 (doze variáveis)

Análise de Componentes Principais

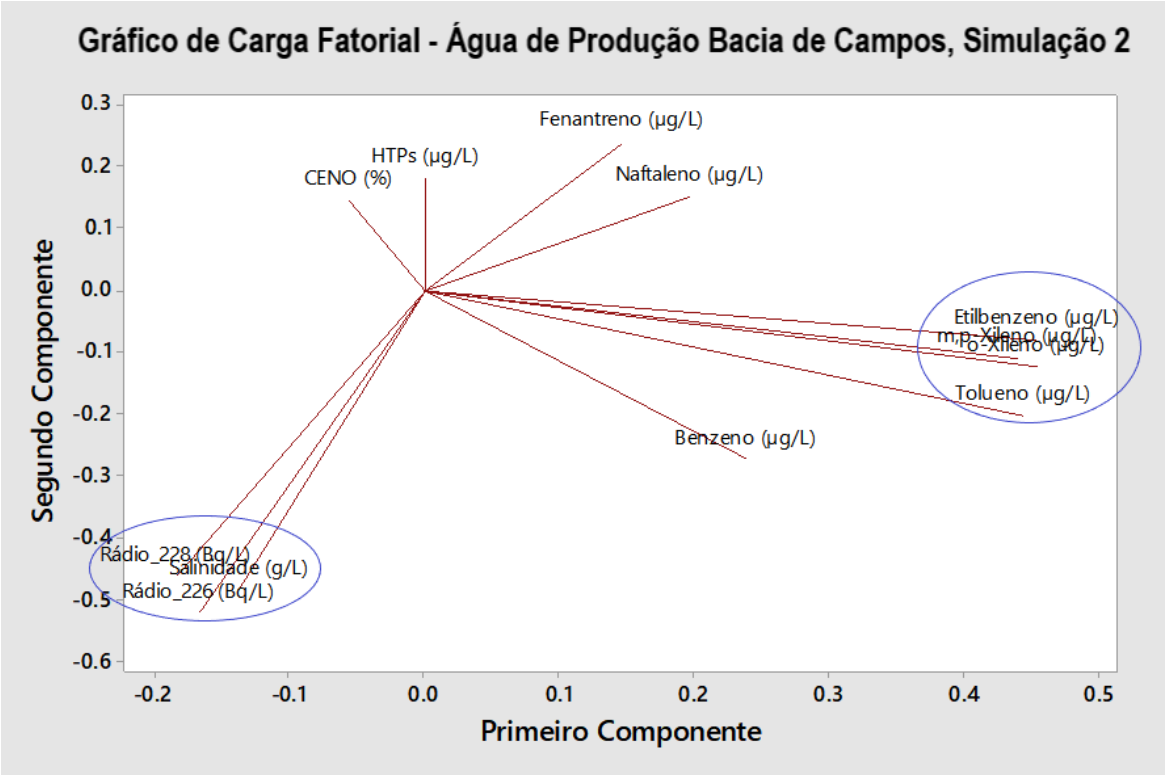
Os resultados da Simulação 2 mostraram que as doze variáveis originais da água de produção podem ser agrupadas em três fatores que explicam 64% da variância da água de produção. Estas três componentes foram retidas como

representativas pela análise do gráfico de perfil de autovalores e por possuírem autovalores maiores que 1, critério de Kaiser (1958 apud HONGYU; SANDANIELO; OLIVEIRA, 2016; MINITAB, 2018). Os resultados completos da Simulação 2 são apresentadas no Apêndice C.2.

Nesta segunda simulação, as duas primeiras componentes principais acumulam 51,8% da variabilidade da água de produção. A primeira componente principal (CP1) explicou 33,8% da variabilidade do efluente e é configurada mais expressivamente pelos BTEX, notadamente tolueno, etilbenzeno e xilenos, que apresentaram cargas fatoriais individuais entre 0,439 e 0,453. A segunda componente principal (CP2) explicou 18,1% da variância do efluente e se encontra relacionada mais significativamente com os radioisótopos e salinidade, cujas cargas fatoriais individuais variaram de -0,521 a -0,483. A terceira componente principal é relacionada mais expressivamente aos HPAs, neste caso representado por naftaleno e fenantreno, cujas cargas foram -0,581 e -0,568 respectivamente.

O gráfico de carga fatorial da simulação 2 é apresentado na Figura 6.3. Com a redução das variáveis originais na simulação 2, a análise de componentes principais destacou a importância dos BTEX e dos radioisótopos e salinidade na composição da água de produção.

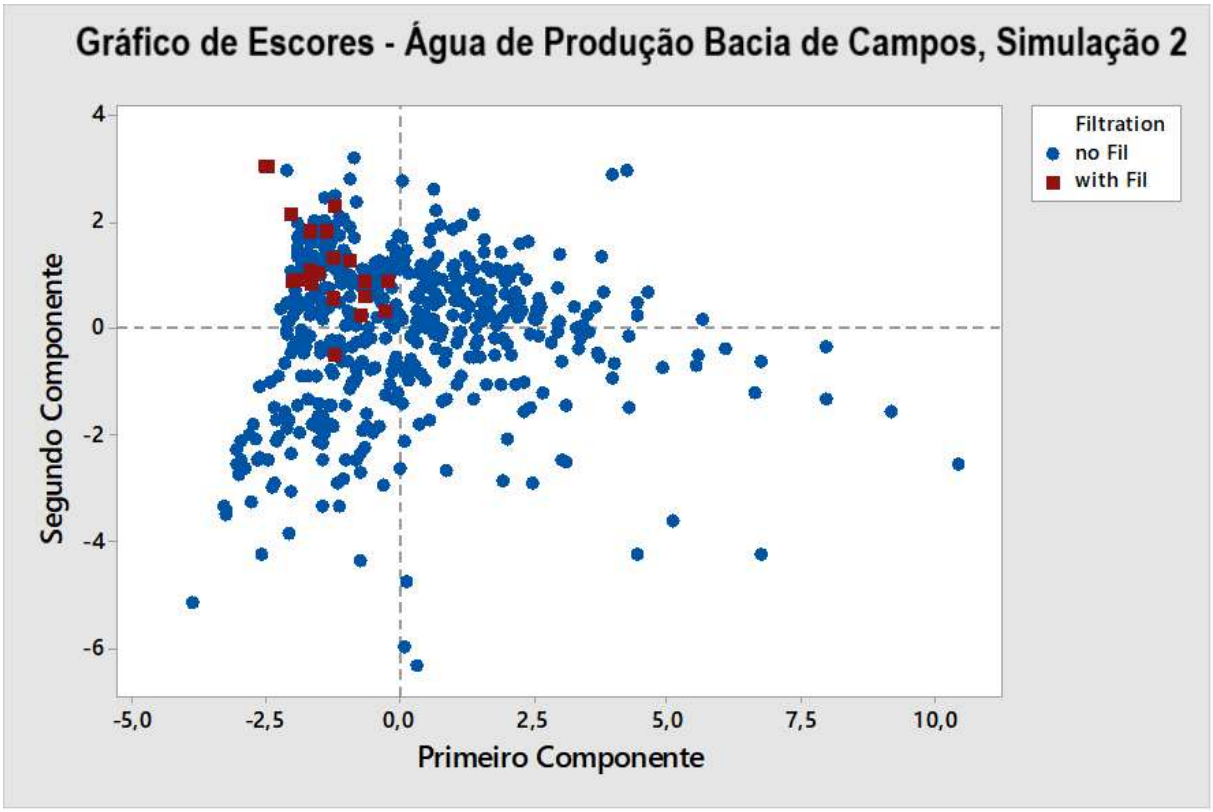
Figura 6.3 - Gráfico de Carga Fatorial da água de produção da Bacia de Campos - Simulação 2.



Como as duas primeiras componentes principais da Simulação 2 acumulam mais de 50% da variabilidade da água de produção, o gráfico de escores, Figura 6.4, evidencia que as amostras de água de produção provenientes de sistemas de tratamento com filtros possuem similaridade de composição entre si.

O posicionamento destas amostras provenientes dos sistemas de tratamento com filtro revela que estas amostras possuem concentrações baixas tanto das variáveis referentes à CP1, quanto às variáveis referentes à CP2. Ou seja, há indicações de que as amostras de água de produção provenientes de sistemas com filtros estão entre aquelas com as menores concentrações de BTEX, radioisótopos e salinidade.

Figura 6.4 - Gráfico de Escores da água de produção da Bacia de Campos - Simulação 2.



Destaca-se que a distribuição das amostras de água de produção provenientes de sistemas que não utilizam filtro não apresentou padrões ou tendências de agrupamentos em subgrupos.

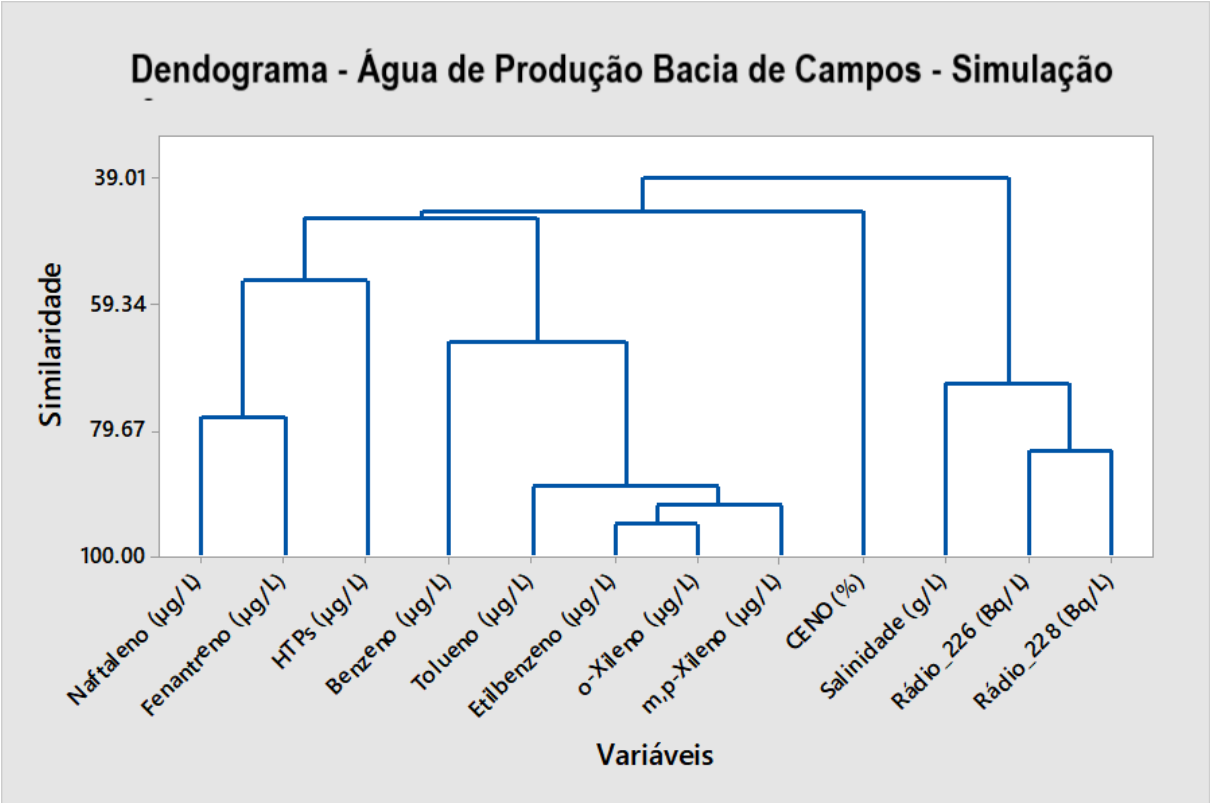
Análise Grupamento de Variáveis

A análise de grupamento de variáveis, Simulação 2, também indicou a existência de dois grandes grupos de variáveis da água de produção. O dendograma com a análise de agrupamento das doze variáveis é apresentado na Figura 6.5.

De acordo com a Figura 6.5, os dois grandes grupos mais distantes um do outro são: Grupo 1 formado por hidrocarbonetos de petróleo (naftaleno, fenantreno, HTP, benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos) e CENO; e Grupo 2 formado por rádio-226, rádio-228 e salinidade. Assim como o observado na simulação 1, dentro de cada grupo a correlação é maior dentro dos grupos quimicamente relacionados, como os HPAs e os BTEX.

É importante notar, tanto na simulação com dezessete variáveis quanto na simulação com doze variáveis, que a toxicidade da água de produção, representada por CENO, é o fator com menor similaridade com as demais variáveis individuais consideradas. Tal resultado corrobora com os resultados das análises de correlação apresentadas no Capítulo 4, que indicaram que a maior parte da variabilidade da água de produção não é explicada pela variabilidade dos fatores monitorados pela Resolução CONAMA 393/2007 (2007).

Figura 6.5 - Dendograma da água de produção da Bacia de Campos - Simulação 2.



6.3 Conclusões

A Análise de Componentes Principais da água de produção da Bacia de Campos permitiu a redução do número de variáveis originais analisadas no efluente de dezessete para cinco na Simulação 1, e de doze para três na Simulação 2. Em ambas as simulações a maior porcentagem da variabilidade da água de produção pode ser explicada pela variabilidade da componente, CP1, representada pelos BTEX; seguida da CP2 composta pelas variáveis inorgânicas, notadamente salinidade e radioisótopos e pela CP3 composta pelos HPAs, naftaleno e fenantreno.

A PCA - Simulação 2, evidenciou que o uso de sistemas de filtração para o tratamento da água de produção resulta em efluente com similaridade de composição, sendo o uso de filtro o único fator que gerou agrupamento de amostras de água de produção da Bacia de Campos.

As análises de grupamento evidenciaram que as variáveis monitoradas da água de produção podem ser separadas em dois grandes grupos, sendo o primeiro representado pelos hidrocarbonetos de petróleo e o segundo pelos compostos inorgânicos. Por estas análises foi possível concluir que o CENO apresenta a menor similaridade com as demais variáveis individuais consideradas, indicando que a variabilidade da água de produção não é explicada apenas pela variabilidade dos fatores monitorados pela Resolução CONAMA 393/2007 (2007).

7 APRESENTAÇÃO E QUALIDADE DOS DADOS DE MONITORAMENTO SEMESTRAL DAS ÁGUAS DE PRODUÇÃO

Objetivo

Avaliar a qualidade das informações e os procedimentos aplicados quanto ao acondicionamento e armazenamento das amostras de água de produção, comparando com as normas aplicáveis.

Objetivos Específicos do Capítulo

1. Analisar o perfil dos laboratórios (diferenças de métodos (LD e LQ) empregados nas análises químicas; etc.);
2. Analisar os procedimentos empregados nos testes de ecotoxicidade com a água de produção;
3. Verificar a existência de não-conformidades ou desvios nos testes de ecotoxicidade e estabelecer se e os mesmos afetaram de forma estatisticamente significativa os resultados dos testes;
4. Avaliar a qualidade das informações contidas nos Relatórios Anuais encaminhados ao órgão ambiental

7.1 Abordagem Metodológica

Para caracterizar as análises químicas e os ensaios de ecotoxicidade realizados, inicialmente foram utilizadas as planilhas confeccionadas na etapa de "Levantamento e agrupamento das informações das características da água de produção" (Capítulo 3 - Análises Semestrais de Água de Produção).

À esta planilha foram acrescentadas características apontadas nos laudos e boletins dos ensaios de ecotoxicidade entregues ao IBAMA. As informações de interesse foram:

- Data de coleta das amostras para os ensaios de ecotoxicidade;
- Data de coleta das amostras para as análises químicas;
- Empresas envolvidas nos ensaios de ecotoxicidade;
- Preservação das amostras entre a coleta e chegada no laboratório;

- Tempo transcorrido entre a coleta e a chegada das amostras no laboratório;
- Preservação da amostra da chegada ao laboratório até o início dos ensaios de ecotoxicidade;
- Tempo decorrido entre a coleta e o início dos ensaios de ecotoxicidade (*holding time*);
- Ocorrência de ajustes de salinidade em laboratório.

Cabe destacar que todas as informações apresentadas nesta dissertação são referentes às primeiras versões dos relatórios de monitoramento semestral entregues ao IBAMA anualmente. Portanto, caso as empresas operadoras tenham protocolado erratas ou versões posteriores para algum dos relatórios de monitoramento, seja por exigência do IBAMA, seja por iniciativa das próprias operadoras das plataformas, tais versões não foram consideradas no presente trabalho.

7.1.1 Características das análises químicas da água de produção

Para cada um dos parâmetros químicos monitorados na água de produção, conforme Resolução CONAMA Nº 393/2007 (CONAMA, 2007), foram verificados os valores máximos e mínimos dos limites de quantificação (LQ) e limite de detecção (LD) dos métodos analíticos aplicados pelos laboratórios. Nesta etapa do estudo também foram identificados os percentuais de amostras cujos resultados foram inferiores à LD ou a à LQ.

7.1.2 Características das análises de ecotoxicidade da água de produção

Diante das informações mais detalhadas sobre os ensaios de ecotoxicidade, foram feitais comparações em relação ao preconizado no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (CETESB, 2011) e pela Norma ABNT NBR 15350:2006 (ABNT, 2006) para estes ensaios de ecotoxicidade cônica com ouriço do mar *(Echinometra lucunter).* Qualquer desvio de preservação e/ou de validade da amostra foi considerada uma não-conformidade.

A Tabela 7.1 apresenta as características de preservação e validade das amostras de efluente a serem submetidas a ensaios de ecotoxicidade crônica com ouriço do mar de acordo com o preconizado simultaneamente pelo Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (Cetesb, 2011) e pela Norma ABNT NBR 15350:2006 (ABNT, 2006).

Tabela 7.1 - Condições de preservação e armazenamento de amostras para ensaios crônicos.

Espécies bioindicadoras*	**Preservação/ Armazenamento da amostra**	**Período máximo entre coleta e análise**
Lytechinus variegatus e Echinometra lucunter	Resfriada em gelo	12 h
	Resfriada em temperatura inferior a 10°C	48 h
	Congelada em temperatura inferior a -10°C	60 dias

Fonte: Cetesb, 2011; ABNT, 2006.

*A espécie *l. variegatus* foi utilizada nos ensaios de 2012 a 2015 e a espécie *E. lucunter* no ano de 2016. Na ABNT, as duas espécies são aceitas como organismos-teste.

7.1.3 Análises Estatísticas – Avaliação dos efeitos das não-conformidades (NC) sobre a ecotoxicidade das amostras

Para a avaliação dos efeitos das não-conformidades sobre a toxicidade das amostras, os valores de Concentração de Efeito Não-Observado (CENO) foram utilizados para a condução de análises estatísticas obtidos com as amostras em conformidade versus aqueles obtidos com as amostras em não-conformidade.

Como grupo controle para comparação com os valores de CENO gerados por amostras não-conformes e amostras em conformidade e, com o objetivo de eliminar ou mitigar eventuais diferenças de toxicidade das águas de produção geradas e tratadas por diferentes plataformas e também eliminar eventuais mudanças na qualidade desses efluentes ao longo do tempo (cinco anos), quer seja por mudanças no tratamento da água de produção, quer seja por alterações da composição da água de produção, utilizou-se o seguinte procedimento para definir o grupo controle de amostras conformes:

Para cada resultado de ecotoxicidade (CENO) obtido com amostra em não-conformidade, acrescentava-se ao grupo controle, o resultado de ecotoxicidade (CENO) de uma amostra em conformidade retirada da mesma plataforma no semestre imediatamente anterior ou imediatamente posterior. Desta forma, foi possível conduzir Teste *t* de comparação entre médias de dois conjuntos de amostra

de igual tamanho (N=83) para o indicador CENO, sendo um grupo constituído de amostras em não-conformidade e o outro de amostras conformes.

Com a finalidade de obter uma outra perspectiva sobre o impacto das não-conformidades dos ensaios de ecotoxicidade foi conduzido novo teste *t*, porém com o grupo controle expandido (n=402). Este grupo controle expandido foi composto por todos os resultados de CENO de amostras em conformidade provenientes das plataformas que apresentaram alguma não-conformidade para análise de ecotoxicidade. O nível de significância usado nas análises estatísticas foi α=0,05.

7.1.4 Formato de apresentação dos relatórios anuais e documentos/laudos apensados

Foi também analisado de forma comparativa, o formato em que os relatórios anuais (compostos por campanhas de monitoramento semestrais) eram encaminhados para a agência ambiental, e documentos adicionados aos mesmos (relatórios da operadora apenas; laudos originais dos laboratórios; cadeia de custódia).

7.2 Resultados e Discussão

7.2.1 Características das análises químicas empregadas no monitoramento da água de produção, empresas e procedimentos

O monitoramento da água de produção da Bacia de Campos no período de 2012 a 2016 gerou análises laboratoriais de 545 amostras deste efluente, referentes a 46 plataformas de produção de petróleo e gás natural.

A Resolução CONAMA 393/2007 (CONAMA, 2007) estabelece que o monitoramento semestral da água de produção é de responsabilidade das empresas operadoras das plataformas. As empresas responsáveis pelas plataformas e consequentemente responsáveis pelo monitoramento semestral da água de produção no período considerado foram:

A. **BP Energy do Brasil Ltda** em 2012, 2013 e **HRT O&G Exploração e Produção de Petróleo-PETRORIO** em 2014, 2016 e 2016 (uma plataforma: FPSO Polvo);

B. **Shell Brasil Petróleo Ltda (**duas plataformas: FPSO Fluminense e FPSO Espírito Santo);

C. **Chevron Brasil Petróleo Ltda** (uma plataforma: FPSO Frade);

D. **Statoil Brasil Óleo e Gas Ltda** (uma plataforma: FPSO Peregrino);

E. **OGX Ltda** em 2013 e **OGPar** em 2014, 2015 (duas plataformas: FPSO OSX_1 e OSX_3);

F. **Petróleo Brasileiro S/A - Petrobras** (todas as 39 plataformas restantes).

Mesmo o monitoramento semestral sendo de responsabilidade das empresas operadoras das plataformas, outras empresas foram envolvidas nos processos de coleta, preservação, transporte e análises das amostras. Assim, verificou-se que não há uma padronização nos relatórios de monitoramento semestral, nem no que refere a métodos de análises, nem em referência a apresentação destes relatórios, mesmo considerando uma única empresa operadora ao longo do tempo.

Como a Resolução CONAMA 393/2007 (CONAMA, 2007) determina o monitoramento de alguns parâmetros na água de produção, para o monitoramento semestral referente a um único ponto de descarte são necessárias análises em diferentes laboratórios. De forma geral, observou-se que ao menos três laboratórios distintos foram envolvidos em cada monitoramento: um para os ensaios de ecotoxicidade, um para a análises dos radioisótopos e outro para os demais parâmetros químicos. Além disto, as análises de temperatura e pH foram realizadas primordialmente na própria plataforma de petróleo.

Apesar de determinar os parâmetros a serem monitorados, a Resolução CONAMA 393/2007 não indica metodologias específicas para cada uma das análises do monitoramento semestral da água de produção. Esta normativa indica apenas em seu Art. 11° que *"Os métodos de coleta e de análise são os especificados em normas técnicas cientificamente reconhecidas*", e em seu artigo 6° estabelece que a análise de TOG deverá ser determinada pelo método gravimétrico (CONAMA, 2007).

Assim, uma característica inicial verificada na análise dos relatórios de monitoramento semestral da água de produção, foi a de que para um mesmo parâmetro mais de uma metodologia analítica foi aplicada, variando entre os anos e os laboratórios responsáveis pelas análises.

Outro fator de atenção verificado foi a não apresentação, para todas as análises químicas e de ecotoxicidade, de laudos originais produzidos pelo laboratório executor destas análises. Em muitos casos o relatório de monitoramento semestral da água de produção foi apresentado apenas em forma de planilha e boletim de resultados compilados pela empresa operadora da plataforma ou empresa terceirizada contratada para gerenciamento do monitoramento. Consequentemente, particularidades sobre coleta, preservação e análises não puderam ser verificadas para diversos monitoramentos semestrais.

Especificamente sobre as análises químicas, verificou-se que o envolvimento de laboratórios distintos ao longo do período de cinco anos gerou grande variabilidade dos valores dos limites de quantificação e de qualificação empregados, todos dependentes dos métodos e instrumentação analítica de cada laboratório, como mostra a Tabela 7.2. Tal variabilidade de LD e LQ poderia influenciar bastante os resultados das análises estatísticas das variáveis e por esse motivo, as análises estatísticas foram focadas nas variáveis que apresentaram na maioria das amostras valores acima de LQ.

Tabela 7.2 - Resumo de limites analíticos mínimos e máximos (dependendo do método do laboratório) aplicados às análises das variáveis químicas da água de produção da Bacia de Campos (2012 a 2016).

Parâmetro	Nº de análises	% < LD ou < LQ	LD mínimo	LD máximo	LQ mínimo	LQ máximo
Arsênio (mg/L)	545	90%	0,0000045	0,007	0,000015	1,000
Bário (mg/L)	545	6%	0,000032	0,400	0,000203	5,000
Cádmio (mg/L)	545	95%	0,000003	0,020	0,00001	0,200
Cromo (mg/L)	545	83%	0,000006	0,015	0,000062	1,000
Cobre mg/L)	545	87%	0,000040	0,030	0,0001	1,000
Ferro (mg/L)	545	21%	0,000278	0,030	0,0001	5,000
Mercúrio (mg/L)	545	77%	0,000015	0,000	0,000010	1,000
Manganês (mg/L)	545	41%	0,0000003	0,015	0,000099	5,0
Níquel (mg/L)	545	92%	0,000006	0,011	0,0001	1,0
Chumbo (mg/L)	545	90%	0,000011	0,010	0,000207	1,0
Vanádio (mg/L)	545	88%	0,000001	0,100	0,000017	5,0
Zinco (mg/L)	545	67%	0,001	0,023	0,0001	5,0
Total HPA (µg/L)	462	4%	0,010	0,010	0,018	0,45
Naftaleno (µg/L)	545	7%	0,002	0,10	0,005	5,0
Acenafteno (µg/L)	544	48%	0,002	0,10	0,005	1,0
Acenaftileno (µg/L)	545	68%	0,002	0,10	0,005	1,0
Antraceno (µg/L)	544	79%	0,002	0,10	0,005	1,0
Fenantreno (µg/L)	545	11%	0,002	0,10	0,005	1,0
Fluoreno (µg/L)	545	21%	0,001	0,10	0,004	1,0
Fluoranteno (µg/L)	543	63%	0,003	0,10	0,005	1,0
Pireno (µg/L)	543	47%	0,002	0,10	0,005	1,0
Benzo(a)antraceno (µg/L)	543	57%	0,003	0,013	0,005	1,0
Benzo(a)pireno (µg/L)	543	78%	0,003	0,013	0,005	1,0
Benzo(b)fluoranteno (µg/L)	543	92%	0,003	0,013	0,005	1,0
Benzo(k)fluoranteno (µg/L)	543	93%	0,003	0,013	0,005	1,0
Criseno (µg/L)	543	48%	0,003	0,013	0,005	1,0
Benzo(ghi)perileno (µg/L)	543	98%	0,002	0,100	0,002	1,0
Dibenzo(a,h)anthraceno (µg/L)	543	99%	0,002	0,013	0,001	1,0
Indeno(1,2,3-cd)pireno (µg/L)	543	99%	0,003	0,013	0,005	1,0
BTEX (µg/L)	545	4%	0,030	2,000	1,000	10,0
Benzeno (µg/L)	545	6%	0,100	5,000	0,900	150,0
Tolueno (µg/L)	545	7%	0,100	5,000	0,900	150,0
Etilbenzeno (µg/L)	545	19%	0,100	2,000	0,900	100,0
o-Xilenos (µg/L)	545	15%	0,090	2,000	0,300	150,0
m,p-Xilenos (µg/L)	545	16%	0,100	2,000	0,900	150,0
Fenóis (µg/L)	544	9%	0,001	30,000	0,001	900,0
HTP (µg/L)	500	9%	1,000	145,000	0,001	5000,0
TOG (mg/L)	542	45%	1,400	3,330	2,000	11,0
COT (mg/L)	545	7%	0,100	1,000	0,015	100,0
N Amoniacal Total (mg/L)	545	3%	0,003	1,410	0,006	20,0
Rádio 226 (Bq/L)	543	7%	0,017	0,067	0,010	1,0
Rádio 228 (Bq/L)	543	13%	0,033	0,033	0,010	0,410
Salinidade (mg/L NaCl)	543	0%	NR	NR	0,010	100,0

7.2.2 Características das análises de ecotoxicidade empregadas no monitoramento da água de produção

Ao longo do período de estudo, de 2012 a 2016, assim como o observado com as análises químicas, foi verificado o envolvimento dos laboratórios responsáveis pela execução dos ensaios de ecotoxicidade (na maioria das vezes, distintos dos laboratórios responsáveis pelas análises químicas). Ao todo, cinco laboratórios diferentes foram empregados nas análises químicas. Todos estavam na ocasião do presente estudo acreditados pelo INMETRO para algum tipo de ensaios ecotoxicológico em organismos aquáticos. No período incluido na presente investigação, somente quatro dos cinco laboratórios eram acreditados para algum tipo de ensaio de ecotoxicidade. Dentre os cinco laboratórios, apenas três são atualmente acreditados para o ensaio exigido pela Resolução CONAMA 393/2007 (CONAMA, 2007).

A. **APLYSIA Assessoria e Consultoria Ltda** – Acreditado pelo INMETRO (CRL 0420) desde 2010; no escopo da acreditação está o ensaio ABNT NBR 15350:2012, específico para Echinodermata.

B. **Instituto Superior de Educação Santa Cecília. (Laboratório de Ecotoxicologia Professor Caetano Belliboni)** - Acreditado pelo INMETRO (CRL 0237) desde 2006; no escopo da acreditação está o ensaio ABNT NBR 15350:2012, específico para Echinodermata.

C. **LABTOX – Laboratório de Análise Ambiental Ltda**. Acreditado pelo INMETRO (CRL 1298) **apenas desde 2017,** no escopo da acreditação **não consta** o ensaio ABNT NBR 15350:2012, específico para Echinodermata. Laboratório está acreditado para ensaios de ecotoxicidade aguda em Misídeos.

D. **NSF-Bioensaios - Prestação de Serviços de Análises e Certificação Ltda**. Acreditado pelo INMETRO (CRL 0227) desde 2006, no escopo da acreditação **não consta** o ensaio ABNT NBR 15350:2012, específico para Echinodermata. Laboratório está acreditado para outros ensaios de ecotoxicidade com diversos outros organismos aquáticos.

E. **TECAM Tecnologia Ambiental Ltda** - Acreditado pelo INMETRO (CRL 0395) desde 2010, no escopo da acreditação consta o ensaio ABNT NBR 15350:2012, específico para Echinodermata.

As características de preservação e validade das amostras foram verificadas, de acordo com a Tabela 7.1.

Segundo o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (CETESB, 2011) amostras ambientais de água destinadas a ensaios de ecotoxicidade podem ser:

(i) resfriadas em gelo a partir da coleta em **temperatura que pode ser superior a 10°C**, mas nesse caso, os ensaios ecotoxicológicos devem ser iniciados no máximo 12 h após coleta;

(ii) mantidas em **temperatura inferior a 10°C** ou seja < 10 °C (mas sem congelamento) a partir da coleta; nesse caso, os ensaios devem ser iniciados no prazo máximo de 48h a partir da coleta;

(iii) mantidas em **temperatura inferior a 10°C** ou seja < 10 °C (mas sem congelamento) a partir da coleta e congeladas ao chegarem ao laboratório em temperatura inferior a – 10°C (< -10°C) após no máximo 48 h a partir da coleta; nesse caso, os ensaios podem ser iniciados 60 dias contados a partir da coleta;

(iv) congeladas a **temperatura < -10°C** a partir da coleta; nesse caso os ensaios podem ser iniciados 60 dias contados a partir da coleta.

As seguintes não-conformidades foram identificadas a partir dos relatórios anuais:

A. Não-conformidade de preservação: Amostras em temperatura igual ou abaixo de 4°C (≤ 4°C) ao chegarem no laboratório, porém, mais de 48h (dois dias) haviam sido transcorridas desde a coleta, variando de três a treze dias com média e desvio padrão de 6±3 dias;

B. Não-conformidade de validade: Amostras entregues no laboratório congeladas em temperatura inferior a -10°C (< -10°C) ou em temperatura inferior a 10°C (<10°C) seguido de congelamento a < -10°C, mas com ensaios ecotoxicológicos

realizados após 60 dias da data de coleta (holding time) variando de 64 a 151 dias com média e desvio padrão de 87±19 dias);

C. **Não-conformidade de preservação e de validade:** Algumas amostras (sete) apresentaram não-conformidade para ambos os aspectos citados no item (A) e no item (B).

Diversos laudos mencionam apenas que a amostra foi mantida resfriada do momento da coleta até entrega no laboratório, sem citar a temperatura de resfriamento utilizada.

A análise de conformidade das amostras utilizadas para ensaios de toxicidade ao longo dos cinco anos de monitoramento mostrou que de um total de 545 amostras analisadas para os diferentes anos e plataformas (representando 545 monitoramentos semestrais) submetidas ao ensaio de ecotoxicidade segundo a norma NBR 15350 (ABNT, 2006), 83 amostras (15,23% do total) encontravam-se em não-conformidade com o preconizado no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (CETESB, 2011) e pela Norma ABNT NBR 15350:2006 (ABNT, 2006). O resumo das análises de conformidades por semestre é apresentado na Tabela 7.3.

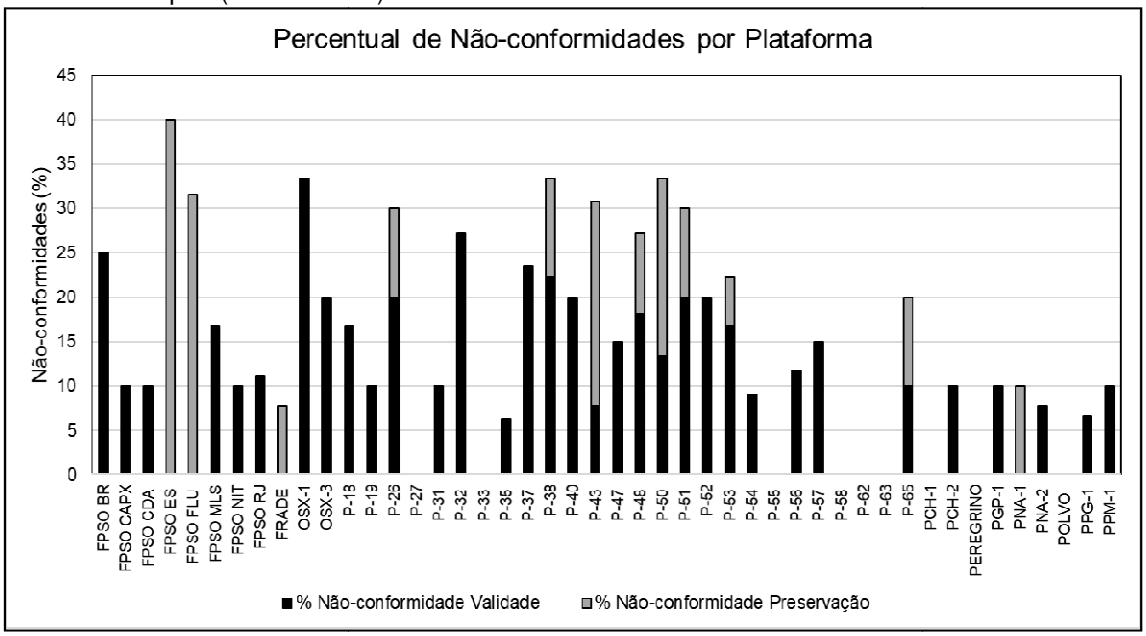
Tabela 7.3 - Resumo do levantamento das não-conformidades (NC) das amostras submetidas aos ensaios de ecotoxicidade da água de produção da Bacia de Campos (2012 a 2016).

	NC de Validade	NC de Preservação	Somatório de NC	Amostras com NC	Total de Amostras analisadas	% Amostras NC
2012-1	8	4	12	**12**	**46**	**26,1**
2012-2	0	4	4	**4**	**49**	**8,2**
2013-1	0	5	5	**5**	**52**	**9,6**
2013-2	1	2	3	**3**	**54**	**5,6**
2014-1	6	0	6	**6**	**52**	**11,5**
2014-2	37	7	44	**38**	**57**	**66,7**
2015-1	0	0	0	**0**	**57**	**0**
2015-2	6	0	6	**6**	**60**	**0,1**
2016-1	1	0	1	**1**	**58**	**1,7**
2016-2	0	8	8	**8**	**60**	**13,3**
Total	59	30	89	**83**	**545**	**15,2**

O percentual de amostras em não-conformidade por ponto de descarte ao longo dos cinco anos, variou de 0% a 100%. O percentual máximo de não-conformidade por plataforma foi de 40% (FPSO-ES), Figura 7.1. Somente 21 dos 73 pontos de descarte (28,8%) não utilizaram nenhuma amostra em não-conformidade para os ensaios de ecotoxicidade no período estudado. Estes pontos de descarte são equivalentes a nove de 46 plataformas, ou seja apenas 19,8% (aprox. 1/5) das plataformas não apresentaram qualquer não-conformidades para os ensaios de ecotoxicidade no período 2012-2016.

Já o número de pontos de descarte por semestre com amostras em não-conformidade variou de 0% a 66,7%, sendo que o semestre 2014-2, foi o que gerou o maior número de amostras não-conformes (38 amostras), equivalente a 66,7% dos pontos de descarte. Somente em um semestre (2015-1) todas as amostras estavam em conformidade para ensaios de ecotoxicidade.

Figura 7.1 - Percentual de não-conformidades dos ensaios de ecotoxicidade da água de produção da Bacia de Campos (2012 a 2016).



<u>Avaliação da não-conformidade sobre a ecotoxicidade das amostras, segundo valores fornecidos pelo ensaio (CENO) – Grupo Controle Equivalente</u>

De acordo com os resultados do teste *t* de comparação entre as médias, os valores de CENO obtidos com amostras em não-conformidade (CENO-NC, N=83) não foi significativamente diferente (p= 0,894) dos valores de CENO do conjunto de

amostras controle, em conformidade (CENO-Conf, N=83). Os resultados detalhados do teste *t* para conformidade de CENO encontram-se na Tabela 7.4.

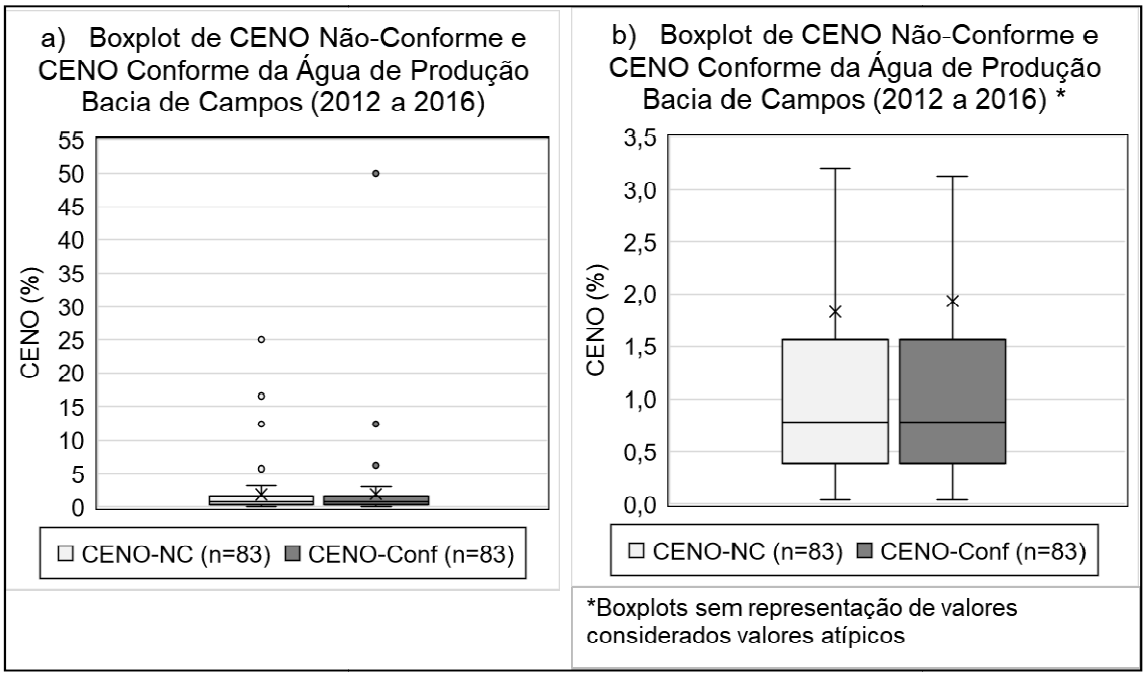
Os boxplot com os dados CENO-Conf e CENO-NC com e sem valores considerados atípicos encontram-se nas Figuras 7.2a e 7.2b respectivamente.

Tabela 7.4 - Resultado do Teste *t* (n=83) para avaliação de efeito das não-conformidades em amostras dos ensaios de ecotoxicidade da água de produção da Bacia de Campos (2012 a 2016).

Estatísticas Descritivas				**Teste t para duas amostras**		
Amostra	**n**	**Média**	**Desvio Padrão**	**Hipótese Nula (H_0)**	**Hipótese Alternativa (H_1)**	**Valor-p**
CENO-NC	83	1,83	3,60	$H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$	$H_1: \mu_1 - \mu_2 \neq 0$	0,894
CENO-Conf	83	1,93	5,59			

n= quantitativo de amostras; μ_1: média de CENO-NC; μ_2: média de CENO-Conf.

Figura 7.2 - Boxplots de CENO-NC Não-conforme (n=83) e CENO-Conf Conforme (n=83) da Água de Produção - Bacia de Campos (2012 a 2016). a) Boxplot com todos os valores representados. b) Boxplots sem representação dos valores atípicos para CENO.



n= quantitativo de amostras

<u>Avaliação da não-conformidade sobre a ecotoxicidade das amostras, segundo valores fornecidos pelo ensaio (CENO) – Grupo Controle Expandido</u>

Em uma abordagem distinta na construção do grupo controle, foram incluídos

em tal grupo, todos os dados provenientes de amostras em conformidade obtidas de todos os pontos de descarte/plataformas (52 de 73 pontos de descarte/plataformas, ou seja, 71,2%) que em uma ou mais amostragem semestral, geraram amostra em não-conformidade.

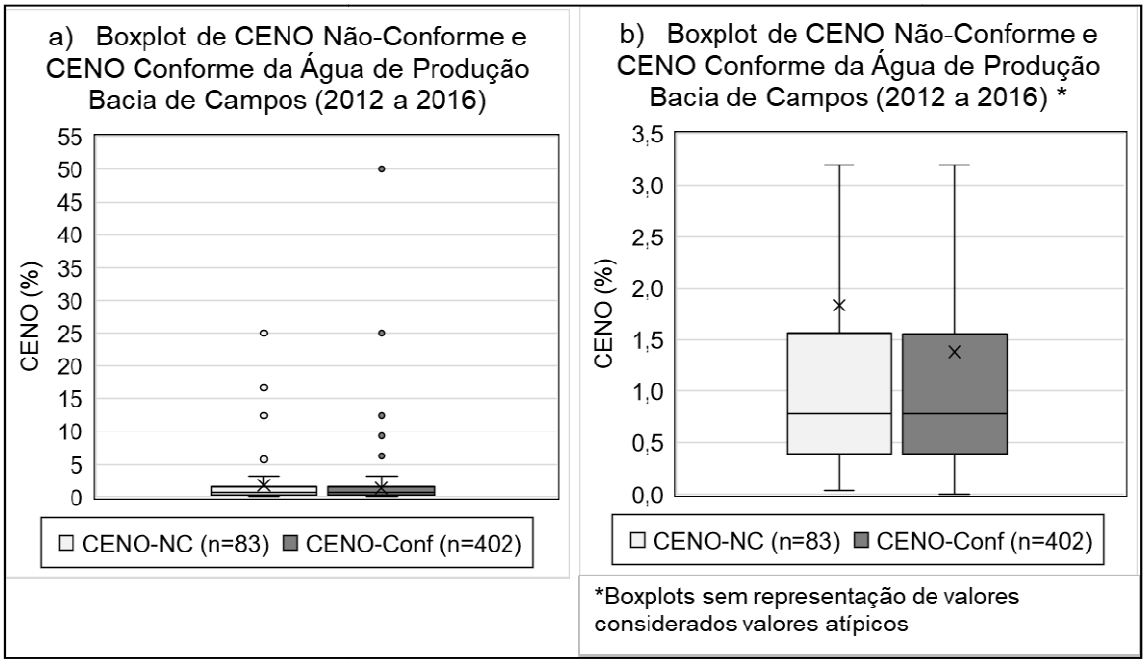
Tal procedimento resultou na comparação (teste *t*) entre médias das amostras em não-conformidade (N=83) versus todas as demais amostras em conformidade das referidas plataformas (N=402). O resultado também indicou ausência de diferenças significativas entre as médias (amostras conformes versus não-conformes) para α = 0,05. Os resultados deste teste se encontram na Tabela 7.5 e nas Figuras 7.3a e 7.3b.

Tabela 7.5 - Resultado do Teste t (n=83 e n=402) para avaliação de efeito das não-conformidades em amostras dos ensaios ecotoxicológicos da água de produção da Bacia de Campos (2012 a 2016).

Estatísticas Descritivas				**Teste *t* para 2 amostras**		
Amostra	**n**	**Média**	**Desvio Padrão**	**Hipótese Nula (H_0)**	**Hipótese Alternativa(H_1)**	**Valor-p**
CENO-NC	83	1,83	3,60	H_0: $\mu_1 - \mu_2 = 0$	H_1: $\mu_1 - \mu_2 \neq 0$	0,294
CENO-Conf	402	1,39	3,04			

n= quantitativo de amostras; μ_1: média de CENO-NC; μ_2: média de CENO-Conf

Figura 7.3 - Boxplots de CENO Não-conforme (n=83) e CENO Conforme (n=402) da Água de Produção - Bacia de Campos (2012 a 2016). a) Boxplot com todos os valores representados. b) Boxplots sem representação dos valores atípicos para CENO.



Portanto, sendo o grupo controle formado por amostras de semestres imediatamente anteriores ou posteriores da mesma plataforma que gerou num dado semestre, amostra em não-conformidade (n=83), quer seja o grupo controle formado por amostras em conformidade de todos os semestres de todas as plataformas que utilizaram amostras não-conformes em um ou mais ensaios ao longo do período, não foi verificada diferença significativa entre a ecotoxicidade gerada por amostras em conformidade e aquela gerada por amostras em não-conformidade.

7.2.3 Formato de apresentação dos relatórios anuais e documentos/laudos apensados

Foi observado que algumas empresas operadoras encaminhavam apenas os relatórios por elas confeccionados, enquanto que outras empresas encaminhavam além de seus relatórios, os laudos originais emitidos pelos laboratórios responsáveis pelas análises químicas e pelos ensaios de ecotoxicidade. Pouquíssimas empresas encaminharam as cadeias de custódia. A prática de não-inclusão de laudos originais ficou mais evidente em relatórios mais recentes (ex: 2016).

7.3 Conclusões

Inicialmente destaca-se que não foi verificada regularidade em aspectos inerentes aos relatórios de monitoramento semestral da água de produção, como por exemplo, as metodologias analíticas aplicadas, a apresentação de laudos originais produzidos pelos laboratórios executores destas análises, além dos relatórios da empresa operadora e a formatação dos relatórios referentes a diferentes plataformas. Assim, recomenda-se que: (i) seja elaborado um modelo de apresentação dos resultados que seja aplicado no futuro a todas plataformas, (ii) que as empresas operadoras contratem laboratórios de análise química que possuam metodologias analíticas com LD e LQ inferiores aos valores orientadores de descarga expressas nas normativas que regulam o descarte de efluentes e de enquadramento de corpos d'água e que (iii) sejam sempre encaminhados além dos relatórios das empresas operadoras, os laudos originais gerados pelos laboratórios

que realizam tanto as análises químicas quanto os ensaios de ecotoxicidade de cada análise e que (iv)os laudos originais, sejam acompanhados pelas cadeias de custódia para cada campanha amostral.

Tais recomendações visam a obtenção de maior rastreabilidade das informações, além de facilitar as análises dos dados de diferentes plataformas ao longo do tempo, referentes a uma mesma plataforma e ao conjunto de plataforma da bacia, com o objetivo de um aprimoramento continuo dos procedimentos, tanto por parte das operadoras, quanto da agência ambiental.

Especificamente sobre os ensaios de ecotoxicidade, verificou-se pela análise individual dos laudos que um percentual considerável de testes ocorreu com amostras em não conformidade com a norma ABNT NBR 15350:2006 (ABNT, 2006) e o manual ANA/CETESB (2011) a despeito da grande maioria dos laboratórios que conduziram tais ensaios sejam acreditados pelo INMETRO com base na ISO 17.025. O percentual de amostras em não-conformidade por semestre, dentre os 10 semestre analisados variou de 0% a 66,7% de amostras não-conformes.

Entretanto, observou-se que a não-conformidade de um número expressivo das amostras não afetou ou interferiu na ecotoxicidade das mesmas, segundo o ensaio de ecotoxicidade conduzido nos moldes determinados pela Resolução CONAMA 393/2007 (CONAMA, 2007).

Portanto, para efeitos práticos de monitoramento, as seguintes não-conformidades praticadas em 83 amostras de diferentes plataformas não representaram qualquer prejuízo ao monitoramento da ecotoxicidade dessas amostras:

(i) permanência das amostras em temperatura ≤ 4 °C entre a coleta e a entrega no laboratório em prazo superior a 48 h (variando de três a treze dias) seguida de congelamento até a realização do ensaio de ecotoxicidade (ultrapassando, portanto, em um a onze dias o prazo preconizado pela Norma;

(ii) realização do ensaio de ecotoxicidade entre 64 a 151 dias após a coleta, com média e desvio padrão de 87±19 dias, em prazos que, portanto, ultrapassavam em quatro a 91 dias o *holding time* preconizado pelas normas.

Portanto, para efeitos de monitoramento, tais não-conformidades não comprometeram a avaliação da toxicidade dos efluentes.

Ainda assim, recomenda-se que no futuro, os laboratórios estejam atentos para essa questão e sigam as indicações das normas vigentes.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FINAIS

Os resultados apresentados na presente investigação evidenciam que, assim como em outras regiões internacionais produtoras de petróleo, a água de produção é o efluente de maior volume de descarte no mar. A legislação ambiental brasileira (Resolução CONAMA 393/2007) concentra esforços no controle das concentrações de óleos e graxas da água de produção e não limita os volumes de descarte deste efluente, não limitando, portanto as cargas poluidoras lançadas anualmente. Assim, com base nos volumes de descarte da água de produção e suas respectivas cargas poluidoras anuais (frente aos volumes de produção de petróleo da bacia), ficou evidenciada uma tendência de aumento do descarte de óleos e graxas no mar, na ordem de centenas de toneladas anuais, podendo essa carga ser ainda maior, considerando que a metodologia para análise de TOG usada durante o período monitorado 2012-2016 (*Standard Methods* 5520-F) subestimava os valores reais de teores de óleos e graxas presentes no efluente, razão pela qual, está sendo substituída.

A exemplo do que ocorre tanto no Brasil quanto em outros países produtores de petróleo, a água de produção da Bacia de Campos apresentou composição variada, dependente da plataforma estudada. Em termos de composição química, foi constatado aumento nas concentrações de radioisótopos e bário presentes neste efluente, quando os dados do período foram comparados a estudos pretéritos na bacia. Em termos de qualidade, o fator mais notável foi o aumento da ecotoxicidade da água de produção no período de 2012 a 2016, também em comparação a estudos pretéritos na bacia.

Especificamente sobre toxicidade da água de produção, os dados analisados indicam que a maior parte da variabilidade da ecotoxicidade deste efluente não pode ser explicada pela variabilidade nas concentrações dos compostos monitorados semestralmente, sugerindo que é preciso ter mais informações sobre a composição da água de produção, como por exemplo, sobre produtos químicos usados nos tratamentos da água e do óleo, assim como as quantidades usadas destes produtos, acompanhados de ensaios de ecotoxicidade para tais substâncias separadamente dos outros componentes da água de produção.

Não foi observada correlação estatisticamente significativa entre TOG na água de produção tratada e a ecotoxicidade do efluente, o que significa que a única variável com limite de lançamento (TOG) não explica a variabilidade encontrada em termos de toxicidade da água de produção.

Para alcance da concentração de efeito não-observado (CENO) há necessidade de diluição da água de produção pós tratamento a menos do que 1%. Com base na análise de componentes principais (PCA), tem-se que dentre as variáveis monitoradas, os BTEX, naftaleno, fenantreno, radioisótopos e salinidade são as mais importantes para caracterizar a variabilidade da água de produção.

Desta forma, entende-se que apenas o controle do TOG na água de produção pode não ser suficiente para garantir que a bacia de Campos seja mantida em níveis controlados de impactos ambientais. Medidas de controle da geração e alternativas ao descarte da água de produção no mar podem ser utilizadas, assim como medidas de melhoria no tratamento da água de produção antes do seu efetivo descarte no mar.

Em termos de possibilidades de melhorias no tratamento da água de produção, o estudo de caso sobre eficiência de tratamento indica que uso de filtros pode reduzir de forma significativa alguns parâmetros químicos e a toxicidade final da água de produção. Apesar disso, apenas duas das 46 plataformas que tratam água de produção possuíam sistemas de tratamento contendo filtros no período estudado. As plataformas da Bacia de Campos estavam primordialmente equipadas com sistemas de tratamento cujo objetivo é a separação física entre óleo livre e água. Entende-se, portanto, que mesmo com as tendências de aumento de descarte da água de produção os seus impactos ambientais podem ser reduzidos de forma significativa, caso os sistemas de tratamento sejam aperfeiçoados com o uso de equipamentos mais eficientes, como o observado com o uso de filtros.

Em resumo, para a melhoria do gerenciamento da água de produção sugere-se as seguintes medidas adicionais:

Quanto à informação disponibilizada à agência ambiental em relatórios anuais:

(i) registrar volumes e quantidades (concentrações) dos produtos químicos usados nos processos de exploração de petróleo e da água de produção;

(ii) nos relatórios de carga poluidora, incluir além do TOG, as variáveis mais relacionadas à toxicidade;

Quanto a estudos adicionais para melhor compreensão dos impactos em potencial;

(iii) conduzir um estudo de ecotoxicidade com os produtos químicos (isoladamente e em misturas) utilizados nos processos de exploração de petróleo para melhor compreensão da contribuição dos mesmos para a toxicidade final observada na água de produção;

(iv) analisar a qualidade da água de produção não apenas depois, mas também antes do tratamento (informação atualmente não-disponível), a fim de verificar a eficiência dos tratamentos aplicados;

(v) incluir indicador de toxicidade da água de produção como um dos indicadores de maior atenção, a exemplo do foco dado aos teores de TOG, aumentando a frequência dos ensaios de ecotoxicidade para trimestral (atualmente é conduzido um ensaio por semestre por plataforma) mantendo as análises químicas com frequência semestral como atualmente;

Quanto a possíveis melhorias nos sistemas de tratamento/gestão da água de produção:

(vi) instalar nas plataformas, equipamentos de tratamento capazes de reduzir os compostos mais associados à toxicidade da água de produção (ex: filtros, a exemplo do que ocorre atualmente em duas plataformas);

(vii) conduzir uma avaliação de impactos ambientais e gerenciamento do descarte de efluentes, considerando a carga poluidora recebida pela bacia, ou por áreas da bacia, e não apenas o descarte pontual de uma plataforma;

(viii) reduzir gradativamente o volume descartado de água de produção, através da implementação de estratégias de reuso como, por exemplo, reinjeção nos reservatórios.

Apesar da água de produção ser o efluente de maior volume de descarte, as plataformas descartam outros tipos de efluentes que também apresentam potencial de impactar o ambiente marinho e, portanto, devem ser melhor compreendidos e monitorados. Os efluentes de sistemas de injeção de água com URS, por exemplo, destacam-se por conta do crescimento de volume descartado ao longo do tempo. Atualmente o Projeto de Controle da Poluição exige apenas o registro dos volumes descartados. Como estes efluentes possuem produtos químicos, tais como

inibidores de incrustação e biocidas, indica-se que seja realizado maior controle das taxas de aplicação destes produtos, bem como monitoramento da toxicidade final destes efluentes. Portanto, para a melhoria do gerenciamento dos efluentes de sistema de injeção de água sugere-se as seguintes medidas adicionais:

(i) registrar os volumes e concentrações dos produtos químicos aplicados, tanto no efluente operacional quanto nos efluentes gerados na limpeza das membranas;
(ii) conduzir ensaios de ecotoxicidade com estes efluentes descartados;
(iii) monitorar os efluentes de sistemas de injeção também que não utilizam unidades de remoção de sulfatos.

A análise dos dados de águas oleosas apontou que os registros dos descartes, ou de outra eventual destinação, foram inconstantes no período. Porém, mesmo com ausência de dados ficou evidente que os descarte de águas oleosas resultam em descarte de toneladas de óleos e graxas no mar. Indica-se que assim como sugerido para os demais efluentes, que a ecotoxicidade final deste efluente seja avaliada e registrada e não apenas seu volume de descarte como ocorre atualmente.

Em termos de registro e documentação dos descartes dos efluentes, observou-se a ausência de regularidade de formato e conteúdos nos relatórios de monitoramento dos efluentes, Relatório de PCP, Relatório Anual de Carga Poluidora e Relatório de Atendimento à CONAMA 393/2007. Em termos de documentação do gerenciamento dos efluentes sugere-se:

(i) criar um modelo de apresentação dos resultados para água de produção, facilitando assim, estudos futuros com os dados, a exemplo da presente dissertação;
(ii) realizar as análises químicas em laboratórios cujos LD e LQ sejam inferiores aos valores orientadores de variáveis expressas na normativa de enquadramento de corpos d'água;
(iii) enviar ao IBAMA os laudos originais das análises químicas e dos ensaios ecotoxicológicos, bem como as cadeias de custódia e não apenas os relatórios elaborados pelas empresas exploradoras;

(iv) registrar nos relatórios, os equipamentos/sistemas efetivamente empregados nos tratamentos dos efluentes.

Finalmente, cabe registrar que a grande relevância para a economia nacional e regional da atividade de exploração de petróleo e gás justifica todos os esforços e investimentos para o aprimoramento do controle e prevenção dos impactos ambientais resultantes da mesma.

REFERÊNCIAS

ABDEL-SHAFY, Hussein I.; MANSOUR, Mona S.M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. **Egyptian Journal of Petroleum**, [s.l.], v. 25, n. 1, p.107-123, mar. 2016. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2006 NBR. 15350, 2006. Ecotoxicologia aquática–**Toxicidade crônica de curta duração**–Método de ensaio com ouriço-do-mar (Echinodermata: Echinoidea).

ALVES, Shari Liliana Machado. **Contribuição para o estudo do tratamento de Águas residuais provenientes da indústria de extração de petróleo.** 2014. 124 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2014

ALZAHRANI, Salem et al. Comparative study of NF and RO membranes in the treatment of produced water II: Toxicity removal efficiency. **Desalination**, [s.l.], v. 315, p.27-32, abr. 2013b. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2012.12.014.

_____. Comparative study of NF and RO membranes in the treatment of produced water—Part I: Assessing water quality. **Desalination**, [Sl.], v. 315, p.18-26, abr. 2013a. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2012.12.004.

ALZAHRANI, Salem; MOHAMMAD, Abdul Wahab. Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: A review. **Journal of Water Process Engineering**, [s.l.], v. 4, p.107-133, dez. 2014. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.09.007.

ANA, Agência Nacional de Água; CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.

ANP, Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2017.** Rio de Janeiro: ANP, 2017a. 263 p. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/WWWANP/publicacoes/anuario-estatistico/3819-anuario-estatistico-2017>. Acesso em: 16 out. 2017

_____. **Oportunidades no Setor de Petróleo e Gás Natural no Brasil:** Rodadas de Licitações 2017-2019. Rio de Janeiro: ANP, 2017b. 24 p. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/WWWANP/publicacoes/livros-e-revistas/3822-oportunidades-no-setor-de-petroleo-e-gas-natural-no-brasil-rodadas-de-licitacoes-2017-2019>. Acesso em: 16 out. 2017.

_____ . **Petróleo e Estado.** Rio de Janeiro: ANP, 2015. 312 p. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/livros_e_revistas/livro-petroleo-e-estado-ANP.pdf>. Acesso em: 23 jan. 2018.

_____ . **Shapefile de Dados.** 2017c. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/exploracao-e-producao-de-oleo-e-gas/dados-tecnicos/shape-file-de-dados>. Acesso em: 11 nov. 2017.

ARTHUR, J. Daniel et al. **Management of Produced Water from Oil and Gas Wells:** Paper #2-17. [s.l.]: National Petroleum Council, 2011. 32 p.

ARTHUR, J. Daniel; LANGHUS, Bruce G.; PATEL, Chirag. **Technical Summary of Oil & Gas Produced Water Treatment TECHNOLOGIES.** Oklahoma, U.S: All Consulting, 2005. 53 p. Disponível em: <https://dvikan.no/ntnu-studentserver/reports/ALLConsulting-WaterTreatmentOptionsReport.pdf>. Acesso em: 28 nov. 2016.

BADER, M. S. H. Seawater versus produced water in oil-fields water injection operations. **Desalination**, [s.l.], v. 208, n. 1-3, p.159-168, abr. 2007. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2006.05.024.

BAIRD, Colin; CANN, Michael. **Química Ambiental.** 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. 844 p.

BAKKE, Torgeir; KLUNGSØYR, Jarle; SANNI, Steinar. Environmental impacts of produced water and drilling waste discharges from the Norwegian offshore petroleum industry. **Marine Environmental Research**, [s.l.], v. 92, p.154-169, dez. 2013. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.marenvres.2013.09.012.

BRASIL. Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. **Lei Nº 6.938/1981**. Brasília, DF: D.O.U., 2 nov. 1981

_____. Lei nº 9.478, de 06 de agosto de 1997. Dispõe sobre a política energética nacional, as atividades relativas ao monopólio do petróleo, institui o Conselho Nacional de Política Energética e a Agência Nacional do Petróleo e dá outras providências. **Lei Nº 9.478/1997**. Brasília, DF: D.O.U., 07 ago. 1997.

_____. Lei Nº 12.351, de 22 de dezembro de 2010. Dispõe sobre a exploração e a produção de petróleo, de gás natural e de outros hidrocarbonetos fluidos, sob o regime de partilha de produção, em áreas do pré-sal e em áreas estratégicas; cria o Fundo Social - FS e dispõe sobre sua estrutura e fontes de recursos; altera dispositivos da Lei no 9.478, de 6 de agosto de 1997; e dá outras providências. **Lei N° 12.351/2010**. Brasília, DF: D.O.U., 23 dez. 2010.

BRETAS, Eduardo. AVALIAÇÃO TOXICOLÓGICA DA ÁGUA PRODUZIDA DE UMA PLATAFORMA OFF SHORE DE GÁS NATURAL. **Revista Ceciliana**, [s. L.], v. 1, n. 3, p.50-53, jun. 2011.

CCME, Canadian Council of Ministers of the Environment. Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life. In: **Canadian environmental quality guidelines**, Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999. Disponível em: <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/en/index.html#void>. Acesso em: 10 out. 2017

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Apêndice D - Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade. In: CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2015.** São Paulo: CETESB, 2016 (Série Relatórios). Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2013/11/Ap%C3%AAndice-D-Significado-Ambiental-e-Sanit%C3%A1rio-das-Vari%C3%A1veis-de-Qualidade-1.pdf>. Acesso em: 22 fev. 2018.

CLARK, C. E.; VIEL, J. A. (Org.). **Produced water volumes and management practices in the United States.** [s. L.]: Argonne National Laboratory (anl), 2009. (ANL/EVS/R-09-1).

C-NLOPB, CANADA-NEWFOUNDLAND AND LABRADOR OFFSHORE PETROLEUM BOARD. **Offshore Waste Treatment Guidelines.** Canadá: C-NLOPB, 2010. Disponível em: <https://www.cnsopb.ns.ca/pdfs/owtg_redraft.pdf>. Acesso em: 07 maio 2016.

COCA-PRADOS, José; GUTIÉRREZ-CERVELLÓ, Gemma; BENITO, José M. Treatment of Oily Wastewater. In: COCA-PRADOS, José; GUTIÉRREZ-CERVELLÓ, Gemma. **Water Purification and Management.** Netherlands: Springer, 2009. Cap. 1. p. 1-55. (NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security).

CONAMA, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Resolução CONAMA N° 357/2005**. Brasília, DF: D.O.U., 18 mar. 2005.

_____. Resolução nº 393, de 08 de agosto de 2007. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências. **Resolução CONAMA N° 393/2007**. Brasília, DF: D.O.U., 09 ago. 2007.

_____. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Resolução CONAMA N° 420/2009**. Brasília, DF: D.O.U., 30 dez. 2009.

_____. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Resolução CONAMA N° 430/2011**. Brasília, DF: D.O.U., 16 maio 2011.

DÓREA, Haroldo S. et al. Analysis of BTEX, PAHs and metals in the oilfield produced water in the State of Sergipe, Brazil. **Microchemical Journal**, [s.l.], v. 85, n. 2, p.234-238, abr. 2007. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2006.06.002.

E&P FORUM, Oil Industry International Exploration and Production Forum; UNEP, Unep Industry and Environment. **Environmental management in oil and gas exploration and production:** An overview of issues and management approaches. [s.l.]: E&P Forum/UNEP, 1997. 76 p. (UNEP IE/PAC Technical Report 37 E&P Forum Report 2.72/254). Disponível em: <https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/8275/-Environmental%20Management%20in%20Oil%20&%20Gas%20Exploration%20&%20Production-19972123.pdf?sequence=2&isAllowed=y>. Acesso em: 22 fev. 2018.

EKINS, Paul; VANNER, Robin; FIREBRACE, James. Zero emissions of oil in water from offshore oil and gas installations: economic and environmental implications. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 15, n. 13-14, p.1302-1315, set. 2007. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2006.07.014.

ELLIS, J.I. et al. Environmental management frameworks for offshore mining: the New Zealand approach. **Marine Policy**, [s.l.], v. 84, p.178-192, out. 2017. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.marpol.2017.07.004.

EPA, United States Environmental Protection Agency. **Oily Bilgewater Separators.** Washington, U.S: EPA Office Of Wastewater Management, 2011. 98 p. (EPA 800-R-11-007). Disponível em: <https://www3.epa.gov/npdes/pubs/vgp_bilge.pdf>. Acesso em: 07 dez. 2016.

EPE, Empresa de Pesquisa Energética (Brasil). **Balanço Energético Nacional 2017:** Ano base 2016. Rio de Janeiro: EPE, 2017. 292 p. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2017.pdf>. Acesso em: 23 jan. 2018.

FAKHRU'L-RAZI, Ahmadun et al. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 170, n. 2-3, p.530-551, 30 out. 2009. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.044.

FARAG, Aïda M.; HARPER, David D. A review of environmental impacts of salts from produced waters on aquatic resources. **International Journal of Coal Geology**, [s.l.], v. 126, p.157-161, jun. 2014. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.coal.2013.12.006.

FINGAS, Mervin. **Basics of oil spill cleanup**. 2 ed. Lewis Publishers. CRC Press, LLC, 2001. 233p

GABARDO, Irene Terezinha. **Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar.** 2007. 250 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

GERBA, Charles P. Environmental Toxicology. In: PEPPER, Ian L.; GERBA, Charles P.; BRUSSEAU, Mark L. (Ed.). **Environmental and Pollution Science.** 2. ed. Elsevier, 2006. Cap. 13. p. 183-211.

GOMES, Ana Paula Pereira. **Gestão Ambiental da Água Produzida na Indústria de Petróleo:** Melhores Práticas e Experiências Internacionais. 2014. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Planejamento Energético, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

GPO. UNITED STATES GOVERNMENT PUBLISHING OFFICE. Electronic Code of Federal Regulations: Protection of Environment - Oil and Gas Extraction Point Source Category. Title 40, Chapter I, Subchapter N, Part 435, Subart A -Offshore Subcategory, § 435.13. Government Publishing Office. Disponível em: <https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=fbb8f7eed8f4e4ccf2e5ffee8e8705d6&mc=true&node=pt40.32.435&rgn=div5#se40.32.435_113>. Acesso em 04 mar. 2018

GUERRA, Katie; DAHM, Katharine; DUNDORF, Steve. **Oil and Gas Produced Water Management and Beneficial Use in the Western United States.** Science and Technology Program Report No. 157. Denver, Colorado: U.S. Department of The Interior Bureau of Reclamation, 2011. (S&T Report No. 157). Disponível em: <https://www.usbr.gov/research/dwpr/reportpdfs/report157.pdf>. Acesso em: 07 maio 2016.

HOLDWAY, Douglas A. The acute and chronic effects of wastes associated with offshore oil and gas production on temperate and tropical marine ecological processes. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 44, n. 3, p.185-203, mar. 2002. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/s0025-326x(01)00197-7.

HOSSEINI, Ali et al. Review of research on impacts to biota of discharges of naturally occurring radionuclides in produced water to the marine environment. **Science of The Total Environment**, [s.l.], v. 438, p.325-333, nov. 2012. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.047.

HUDGINS, Charles M. Jr. Chemical Use in North Sea Oil and Gas E&P. **Society of Petroleum Engineers: JPT.** [s.l.], p. 67-74. jan. 1994.

IBAMA, INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (Brasil). Diretoria de Licenciamento Ambiental. Coordenação Geral de Petróleo e Gás. Nota Técnica nº 01/11, de 22 de março de 2011. Diretrizes para apresentação, implementação e para elaboração de relatórios, nos processos de licenciamento ambiental dos empreendimentos marítimos de exploração e produção de petróleo e gás. **Projeto de Controle da Polução**: Nota Técnica CGPEG/DILIC/IBAMA Nº 01/11. Rio de Janeiro, RJ: IBAMA 22 mar. 2011.

_____. Parecer Técnico nº 43/2017-COPROD/CGMAC/DILIC. Processo n° 02022.011106/2002-86. Brasília, 2017.

_____. Termo de Compromisso. Processo n° 02001.000128/2018. Brasília, 2018.

IFC, International Finance Corporation – World Bank Group. **ENVIRONMENTAL, HEALTH, AND SAFETY GUIDELINES FOR OFFSHORE OIL AND GAS DEVELOPMENT.** [s.l.]: IFC, 2015. (General EHS Guidelines). Disponível em: <https://www.ifc.org/wps/wcm/connect/f3a7f38048cb251ea609b76bcf395ce1/FINAL_Jun+2015_Offshore+Oil+and+Gas_EHS+Guideline.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 13 dez. 2016.

IGUNNU, Ebenezer T.; CHEN, George Z. Produced water treatment technologies. **International Journal of Low-carbon Technologies**, [s.l.], v. 9, n. 3, p.157-177, 4 jul. 2012. Oxford University Press (OUP). http://dx.doi.org/10.1093/ijlct/cts049

IOGP, International Association of Oil & Gas Producers. **Environmental performance indicators – 2016 data.** [s.l.]: IOGP, 2017. 84 p. (REPORT 2016e). Disponível em: <https://www.iogp.org/bookstore/product/environmental-performance-indicators-2016-data/>. Acesso em: 22 jan. 2018.

_____. **Fate and effects of naturally occurring substances in produced water on the marine environment.** [s. L.]:IOGP, 2005. 42 p. (Report N°: 364). Disponível em: <https://www.iogp.org/bookstore/product/fate-and-effects-of-naturally-occurring-substances-in-produced-water-on-the-marine-environment/>. Acesso em: 16 dez. 2017.

JAMALY, Sanaa; GIWA, Adewale; HASAN, Shadi Wajih. Recent improvements in oily wastewater treatment: Progress, challenges, and future opportunities. **Journal of Environmental Sciences**, [s.l.], v. 37, p.15-30, nov. 2015. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2015.04.011.

JUDD, S. et al. The size and performance of offshore produced water oil-removal technologies for reinjection. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 134, p.241-246, set. 2014. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.07.037. KAISER, H. F. The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. Psychometrika, v. 23, n. 3.p. 187- 200, 1958 apud HONGYU, Kuang; SANDANIELO, Vera Lúcia Martins; OLIVEIRA, Gilmar Jorge Junior. Análise de Componentes Principais: resumo teórico, aplicação e interpretação. **E&S Engineering and Science**, v. 5, n. 1, p. 83-90, 2016.

LANDA, Edward R. Naturally occurring radionuclides from industrial sources: characteristics and fate in the environment. **Radioactivity in The Environment**, [s.l.], p.211-237, 2007. Elsevier. http://dx.doi.org/10.1016/s1569-4860(06)10010-8.

LEGNER, Carla. Nanofiltração ganha mercado em aplicações offshore. **Revista Meio Filtrante.** São Paulo, 62 ed., maio/abril 2013. Disponível em: <http://www.meiofiltrante.com.br/edicoes.asp?id=853&link=ultima&fase=C>. Acesso em: 13 nov. 2016.

LEUSCH, Frederic; BARTKOW, Michael. A short primer on benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX) in the environment and in hydraulic fracturing fluids. **Smart Water Res Centre**, v. 189, p. 1-8, 2010. Disponível em: <https://www.ehp.qld.gov.au/management/coal-seam-gas/pdf/btex-report.pdf> Acesso em 09 mar 2018.

MARPOL 73/78 - **Regras para prevenção de poluição por óleo**: ANEXO I. In: Convenção Internacional Para A Prevenção da Poluição Por Navios MARPOL Nº 73/78, de 02 de novembro de 1973.

MARTINS, Silas Sarkiz da Silva et al. PRODUÇÃO DE PETRÓLEO E IMPACTOS AMBIENTAIS: ALGUMAS CONSIDERAÇÕES. **Holos**, Natal, v. 6, p.54-76, 11 dez. 2015. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN). http://dx.doi.org/10.15628/holos.2015.2201. Disponível em: <10.15628/holos.2015.2201>. Acesso em: 16 dez. 2017.

MCLAUGHLIN, Christine et al. Characterizing shipboard bilgewater effluent before and after treatment. **Environmental Science and Pollution Research**, [s.l.], v. 21, n. 8, p.5637-5652, 14 jan. 2014. Springer Nature. http://dx.doi.org/10.1007/s11356-013-2443-x.

MINITAB Inc. **Suporte ao Minitab 18.** 2018. Disponível em: <http://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/>.

MMA, MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Portaria nº 422, de 26 de outubro de 2011. Dispõe sobre procedimentos para o licenciamento ambiental federal de atividades e empreendimentos de exploração e produção de petróleo e gás natural no ambiente marinho e em zona de transição terra-mar. **Portaria N° 422/2011**. Brasília, DF: D.O.U., nº 208, de 28 de out. 2011.

MME, Ministério de Minas e Energia. **BOLETIM ANUAL DE EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO DE PETRÓLEO E GÁS NATURAL - 2016.** 4. ed. Brasília: MME, 2017. 20 p. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/10584/2533848/Boletim+Anual+de+Explora%C3%A7%C3%A3o+e+Produ%C3%A7%C3%A3o+de+Petr%C3%B3leo+e+G%C3%A1s+Natural+2016/2b9f3123-cd34-4ce7-aeca-1a4084fd0431;jsessionid=A3456828841B2821484F4F1C1A365221.srv155>. Acesso em: 16 out. 2017.

MME, Ministério de Minas e Energia; EPE, Empresa de Pesquisa Energética. **NOTA TÉCNICA DEA 29/14:** Abordagem socioambiental da expansão da Produção de Petróleo e Gás Natural. Rio de Janeiro: Mme/epe, 2014. (Plano Decenal de Energia). Disponível em: <http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-253/topico-317/Abordagem%20socioambiental%20da%20expans%C3%A3o%20da%20Produ%C3%A7%C3%A3o%20de%20Petr%C3%B3leo%20e%20G%C3%A1s%20Natural[1].pdf>. Acesso em: 17 nov. 2017.

_____. **Plano Decenal de Expansão de Energia 2026.** Brasília: MME/EPE, 2017. 271 p. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-40/PDE2026.pdf>. Acesso em: 17 nov. 2017.

MME, MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA; MMA, MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Portaria Interministerial MME/MMA nº 198/2012. Brasília, DF: D.O.U, 09 abr. 2012.

MORAIS, José Mauro de. **Petróleo em águas profundas:** uma história tecnológica da Petrobras na exploração e produção offshore. Brasília: Petrobras, 2013. 424 p. Disponível em: <http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/livros/livros/livro_petrobras_aguas_profundas.pdf>. Acesso em: 23 jan. 2018.

MOTTA, Albérico Ricardo Passos da et al. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 18, n. 1, p.15-26, jan-mar. 2013.

MUNIRASU, Selvaraj; HAIJA, Mohammad Abu; BANAT, Fawzi. Use of membrane technology for oil field and refinery produced water treatment—A review. **Process Safety and Environmental Protection**, [s.l.], v. 100, p.183-202, mar. 2016. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2016.01.010.

NEFF, Jerry; LEE, Kenneth; DEBLOIS, Elisabeth M. Produced Water: Overview of Composition, Fates, and Effects. In: LEE, Kenneth; NEFF, Jerry (Ed.). **Produced Water:** Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies. New York, U.S.: Springer, 2011. p. 3-54. http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4614-0046-2_1.

ODDONE, Décio. **A retomada do setor petrolífero brasileiro e as mudanças regulatórias necessárias**. In: VII Seminário sobre Matriz Energética e Segurança Energética Brasileira e 13ª Brazil Energy and Power, Rio de Janeiro: ANP, 2017. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/palestra/4140-a-retomada-do-setor-petrolifero-brasileiro-e-as-mudancas-regulatorias-necessarias>. Acesso em: 20 nov. 2017.

O'ROURKE, Dara; CONNOLLY, Sarah. JUST OIL? THE DISTRIBUTION OF ENVIRONMENTAL AND SOCIAL IMPACTS OF OIL PRODUCTION AND CONSUMPTION. **Annual Review of Environment and Resources**, [s. L.], v. 28, p.587-617, nov. 2003.

OSPAR, Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic. **Background Document concerning Techniques for the Management of Produced Water from Offshore Installations**: OSPAR Commission, 2013. 124 p. (Offshore Industry Series). Disponível em: <https://www.ospar.org/documents?v=7343>. Acesso em: 12 out. 2016.

_____. **Overview assessment of the implementation of OSPAR Recommendation 2001/1 for the management of produced water from offshore installations**. Offshore Industry Series n° 502/2012. London, 2010

PETROBRAS, Petróleo Brasileiro S.A. **Atividade de Produção e Escoamento de Petróleo e Gás Natural do Polo Pré-Sal da Bacia de Santos - Etapa 2.** Santos: Petrobras, 2013. (Estudo de Impacto Ambiental).

_____. **Infográfico Tipos de Plataformas.** 2017. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/infograficos/tipos-de-plataformas/desktop/index.html#>. Acesso em: 10 nov. 2017.

_____. **Noções Básicas de Processamento de Óleo**. Curso de Formação de Operações de Produção. Macaé, 2006. 103p. Apostila

PICHTEL, John. Oil and Gas Production Wastewater: Soil Contamination and Pollution Prevention. **Applied and Environmental Soil Science**, [s.l.], v. 2016, p.1-24, 2016. Hindawi Limited. http://dx.doi.org/10.1155/2016/2707989.

PPSA, Empresa Brasileira de Administração de Petróleo e Gás Natural S.a. Pré-sal Petróleo S.A. **Pré-Sal Petróleo**. 2017. Disponível em: <http://www.presalpetroleo.gov.br>. Acesso em: 10 nov. 2017.

SATHTHASIVAM, J.; LOGANATHAN, K.; SARP, S. An overview of oil–water separation using gas flotation systems*.* **Chemosphere.** v.144, p 671-680, *2016.*

SPINELLI, Luciana S. et al. Desemulsificante, floculante e inibidor de incrustação: efeito das bases poliméricas sobre a sinergia do sistema. In: **3° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, 2005, Salvador: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP, 2005.

SU, Baowei et al. Study on seawater nanofiltration softening technology for offshore oilfield water and polymer flooding. **Desalination**, [s.l.], v. 297, p.30-37, jul. 2012. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2012.04.014.

TEIXEIRA, Izabella Mônica Vieira. **O Uso da Avaliação Ambiental Estratégica no Planejamento da Oferta de Blocos para Exploração e Produção de Petróleo e Gás Natural no Brasil:** Uma Proposta. 2008. 308 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação de Engenharia, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

THOMAS, José Eduardo (Org.). **Fundamentos de engenharia do petróleo.** 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência :Petrobras, 2004. 271 p.

VEGUERIA, S.F. Jerez; GODOY, J. M.; MIEKELEY, N. Environmental impact studies of barium and radium discharges by produced waters from the “Bacia de Campos” oil-field offshore platforms, Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 62, n. 1, p. 29-38, 2002.

VEIL, John A. et al. **A white paper describing produced water from production of crude oil, natural gas, and coal bed methane.** U.S: Argonne National Laboratory, 2004. 87 p. Disponível em: <http://www.ipd.anl.gov/anlpubs/2004/02/49109.pdf>. Acesso em: 19 set. 2017.

VEIL, John A. Produced Water Management Options and Technologies. In: LEE, Kenneth; NEFF, Jerry (Ed.). **Produced Water:** Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies. New York, U.S.: Springer, 2011. p. 537-571. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0046-2_29

WALKER, D.B.; BSUMGARTNER, D. J., GERBA, C.P.; FITZSIMMONS, K. Surface water pollution. In: PEPPER, I.L.; GERBA, C.P.; BRUSSEAU, M.L. (Edi.). **Environmental and Pollution Science**. 2 ed. Elsevier, 2011. p. 279-311.

ZSIRAI, T. et al. Ceramic membrane filtration of produced water: Impact of membrane module. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 165, p.214-221, jun. 2016. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.04.001.

APÊNDICE A: IDENTIFICAÇÃO DAS PLATAFORMAS E VOLUMES GERADOS

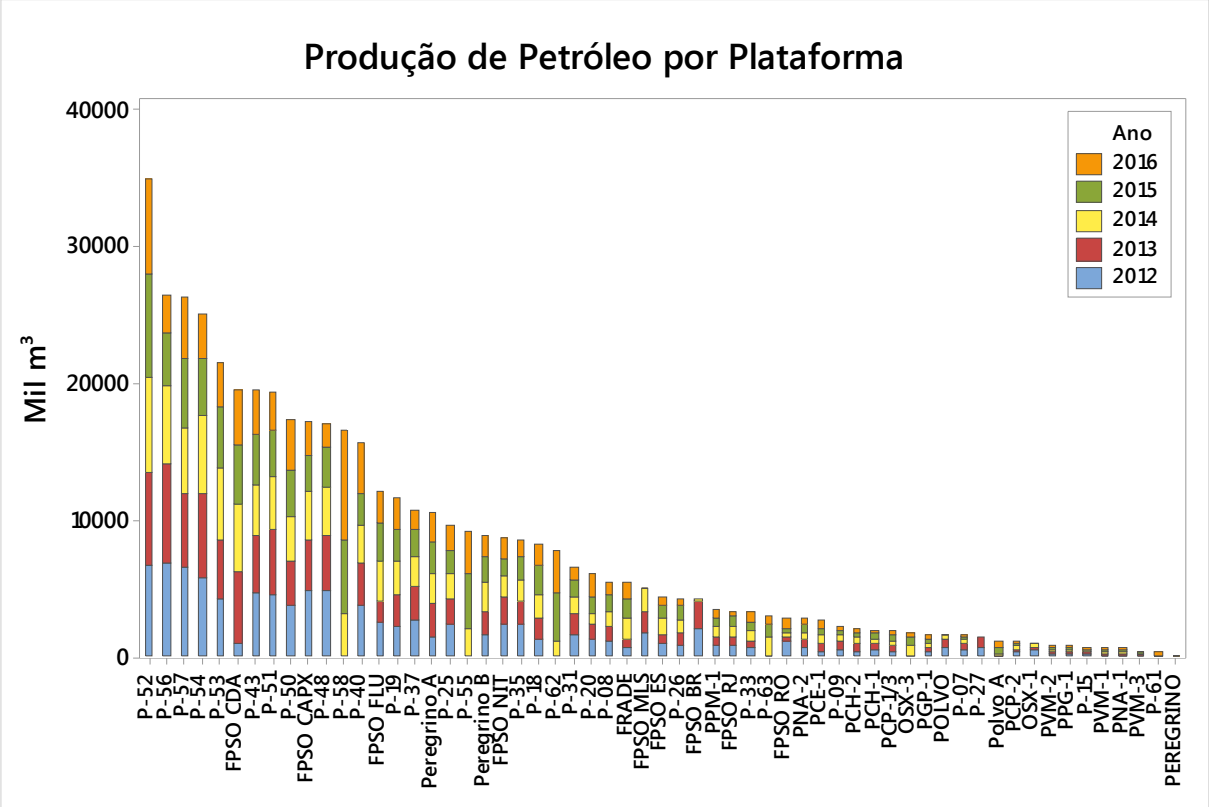
Apêndice A.1 Processos de licenciamento consultados.

Plataformas	Processo IBAMA	Empreendimento	Licença
FPSO BRASIL	02022.004390/ 2001-46	Sistema de Produção e Escoamento de Óleo e Gás Natural do Módulo 1A, Fase 1, do Campo de Roncador, na Bacia de Campos	RLO 286/2002
FPSO CAPIXABA	02022.002617/ 2006	Sistema de Produção e Escoamento de Petróleo e Gás Natural nos Campos de Cachalote e Baleia Franca, Fase 1, no âmbito do Desenvolvimento Integrado da Produção e Escoamento de Petróleo e Gás Natural na área do "Parque das Baleias" e Campo de Catuá, Bacia de Campos	LO 927/2010
FPSO CIDADE DE ANCHIETA	02022.002617/ 2006	Piloto de Produção do Pré-Sal de Baleia Azul, Bacia de Campos	LO 1090/2012
FPSO CIDADE DE NITERÓI	02022.002217/ 2007	Sistema de Produção e Escoamento de Petróleo e Gás Natural do Módulo 2 do Campo de Marlim Leste, Bacia de Campos	LO 820/2009
FPSO CIDADE DO RIO DE JANEIRO	02022.001266/ 2004-89	Sistema de Produção e Escoamento de Petróleo e Gás Natural na área do Poço 1-RJS-409, Concessão de Espadarte, Bacia de Campos	RLO 594/2007
FPSO ESPÍRITO SANTO	02022.003007/ 2005	Sistema de Produção e Escoamento de Petróleo e Gás no Parque das Conchas - Bloco BC-10, Bacia de Campos	RLO 847/2009
FPSO FLUMINENSE	02022.004188/ 2001-13	Sistema de Produção e Escoamento de Petróleo e Gás Natural dos Campos de Bijupirá/Salema, Bacia de Campos	RLO 336/2003
FPSO FRADE	02022.007057/ 2000	Sistema de Produção de Petróleo no Campo de Frade, Bacia de Campos	RLO 845/2009
FPSO Marlim Sul	02022.004527/ 2002-80	Sistema de Produção e Escoamento do Módulo 1 do Campo de Marlim Sul, Bacia de Campos	LO 390/2004
FPSO OSX_1	02022.000204/ 2010	Teste de Longa Duração e Desenvolvimento da Produção de Waimea, no Bloco BM-C-41, Bacia de Campos	LO 1064/2011
FPSO OSX_3	02022.001019/ 2011	Desenvolvimento e Escoamento da Produção de Petróleo nos Blocos BM-C-39 e BM-C-40, Bacia de Campos	LO 1002/2013
FPSO PEREGRINO, Peregrino A, Peregrino B	02022.001967/ 2006	Sistema de Produção e Escoamento de Petróleo e Gás Natural do Campo de Peregrino, Bacia de Campos	RLO 1016/2011
FPSO POLVO, Polvo A	02022.010661/ 2004	Sistema de Produção de Petróleo no Campo de Polvo, Bacia de Campos	RLO 625/2007

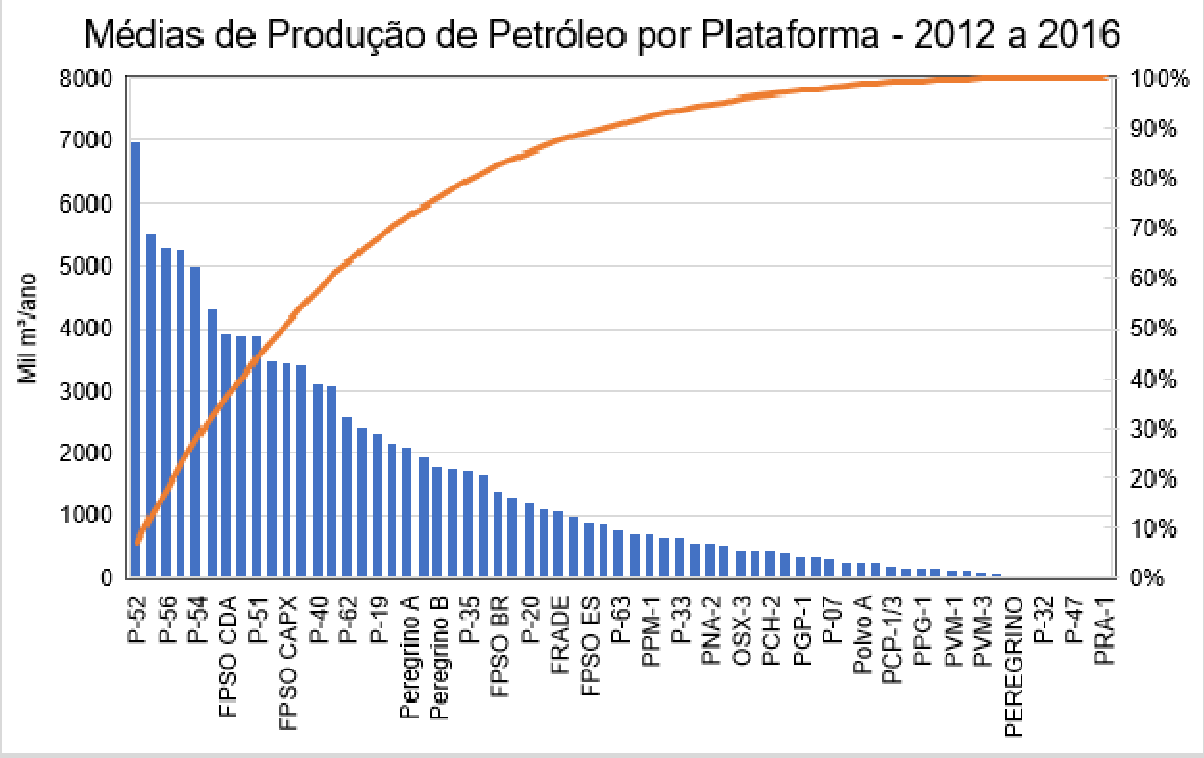
FPSO Rio das Ostras	02022.004303/ 2005-91	Produção para Pesquisa do Reservatório Membro Siri, na Concessão de Badejo, Bacia de Campos	Várias licenças
FSO CIDADE DE MACAÉ	02022.002293/ 2005	Sistema de Rebombeio Autônomo e Escoamento dos Campos de Marlim Leste, Marlim Sul e Roncador, Bacia de Campos	RLO 684/2007
P- 38, P- 40	02001.003612/ 1996-95	Sistema de Produção e Escoamento de Óleo e Gás do Módulo I do Campo de Marlim Sul, Bacia de Campos	RLO 180/2001
P- 43	02022.004192/ 2001-82	Produção e Escoamento de óleo e Gás no Campo de Barracuda, Bacia de Campos	RLO 416/2004
P- 47	02022.002789/ 2002-81	Sistema de Tratamento e Escoamento de Óleo da fase 2 do Campo de Marlim, Bacia de Campos	477/2005
P- 48	02022.004191/ 2001-10	Produção e Escoamento de óleo e Gás no Campo de Caratinga, Bacia de Campos	RLO 426/2005
P- 50	0200.004389/2 001-67	Sistema de Produção e Escoamento de Petróleo e Gás do Campo de Albacora Leste, Bacia de Campos	RLO 537/2006
P- 51	02022.011106/ 2002	Sistema de Produção e Escoamento de Óleo e Gás, Campo Marlim Sul, Bacia de Campos	LO 805/2008
P- 52	02022.007295/ 2002-11	Sistema de Produção e Escoamento de Óleo e Gás, Campo de Roncador (Módulo 1A - Fase 2), Bacia de Campos	RLO 685/2007
P- 53	02022.001299/ 2003	Sistema de Produção e Escoamento de Óleo e Gás, Campo Marlim Leste, Bacia de Campos	LO 792/2008
P- 54	02022.001298/ 2003	Sistema de Produção e Escoamento de Óleo e Gás, Campo de Roncador (Módulo 2), Bacia de Campos	RLO 695/2007
P- 55	02022.000060/ 2006	Sistema de Produção e Escoamento de Óleo e Gás Natural do Módulo 3 do Campo de Roncador, Bacia de Campos	LO 1208/2013
P- 56	02022.002956/ 2008	Sistema de Produção e Escoamento de Petróleo e Gás Natural do Módulo 3 do Campo de Marlim Sul, Bacia de Campos	RLO 1040/2011
P- 57	02022.002617/ 2006	Sistema de Produção e Escoamento de Petróleo e Gás no Campo de Jubarte, Bacia de Campos. No âmbito do Desenvolvimento Integrado da Produção e Escoamento de Petróleo e Gás Natural na área "Parque das Baleias" e no Campo de Catuá, na Bacia de Campos	LO 975/2010
P- 58	02022.002617/	Desenvolvimento Integrado do Norte da	LO

	2006	Parque das Baleias, no âmbito da Ampliação dos Projetos de Produção e Escoamento de Petróleo e Gás na área "Parque das Baleias", Bacia de Campos	1230/2014
P- 61	02022.000334/ 2007	Sistema de Desenvolvimento da Produção do Campo de Papa-Terra, Bacia de Campos	LO 1196/2013
P- 62	02022.00060/2 006	Sistema de Produção e Escoamento de Óleo e Gás Natural do Módulo 4 do Campo de Roncador, Bacia de Campos	LO 1243/2014
P- 63	02022.000334/ 2007	Sistema de Desenvolvimento da Produção do Campo de Papa-Terra, Bacia de Campos	LO 1196/2013
P- 65	02022.000568/ 2001-34	Sistema de Escoamento de Petróleo do Campo de Enchova, Bonito, Enchova Oeste, Bicudo, Piraúna e Marimbá, na área sul da Bacia de Campos	RLO 206/2002
PRA-1	02022.002293/ 2005	Sistema de Rebombeio Autônomo e Escoamento dos Campos de Marlim Leste, Marlim Sul e Roncador, Bacia de Campos	RLO 684/2007
P- 07, P- 08, P- 09, P- 09, P- 15, P- 18, P- 19, P- 20, P- 25, P- 26, P- 27, P- 31, P- 32, P- 33, P- 35, P- 37, PCP-I, PCP-II, PCH-1, PCH-2, PCE-1, PGP-1, PNA-1, PNA-2, PPM-1, PPG-1, PVM-I, PVM-II, PVM-III	02022.008099/ 2002	TAC Bacia de Campos	TAC Bacia de Campos

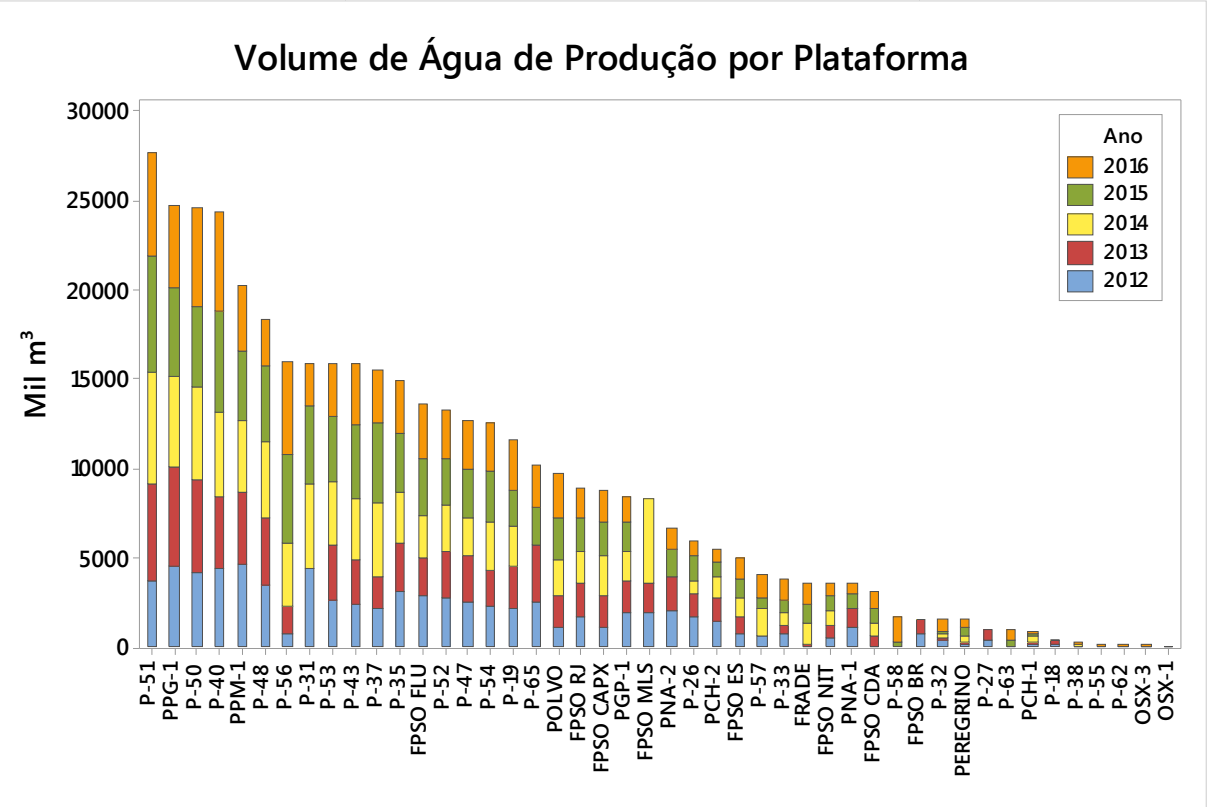
Apêndice A.2 Produção de petróleo acumulada por plataforma no período 2012-2016.



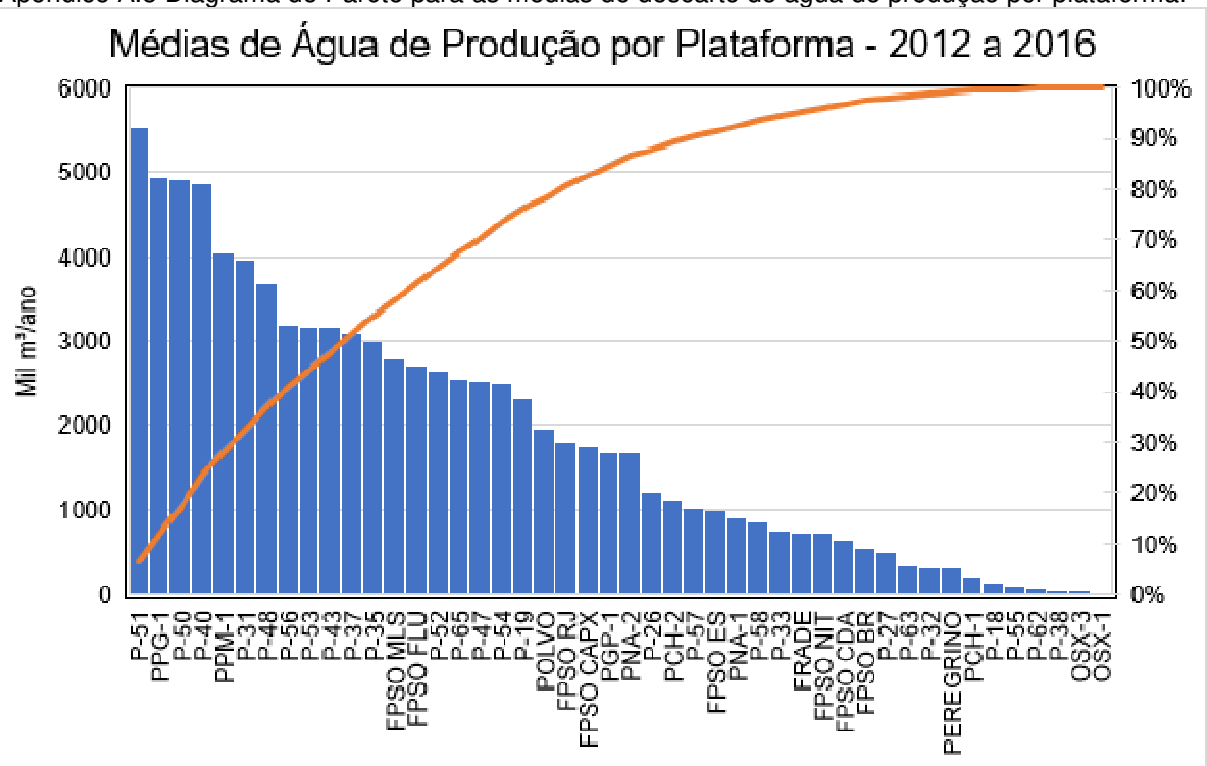
Apêndice A.3 Diagrama de Pareto para as médias de produção de petróleo por plataforma.



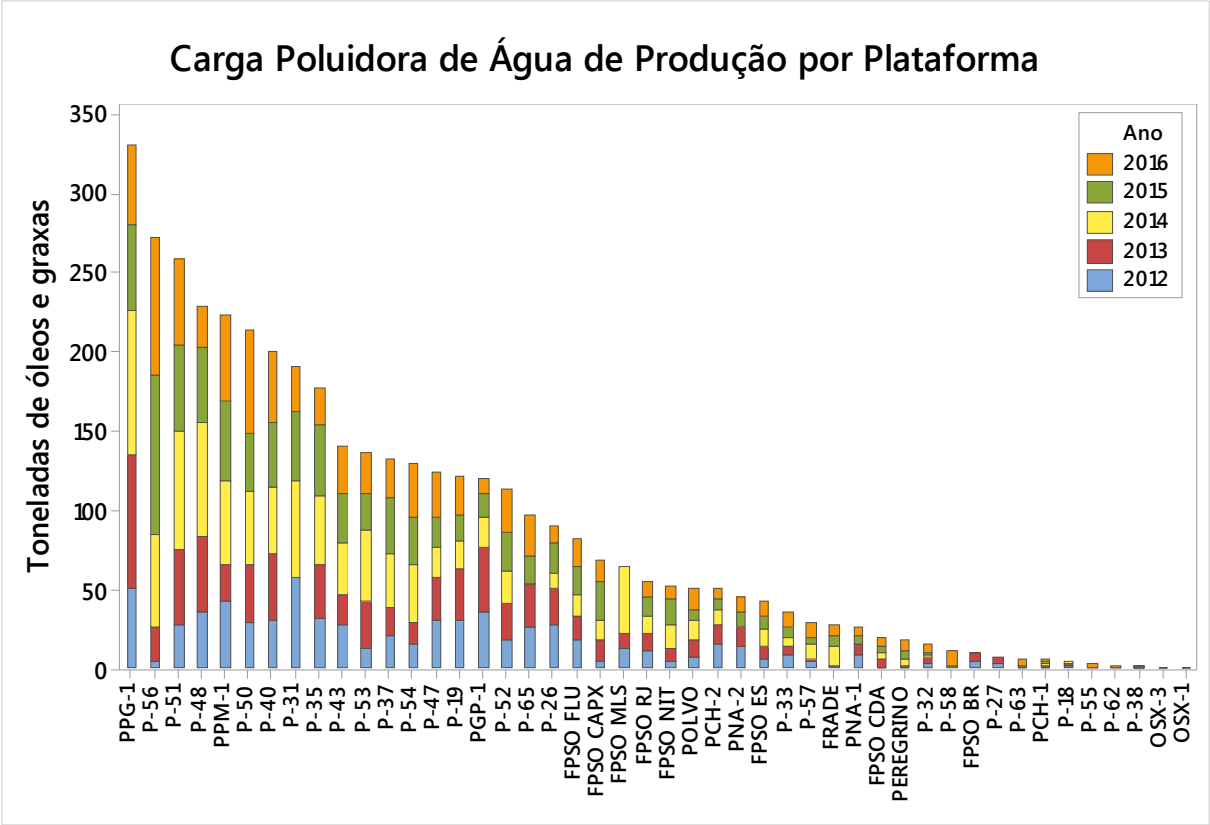
Apêndice A.4 Volume de água de produção acumulada por plataforma no período 2012-2016 (mil m^3).



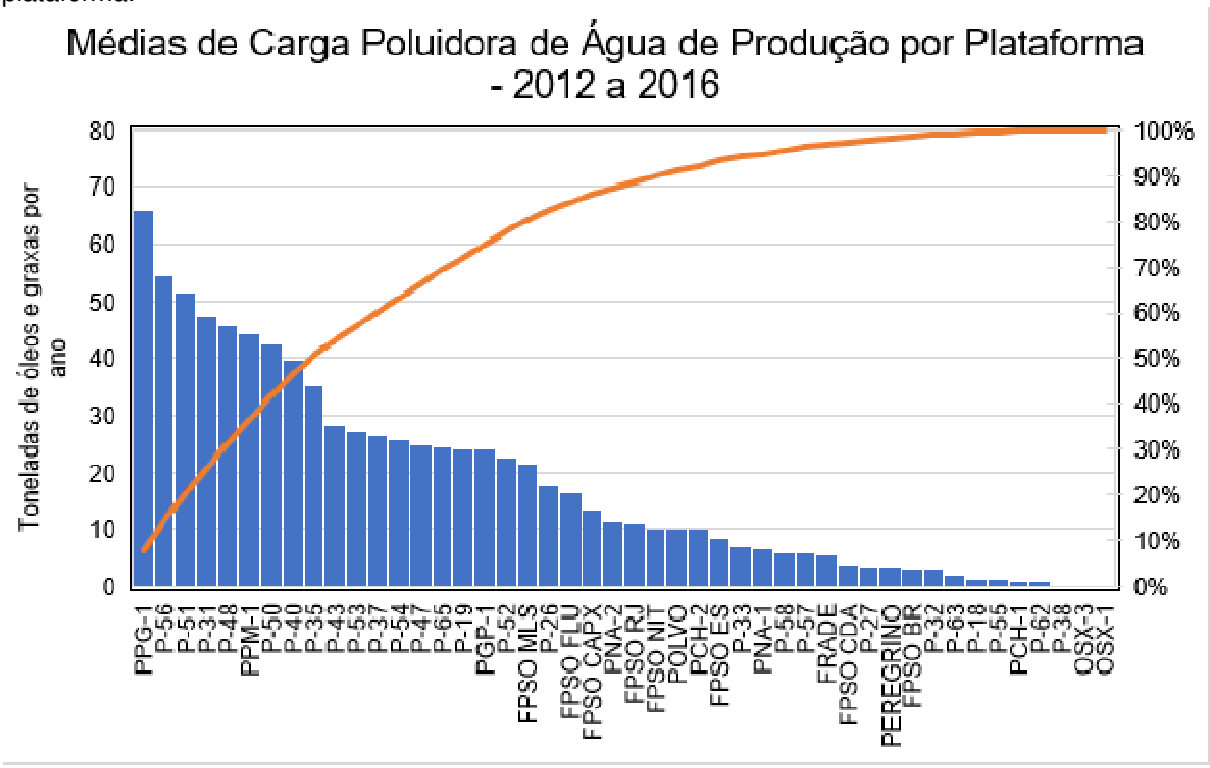
Apêndice A.5 Diagrama de Pareto para as médias de descarte de água de produção por plataforma.



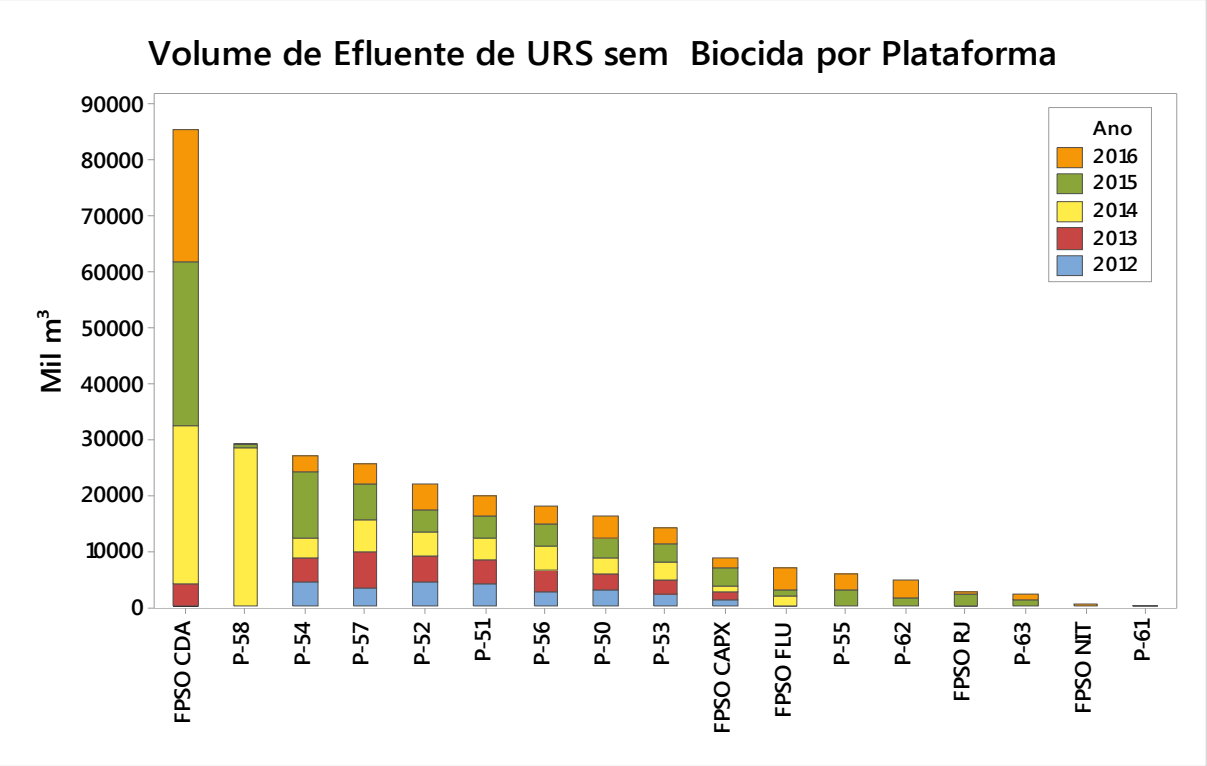
Apêndice A.6 Carga poluidora de água de produção acumulada por plataforma expressa como óleos e graxas totais-TOG (em tonelada).



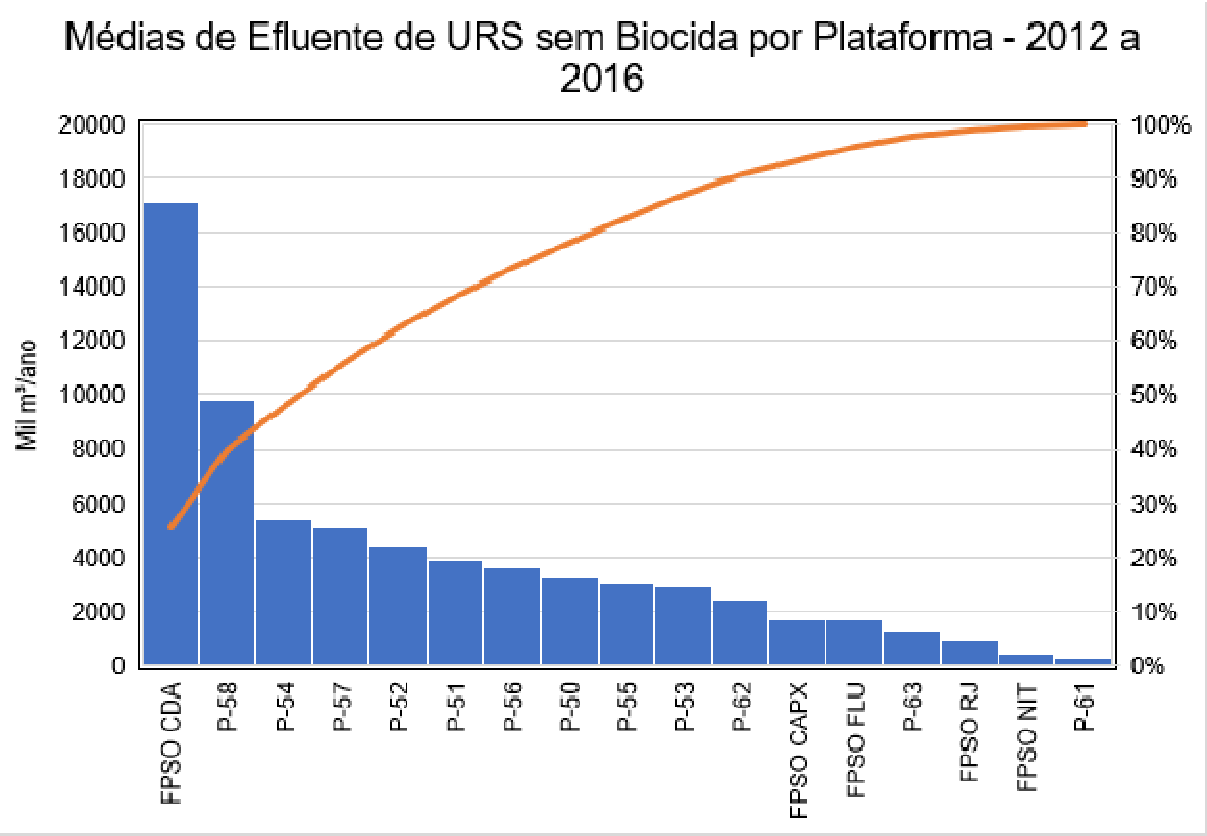
Apêndice A.7 Diagrama de Pareto para as médias carga poluidora de água de produção por plataforma.



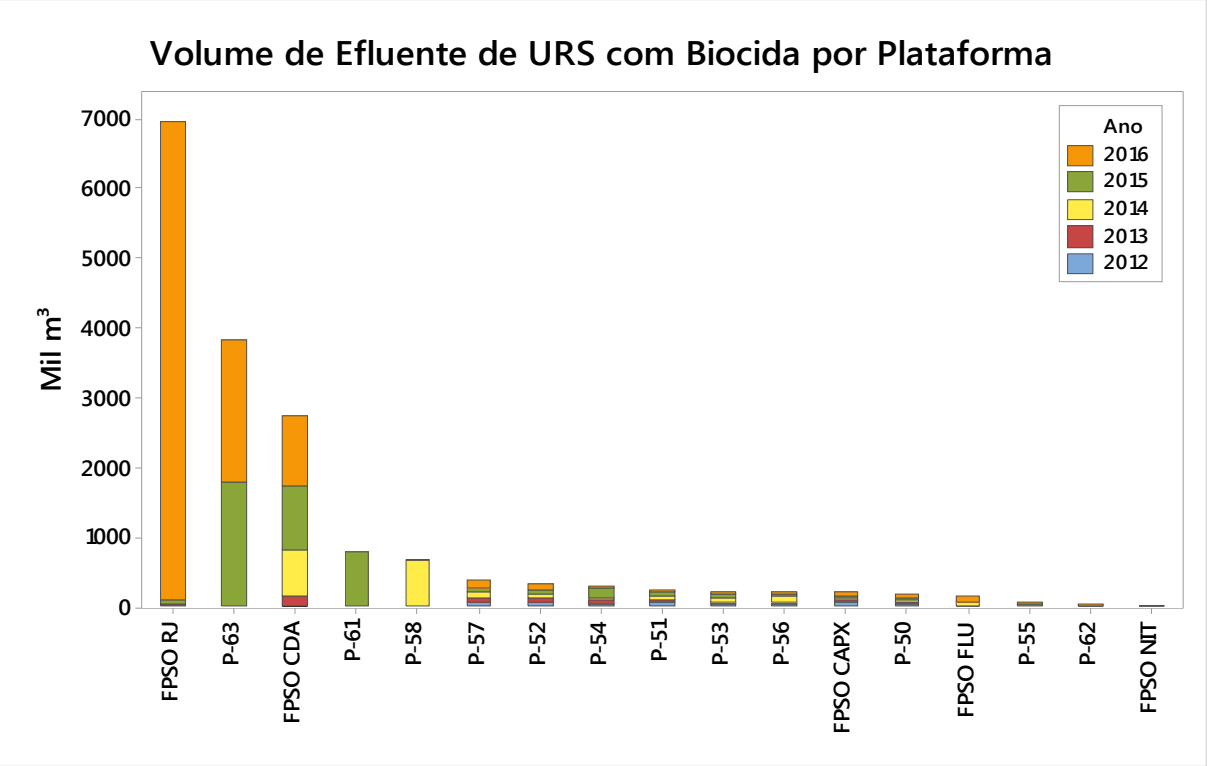
Apêndice A.8 Volume de efluente de URS sem Biocida acumulado por plataforma (mil m^3).



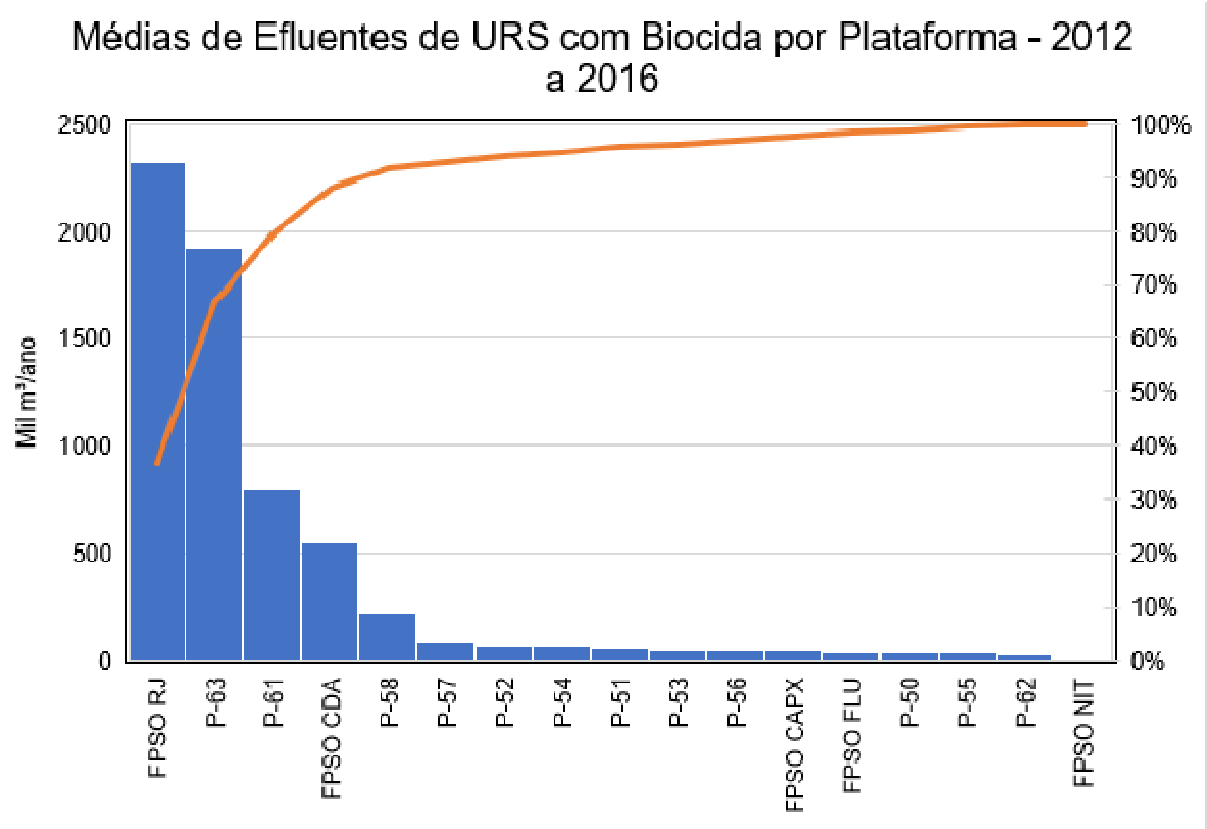
Apêndice A.9 Diagrama de Pareto para as médias de descarte de efluentes de URS sem biocida por plataforma.



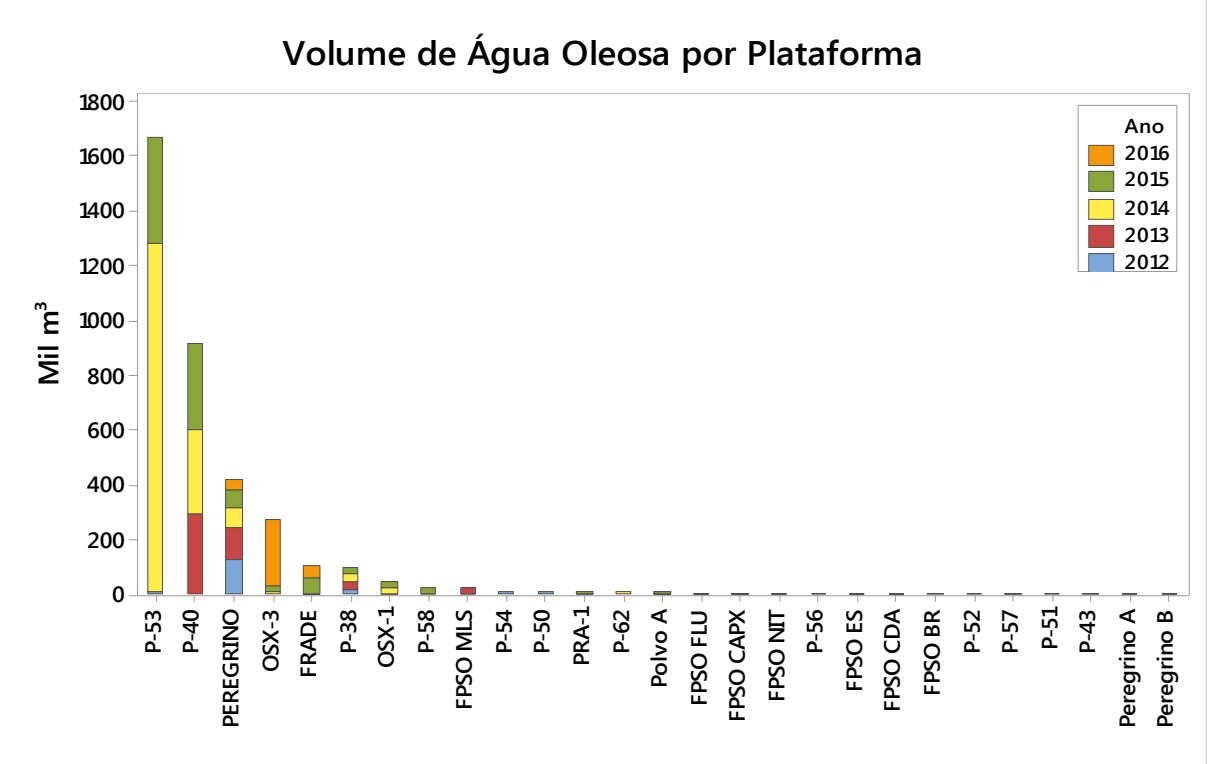
Apêndice A.10 Volume de efluente de URS com Biocida acumulado por plataforma (em m^3).



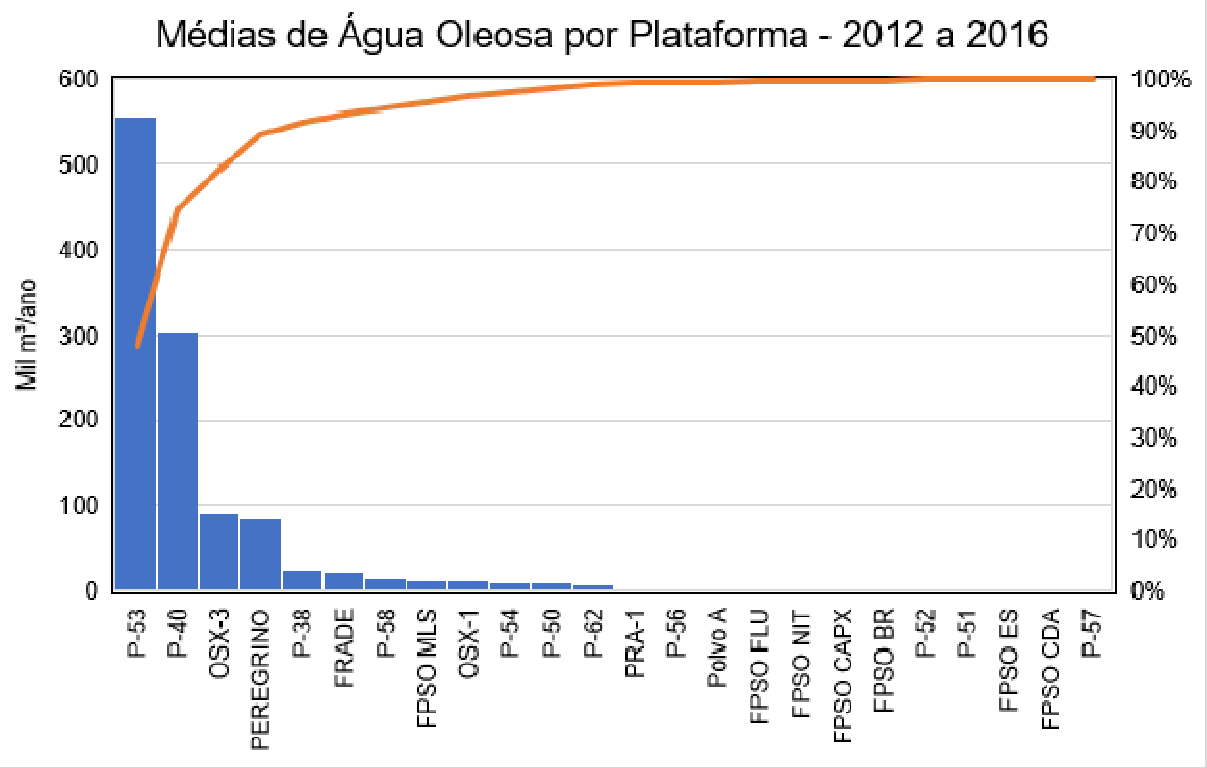
Apêndice A.11 Diagrama de Pareto para as médias de descarte de efluentes de URS com biocida por plataforma.



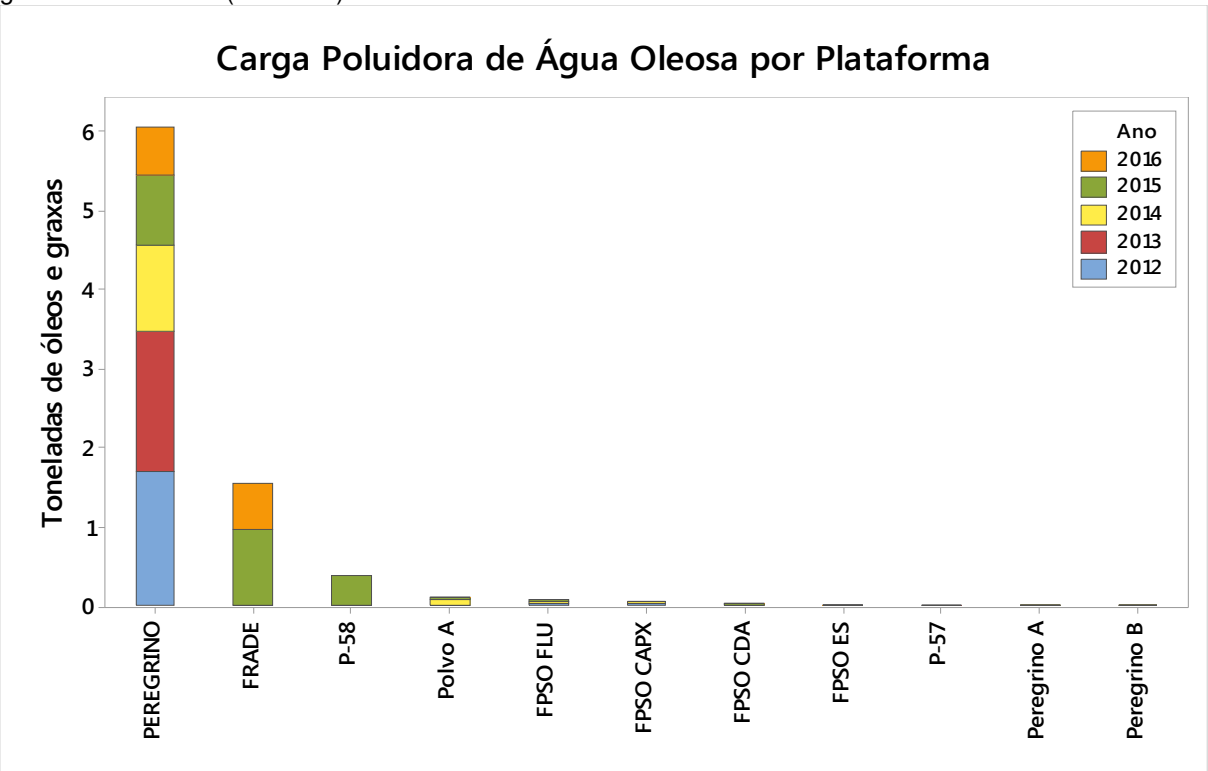
Apêndice A.12 Volume de água oleosa acumulada por plataforma (mil m^3).



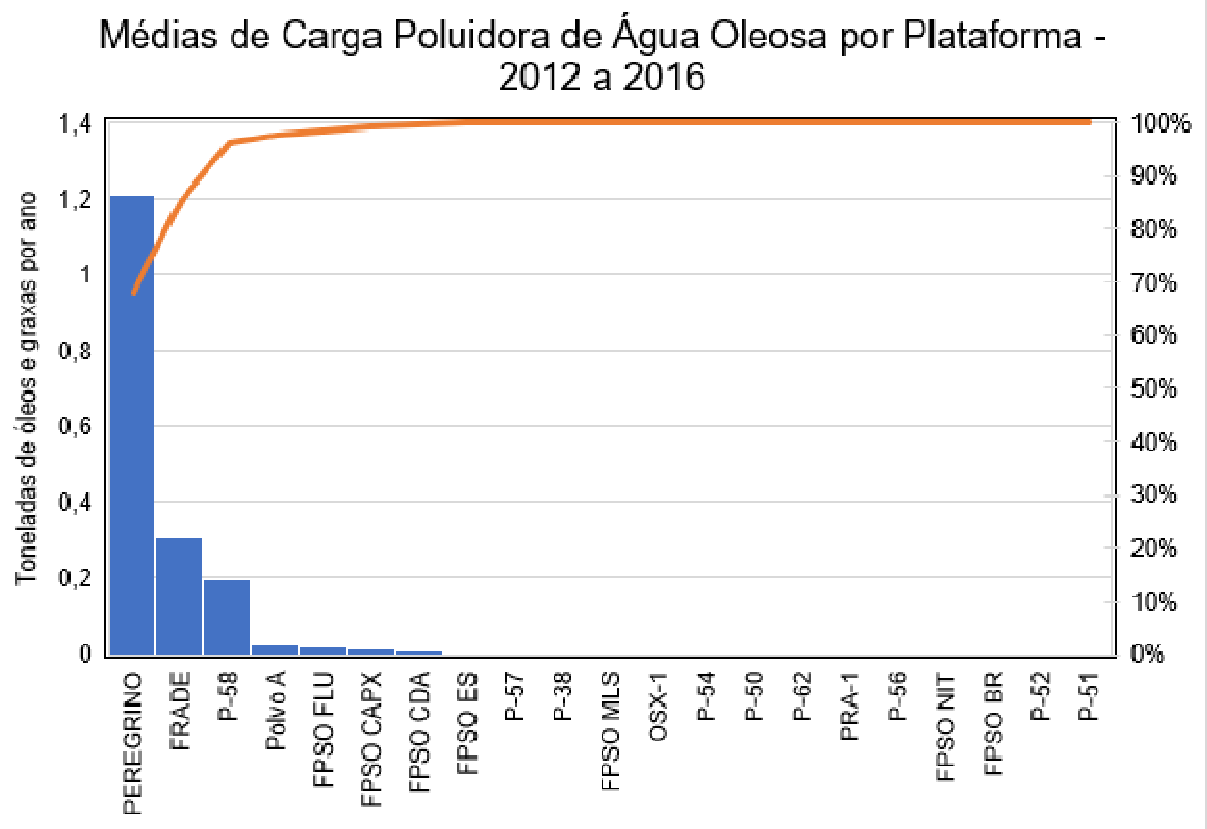
Apêndice A.13 Diagrama de Pareto para as médias de descarte de água oleosa por plataforma.



Apêndice A.14 Carga poluidora de água de produção acumulada por plataforma expressa em óleos e graxas totais-TOG (tonelada).



Apêndice A.15 Diagrama de Pareto para as médias de carga poluidora de água oleosa por plataforma.



APÊNDICE B: CORRELAÇÕES ENTRE VARIÁVEIS QUÍMICAS E TOXICIDADE DA ÁGUA DE PRODUÇÃO: REGRESSÃO SIMPLES E MÚLTIPLA

Apêndice B.1 Resumo da Análise de regressão múltipla CENO x Variáveis da Água de Produção

Seleção Stepwise de Termos

Termos candidatos:

Naftaleno (µg/L); Fenantreno (µg/L); Fluoreno (µg/L); Benzeno (µg/L); Tolueno (µg/L); Etilbenzeno (µg/L); o-Xileno (µg/L); m,p-Xileno (µg/L); COT (µg/L); N_amoniacal (µg/L); Rádio_226 (Bq/L); Salinidade (g/L); Bário (µg/L); Fenóis (µg/L); HTPs(µg/L); Rádio_228 (Bq/L)

Análise de Variância			Sumário do Modelo			
Fonte	**GL**	**Valor-P**	**S**	**R^2**	**R^2(aj)**	**R^2(pred)**
Regressão	5	0,000				
Fenantreno (µg/L)	1	0,022				
Etilbenzeno (µg/L)	1	0,012	2,15516	8,29%	7,26%	6,01%
COT (µg/L)	1	0,008				
N_amoniacal (µg/L)	1	0,006				
Salinidade (g/L)	1	0,049				

Equação de Regressão

CENO (%) = 2,852 - 0,0487 Fenantreno (µg/L) - 0,00303 Etilbenzeno (µg/L) - 0,000001 COT (µg/L) - 0,000008 N_amoniacal (µg/L) - 0,00614 Salinidade (g/L)

APÊNDICE C: ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

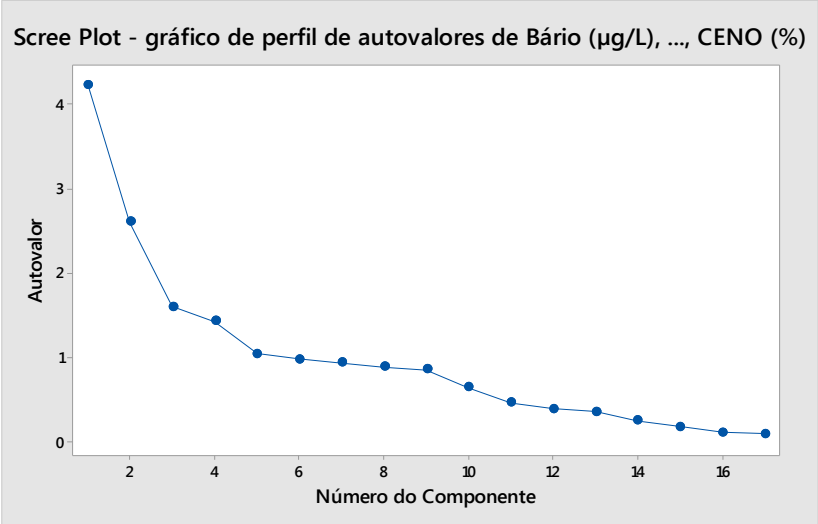
Apêndice C.1 Análise de Componentes Principais – Simulação 1

Autoanálise (Autovalores e Autovetores) da Matriz de Correlação

Autovalor	**4.2191**	**2.5989**	**1.5952**	**1.4255**	**1.0426**	0.9787	0.9348	0.8842	0.8502	0.6411
Proporção	**0.248**	**0.153**	**0.094**	**0.084**	**0.061**	0.058	0.055	0.052	0.050	0.038
Acumulado	**0.248**	**0.401**	**0.495**	**0.579**	**0.640**	0.698	0.753	0.805	0.855	0.892

Autovetores

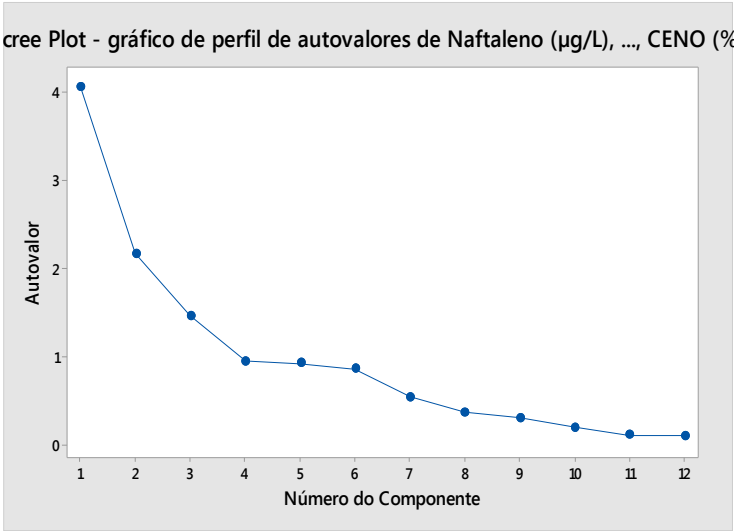
Variável	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
1. Bário (µg/L)	-0.212	-0.261	0.165	-0.446	0.018
2. Ferro (µg/L)	-0.016	-0.072	0.239	-0.269	0.261
3. Naftaleno (µg/L)	0.200	0.046	**-0.488**	-0.216	0.209
4. Fenantreno (µg/L)	0.151	0.126	**-0.483**	-0.350	0.103
5. Benzeno (µg/L)	0.217	-0.287	-0.166	0.256	0.059
6. Tolueno (µg/L)	**0.415**	-0.239	0.066	0.033	-0.061
7. Etilbenzeno (µg/L)	**0.430**	-0.121	0.185	-0.085	-0.131
8. o-Xileno (µg/L)	**0.427**	-0.165	0.188	-0.067	-0.044
9. m,p-Xileno (µg/L)	**0.419**	-0.147	0.134	-0.081	0.084
10. Fenóis (µg/L)	0.086	-0.030	-0.220	-0.083	0.588
11. HTPs (µg/L)	0.005	0.113	-0.257	-0.198	-0.311
12. COT (µg/L)	-0.020	-0.019	0.016	-0.436	-0.410
13. N_amoniacal (µg/L)	-0.062	**-0.358**	**-0.303**	0.292	-0.172
14. Salinidade (g/L)	-0.163	**-0.429**	-0.181	0.214	0.023
15. Rádio_226 (Bq/L)	-0.200	**-0.441**	-0.014	-0.090	0.048
16. Rádio_228 (Bq/L)	-0.223	**-0.397**	0.078	-0.296	0.157
17. CENO (%)	-0.040	0.165	0.280	0.105	0.419



Apêndice C.2 Análise de Componentes Principais – Simulação 2

Autoanálise (Autovalores e Autovetores) da Matriz de Correlação

Autovalor	**4.0510**	**2.1673**	**1.4591**	0.9419	0.9183	0.8592	0.5368	0.3638	0.3038	0.1938
Proporção	**0.338**	**0.181**	**0.122**	0.078	0.077	0.072	0.045	0.030	0.025	0.016
Acumulado	**0.338**	**0.518**	**0.640**	0.718	0.795	0.866	0.911	0.941	0.967	0.983

Autovetores

Variável	**CP1**	**CP2**	**CP3**
1. Naftaleno (µg/L)	0.196	0.150	**-0.581**
2. Fenantreno (µg/L)	0.146	0.238	**-0.568**
3. Benzeno (µg/L)	0.239	-0.274	-0.156
4. Tolueno (µg/L)	**0.443**	-0.203	0.036
5. Etilbenzeno (µg/L)	**0.453**	-0.079	0.132
6. o-Xileno (µg/L)	**0.454**	-0.123	0.138
7. m,p-Xileno (µg/L)	**0.439**	-0.109	0.098
8. HTPs (µg/L)	0.000	0.181	-0.270
9. Salinidade (g/L)	-0.137	**-0.483**	-0.180
10. Rádio_226 (Bq/L)	-0.167	**-0.521**	-0.154
11. Rádio_228 (Bq/L)	-0.184	**-0.462**	-0.122
12. CENO (%)	-0.057	0.143	0.351