

H - Caracterização das Substâncias Passíveis de Descarga

Neste item, será apresentada a caracterização física, química e toxicológica das substâncias passíveis de descarga durante a instalação e operação do trecho marítimo do Projeto Mexilhão.

H1 - Água Produzida

a) Considerações Gerais sobre Água Produzida

Durante a produção de hidrocarbonetos é comum a produção conjunta de água. Esta pode ser proveniente do aquífero localizado numa zona inferior à formação produtora (reservatório) ou, então, do mecanismo de recuperação secundária por injeção de água, necessário, para manter as condições de pressão do reservatório (Ramalho, 2002).

A água produzida inclui a água de injeção empregada na recuperação secundária e manutenção da pressão do reservatório, a água de formação, além dos produtos químicos utilizados no poço, na água de injeção e no processo de separação água/óleo. A água de formação, proveniente do reservatório, é caracterizada pela sua alta salinidade, comumente com altos teores de cloreto.

No caso de Mexilhão, onde não está planejada a injeção de água para recuperação secundária – técnica comumente utilizada na recuperação de reservatórios de óleo cru -, a água produzida terá características muito similares à água de formação. Esse assunto será abordado posteriormente em item específico.

Entretanto, para Mexilhão, a água produzida não será descartada ao mar, sendo evaporada no *vent*. A alternativa de evaporação tornou-se possível devido à baixa produção de água do campo, já que as rochas do reservatório de Mexilhão possuem baixa permeabilidade, inibindo a permeabilidade à água.

- *Água Produzida*

Conforme dito anteriormente, a água produzida de Mexilhão será evaporada e direcionada para o sistema de *vent*. Como o empreendimento não prevê o uso de água de injeção para auxiliar a produtividade dos poços, a água evaporada terá características muito similares a água de formação, descrita a seguir.

b) Água de Formação

A água de formação extraída de reservatórios mantém grande afinidade com as formações de onde provêm (Thomas et al., 2001), apresentando elevado teor de sais dissolvidos, sódio e cálcio, assim como valores um pouco elevados de bário, magnésio e estrôncio. A quantidade de água de formação presente no reservatório depende da porosidade do reservatório e sua mobilidade está diretamente relacionada ao grau de saturação definido pela rocha e pelos tipos de fluidos presentes no reservatório.

O Quadro II.2.4.2-21, a seguir, apresenta as características da água de formação representativa do Campo de Mexilhão, coletada no poço 3-MXL-3-SPS.

Quadro II.2.4.2-21 - Parâmetros (mg/L) da água de formação do reservatório de Mexilhão (profundidade 5252-5253m).

Parâmetro (mg/L)	Poço MLL-3
Na ⁺	52.000
K ⁺	3.400
Mg ²⁺	67
Ca ²⁺	31.000
Ba ²⁺	670
Sr ²⁺	4.300
Ferro total	1,9
Cl ⁻	139.500
Salinidade (NaCl)	230.175

(continua)

Quadro II.2.4.2-21 (conclusão)

Parâmetro (mg/L)	Poço MLL-3
SO ₄ ²⁻	<10
Br ⁻	1.540
Alcalinidade Total (HCO ₃ ⁻)	nd
pH	8,1

Fonte: PETROBRAS.

H2 - Condensado Produzido

a) Caracterização Físico-química

Para caracterização físico-química do condensado (Anexo II.2-11) a ser produzido em Mexilhão foi analisada uma amostra do poço 3-SP-41D-TRF-01. Os resultados estão apresentados no quadro a seguir.

Quadro II.2.4.2-22 - Características físico-químicas do condensado de Mexilhão.

Parâmetro	Valor
Densidade (°API)	48,3
Densidade relativa (a 20/4°C)	0,7827
Pressão de Vapor Reid (kPa)	35,48
Ponto de fluidez (°C) 1C/1C	-7
Viscosidade (mm ² /s)	
a 20,0°C	2,077
a 30,0°C	1,766
a 50,0°C	1,363
Resíduo de carbono micro (% m/m)	<0,1
Fator de caracterização	12,2
Hydrocarbonetos (%m/m)	
saturados	86
aromáticos	14
resinas + asfaltenos	<1,0
Análise elementar	
carbono	86,1
hidrogênio	13,8
nitrogênio	<0,3
Enxofre (%m/m)	0,0096
Enxofre mercaptídico (mg/Kg)	2,0
Nitrogênio básico (mg/Kg)	3,5
Nitrogênio (mg/Kg)	8

(continua)

Quadro II.2.4.2-22 (conclusão)

Parâmetro	Valor
Nº de acidez total (mg KOH/g)	<0,02
Metais (mg/Kg) <i>níquel</i> <i>vanádio</i>	<1 <5
Cinzas (%m/m)	0,003
Sal (%m/m)	0,0050
Água e sedimentos (%v/v)	<0,05

Fonte: PETROBRAS.

b) Análise Toxicológica

O óleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos e outros compostos de solubilidades distintas. Desta forma, um determinado componente no óleo pode afetar a solubilidade de outro, ou seja, existe influência de cada componente em relação à solubilidade final do óleo.

A solubilidade de hidrocarbonetos na água relaciona-se de forma inversa com seu tamanho molecular. Quanto menor for a molécula de um hidrocarboneto, maior a sua solubilidade em água. Assim sendo, hidrocarbonetos aromáticos leves, como o benzeno e o tolueno, são reconhecidos como mais solúveis do que hidrocarbonetos alifáticos, como as parafinas (GESAMP, 1993; OGP, 2002).

O benzeno e o tolueno representam de 70 a 85% do total de aromáticos dissolvidos em um óleo cru. Quando hidrocarbonetos aromáticos são descartados no mar, a concentração elevada de sais na água do mar favorece a sua solubilidade (EPCON, 2001).

No caso do condensado de Mexilhão, cerca de 14% dos hidrocarbonetos são aromáticos, sendo que a maior parte do condensado é composto de saturados (86%).

Outro aspecto que deve ser lembrado é a rápida degradação bacteriana dos componentes orgânicos solúveis do óleo. De acordo com a GESAMP (1993), existem cerca de 25 gêneros de fungos e bactérias degradadoras de óleo, cuja eficiência na degradação deste será função tanto da composição e características físicas do óleo, que irão influenciar a “quebra” das moléculas de hidrocarbonetos, quanto das características ambientais locais.

Os testes de toxicidade aguda geralmente avaliam os efeitos do composto analisado sobre a mortalidade do organismo-teste, enquanto que os testes crônicos (normalmente realizados com estágios larvais ou juvenis) podem incluir avaliações dos efeitos no crescimento, morfologia, reprodução, efeitos comportamentais e efeitos subletais (EPA¹, 2001).

Ambos os testes foram realizados de acordo com duas metodologias distintas: (1) com a Fração Solúvel do óleo em Água (FSA) (Anderson *et al.*, 1974); e (2) com a Fração Dispersa do óleo em Água (FDA) (Tarzwell, 1969).

Observa-se que a realização de testes de toxicidade com a fração solúvel e com a fração dispersa possibilita uma melhor avaliação da presença de hidrocarbonetos mono e poliaromáticos no óleo analisado, uma vez que estes compostos podem se encontrar dissolvidos ou dispersos na água (OGP, 2002).

Os laudos completos dos testes de toxicidade do condensado do Campo de Mexilhão encontram-se no Anexo II.2-12.

- *Toxicidade da Fração Dispersa em Água (FDA)*

Para o campo de Mexilhão, foi utilizado o extrato do óleo (10.000 ppm) do poço 3-SPS-41D-TRF-01. Todos os ensaios foram realizados no Labtox – Laboratório de Análise Ambiental Ltda, Rio de Janeiro. Os Quadros II.2.4.2-23 e II.2.4.2-24 apresentam um resumo dos resultados obtidos.

Quadro II.2.4.2-23 - Resultados dos testes de toxicidade aguda da Fração Dispersa em Água (FDA) do condensado do campo de Mexilhão com o misidáceo *Mysidopsis juniae*.

Parâmetros	Resultados Segundo Método de Tarzwell (FDA)
CL ₅₀ ^{96h}	7,61% da FDA (76,19 ppm óleo)
Intervalo de Confiança	6,43 – 9,01% da FDA (64,36 – 90,19 ppm óleo)
Sobrevivência no controle	100%
Padrão (Zinco)	0,26 mg/L (0,24 – 0,28 mg/L)

Fonte: PETROBRAS/Labtox - Laboratório de Análise Ambiental Ltda
CL₅₀^{96h} – Concentração Letal a 50% dos organismos-teste em 96 horas.

¹ EPA, 2001. *Guidelines for the Bioremediation of Marine Shorelines and Freshwater Wetlands*. US EPA, 163P.

Quadro II.2.4.2-24 - Resultado do teste de toxicidade crônica da Fração Dispersa em Água (FDA) do condensado do campo de Mexilhão com o ouriço *Lytechinus variegatus*.

Parâmetros	Resultados Segundo Método de TARZWELL (FDA)
CENO	1,56% da FDA (15,62 ppm de óleo)
CEO	3,12% da FDA (31,25 ppm de óleo)
VC	2,21% da FDA (22,09 ppm de óleo)
Percentual médio de larvas saudáveis no controle	93,25% de <i>pluteus</i>
CE (I) 50 com substância de referência DSS	1,63 mg/L (1,58 – 1,67 mg/L)

Fonte: PETROBRAS/Labtox - Laboratório de Análise Ambiental Ltda.

CENO – concentração de efeito não observado

CEO – concentração de efeito observado

VC – valor crônico

- **Toxicidade da Fração Solúvel em Água (FSA)**

Para o teste com a Fração Solúvel em Água (FSA) do condensado de Mexilhão também foi utilizado o extrato do óleo do poço 3-SPS-41D-TRF-01. Todos os ensaios foram realizados no Labtox – Laboratório de Análise Ambiental Ltda.

Os Quadros II.2.4.2-25 e II.2.4.2-26 apresentam um resumo dos resultados obtidos. Os laudos completos dos testes são apresentados no Anexo II.2-12.

Quadro II.2.4.2-25 - Resultados dos testes de toxicidade aguda da fração solúvel do óleo em água (FSA) do condensado do campo de Mexilhão com o misidáceo *Mysidopsis juniae*.

Parâmetros	Resultados Segundo Método de Anderson (FSA)
CL ₅₀ ^{96h}	20,78% da FSA
Intervalo de Confiança	17,65 – 24,47 da FSA
Sobrevivência no controle	100%
Padrão (Zinco)	0,26 mg/L (0,24 – 0,28 mg/L)

Fonte: PETROBRAS/Labtox - Laboratório de Análise Ambiental Ltda

CL₅₀^{96h} – Concentração Letal a 50% dos organismos-teste em 96 horas.

Quadro II.2.4.2-26 - Resultados dos testes de toxicidade crônica da fração hidrossolúvel (FSA) do condensado do campo de Mexilhão com o ouriço *Lytechinus variegatus*.

Parâmetros	Resultados Segundo Método de Anderson (FSA)
CENO	3,12% da FSA
CEO	6,25% da FSA
VC	4,42% da FSA
Percentual médio de larvas saudáveis no controle	93,25%
CE (I) 50 com substância de referência DSS	1,63 mg/L (1,58 – 1,67 mg/L)

Fonte: PETROBRAS/Labtox - Laboratório de Análise Ambiental Ltda.

CENO – concentração de efeito não observado

CEO – concentração de efeito observado

VC – valor crônico

H3 - Aditivos Químicos

H3.1 - Fluido de Preenchimento dos dutos

O fluido de preenchimento utilizado para o teste de estanqueidade do gasoduto de exportação será uma mistura tradicionalmente utilizada, composta por produtos químicos como biocida, sequestrante de oxigênio e corante, conforme especificado no Quadro II.2.4.2-27.

As Fichas de Informações Técnicas e de Segurança dos produtos que compõem o fluido de preenchimento são apresentadas no Anexo II.2-13

Quadro II.2.4.2-27 - Informações sobre os produtos químicos a serem utilizados no teste hidrostático.

Amostra	Descrição	Concentração Utilizada	Nome Comercial	Fabricante
Microbiocida	Glutaraldeído a 43,6% e sal quaternário de amônio a 7,6%	300 ppm	(BULAB 6094/BL-1212) ou similar	Buckman
Sequestrante de Oxigênio	Bissulfito de Sódio a 40%	200 ppm	(BULAB 9602) ou similar	Buckman
Corante	Solução de Fluoresceína a 20%	40 ppm	(Fluorene R2) ou similar	-

Fonte: CENPES/PETROBRAS (2002)

A fim de avaliar a toxicidade de cada um destes aditivos químicos, bem como do fluido de preenchimento como um todo, foram realizados ensaios de toxicidade aguda com o misidáceo *Mysidopsis juniae* e de toxicidade crônica a partir do desenvolvimento embrionário do ouriço *Lytechinus variegatus*.

O teste de toxicidade aguda seguiu a metodologia descrita em CETESB (1992), modificada, sendo os testes realizados em sistema estático por 96 horas, quando foram avaliados os efeitos sobre a sobrevivência dos misidáceos, com leituras a cada 24 horas do teste. O teste é considerado válido quando o percentual de sobrevivência no controle for maior ou igual a 80%, e a resposta (CL_{50}) ao padrão de zinco estiver dentro da faixa de sensibilidade definida pelo laboratório (CL_{50}^{48H} 0,20 – 0,36 mg Zn/L).

A toxicidade crônica destas substâncias foi avaliada através do teste embriológico com os embriões do ouriço *Lytechinus variegatus*, de acordo com a Norma Técnica CETESB L5.250 (CETESB, 1999). Este tipo de teste baseia-se na exposição de embriões deste equinoderma a diferentes concentrações da amostra, avaliando-se a concentração que causa retardamento no desenvolvimento larval e/ou ocorrência de anomalias, nas condições de teste.

A cada série de amostra testada é realizado um teste com o padrão (Dodecil Sulfato de Sódio – DSS), objetivando verificar se os organismos estão respondendo dentro da faixa de toxicidade previamente determinada. O teste é considerado válido quando o número de larvas *pluteus* normais no controle for superior a 80% e a resposta (CL_{50}) ao Dodecil Sulfato de Sódio estiver dentro da faixa de sensibilidade prevista.

O preparo das amostras de cada aditivo químico foi feito através da diluição direta de cada produto em água do mar, obtendo-se assim uma solução-mãe, com a concentração a ser utilizada no fluido, gerando as diferentes soluções teste a que foram expostos os organismos. O Quadro II.2.4.2-28, a seguir, apresenta os resultados dos ensaios de toxicidade realizados para cada produto que compõe o fluido de preenchimento. Os laudos completos dos testes são apresentados no Anexo II.2-14.

Quadro II.2.4.2-28 - Resultados do teste de toxicidade de cada produto componente do fluido de preenchimento do gasoduto de Mexilhão.

Amostra	Ceno (ppm) <i>Lytechinus variegatus</i>	CL ₅₀ ^{96H} (ppm) <i>Mysidopsis juniae</i>	Concentração a ser Utilizada
BULAB 6094 (biocida)	<0,0064	0,69	300 ppm
BULAB 9602 (seqüestrante de O ₂)	< 0,0064	>187,3	200 ppm
Fluoresceína (corante)	200	705,1	40 ppm

CL₅₀^{96H}: Concentração que causa letalidade a 50% da população exposta

CENO: Maior concentração testada onde não foi observado efeito adverso

Fonte: CENPES/PETROBRAS (2002).

O preparo das amostras do teste de toxicidade do fluido como um todo baseou-se em uma solução-estoque com todos os aditivos químicos nas concentrações a serem colocadas no fluido de preenchimento. Esta solução-estoque foi considerada 100% e dela foram retiradas alíquotas para as soluções-teste (0,001%, 0,005%, 0,01%, 0,05%, 0,1%, 0,5%, 1,0% e 3,0%). O Quadro II.2.4.2-29, a seguir, apresenta as soluções-teste em que foram encontradas a CENO e a CL₅₀. O laudo completo deste teste é apresentado no Anexo II.2-14.

Quadro II.2.4.2-29 - Resultados do teste de toxicidade do fluido de preenchimento do gasoduto de Mexilhão.

Amostra	Ceno (ppm) <i>Lytechinus variegatus</i>	CL ₅₀ ^{96H} (ppm) <i>Mysidopsis juniae</i>
300 ppm de BULAB 6094 + 200 ppm BULAB 9602 + 40 ppm de Fluoresceína	0,001%	0,31%

CL₅₀^{96H}: Concentração que causa letalidade a 50% da população exposta

CENO: Maior concentração testada onde não foi observado efeito adverso

Fonte: CENPES/PETROBRAS (2002).

A biodegradabilidade da mistura prevista para ser utilizada no alagamento dos gasodutos do empreendimento foi avaliada a partir da metodologia OECD 306 – *Biodegradability in Seawater* (OECD, 1992), que estabelece que o teste de biodegradabilidade deve ser realizado a partir de uma solução de 2 mg/L do produto ou, em casos especiais, até 10 mg/L.

O método de avaliação da biodegradabilidade consiste na diluição de uma concentração pré-estabelecida do produto, seguida de exposição a microorganismos presentes em água marinha filtrada. A solução é mantida em frascos de DBO fechados, no escuro e sob temperatura constante (25° C), e a degradação é acompanhada por análises da concentração de oxigênio dissolvido

durante um período de 28 dias. Após este período, é determinada a porcentagem de biodegradação do produto a partir da medição do teor de oxigênio dissolvido na amostra.

O tratamento empregado no estudo da biodegradabilidade da mistura em questão encontra-se apresentado no Quadro II.2.4.2-30 a seguir e no Anexo II.2-15.

Quadro II.2.4.2-30 - Tratamento realizado para procedimento do teste de biodegradabilidade dos produtos componentes do fluido de preenchimento do oleoduto de Mexilhão.

Tratamentos	Composição
Amostra (2 mg/L)	6 mg do produto + 3L de água de diluição
Substância de Referência (2 mg/L)	6 mg da substância de referência + 3 L de água de diluição
Controle Branco	Somente água de diluição
Controle Físico-químico	6 mg do produto + cloreto de mercúrio + 3L de água de diluição
Controle de Toxicidade	6 mg do produto + 6 mg da substância de referência + 3 L de água de diluição

Fonte: TECAM.

A água de diluição utilizada corresponde à água do mar filtrada, para remover partículas grosseiras e organismos planctônicos, e enriquecida com nitrogênio e fósforo, para garantir a sobrevivência dos microorganismos. A qualidade da água de diluição foi padronizada de acordo com as variáveis salinidade, DQO, nitrato, amônia, fósforo total e contagem padrão de bactérias, apresentadas no Quadro II.2.4.2-31 a seguir e no Anexo II.2-15.

Quadro II.2.4.2-31 - Caracterização da qualidade da água de diluição do teste de biodegradabilidade do fluido de preenchimento do oleoduto de Mexilhão.

Variável	Valor Padronizado para o Teste
Salinidade	35 ‰
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	752 mg/L
Nitrato	0,4 mg/L
Amônia	< 0,01 mg/L
Fósforo Total	0,04 mg/L
Contagem Padrão de Bactérias	65 UFC/mL

Fonte: TECAM.

O consumo líquido de oxigênio foi determinado diariamente, a partir da diferença entre o consumo de oxigênio da solução do produto testado e do

controle branco, e a biodegradação, expressa em porcentagem, foi calculada através da razão entre este consumo líquido e a DQO do produto, medida no início do teste.

Para verificar se a mistura foi tóxica para os microorganismos durante o teste, foi comparado o consumo líquido de oxigênio do controle de toxicidade com a soma das soluções da mistura e da substância de referência.

Os resultados indicaram certa toxicidade aos microorganismos, uma vez que o consumo de oxigênio do controle de toxicidade foi 49 vezes inferior à soma do consumo separado de cada uma das soluções (Quadro II.2.4.2-32). No entanto, verificou-se uma degradação relativamente rápida, com 100% da concentração do produto testado sendo biodegradada em 1 a 2 dias de incubação. Ao final do teste (28 dias de incubação), a biodegradação foi estimada em 1.620%.

Quadro II.2.4.2-32 - Consumo de oxigênio e biodegradação do fluido de preenchimento do gaseoduto de Mexilhão.

Solução	Consumo Líquido de O ₂ (mgO ₂ /mg de amostra)			Biodegradação (%)
	DIA 5	DIA 15	DIA 28	
Amostra do fluido de preenchimento	0,05	0,20	0,18	1.620
Controle físico-químico	-0,18	-0,13	-0,58	-5.322
Controle de toxicidade	0,48	0,58	0,59	35
Substância de referência	0,85	1,10	1,38	82

Fonte: TECAM.

H3.2 – Demais produtos químicos utilizados

A plataforma PMXL-1 será equipada com um sistema de injeção de produtos químicos para óleo, gás e água produzida, o qual melhorará as condições operacionais dos processos envolvendo equipamentos, linhas e dutos do sistema de produção. O sistema será basicamente composto por tanques de armazenagem, bombas e tubulações para direcionar os produtos até os locais onde serão utilizados.

Os produtos que serão utilizados durante as atividades de produção do campo de Mexilhão são apresentados no Quadro II.2.4.2-33 a seguir. As Fichas de Informações Técnicas e de Segurança são apresentadas no Anexo II.2-16.

Quadro II.2.4.2-33 - Produtos químicos a serem utilizados nas plantas de produção da PMXL-1, no campo de Mexilhão.

Produto	Função	Ponto de Injeção	Consumo Médio
BELLASOL S30	Inibidor de incrustação	Coletor do separador de teste Coletor dos separadores de produção Saída do separador de teste Saída de água do separador de produção A/B Poços	27,5 L/d
BETZDEARBORN R 227 ou EC1353A	Inibidor de corrosão	Saída da Torres de Secagem por TEG Sistema de Gás Combustível Sistema de Injeção de MEG	530 L/d*
EC1188A ou Corrtreat 2712	Inibidor de corrosão	Sistema de injeção de água quente	1.240L por inventário de água doce
EC1188A ou Corrtreat 2712	Inibidor de corrosão	Sistema de circulação de água de resfriamento	3.662L por inventário de água doce
Monoetilenoglicol (MEG)	Inibidor de hidrato	A jusante da válvula de choke dos poços	Injeção: 540 m ³ /d* Reposição de perdas: 5 m ³ /d*
Álcool Anidro	Inibidor de hidrato	A jusante do gaseoduto de exportação 34"	Máximo de 450L/h**
Trietilenoglicol (TEG)	Desidratação do gás	Sistema de desidratação de gás e condensado	2 m3/mês
Solução 50% de NaOH	Ajuste de pH	Unidade de tratamento de MEG	Máximo de 120 Kg/d

Fonte: PETROBRAS

* No caso de máximo de produção

** Será utilizado quando a umidade do gás de exportação for maior que 3lb/MMSCFD

I - Caracterização Quali-Quantitativa da Água Produzida

Conforme mencionado no item II.2.4.2-L.1.1, toda a água produzida junto com o condensado e o gás de Mexilhão será evaporada na planta de MEG e direcionada para o sistema de *vents* da plataforma. Deste modo, não haverá descarte ao mar de água produzida.

J - Laudos Técnicos Laboratoriais

Os laudos técnicos completos de todas as análises laboratoriais são apresentados nos Anexos II.2-12 (toxicidade do condensado), II.2-14 (toxicidade do fluido de preenchimento) e II.2.4.2-7 (biodegradabilidade do fluido de preenchimento) deste EIA.