

INTRODUÇÃO

A caracterização físico-química e toxicológica da água produzida, gerada na unidade de produção FPSO OSX-3, faz parte do Projeto de Monitoramento Ambiental (PMA) aprovado para a atividade do Desenvolvimento e Escoamento da Produção de Petróleo nos Blocos BM-C-39 e BM-C-40, na Bacia de Campos.

O presente relatório foi elaborado em cumprimento à Resolução CONAMA nº 393, de 08 de agosto de 2007, que dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo e de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências.

Este Relatório tem como objetivo apresentar as informações referentes à água produzida tratada e descartada ao mar pelo FPSO OSX-3 no ano civil 2014. Conforme determina o Artigo nº 12 da Resolução CONAMA nº 393/2007, as empresas operadoras de plataformas devem apresentar ao órgão ambiental competente, até o dia 31 de março de cada ano, relatório referente ao ano civil anterior, dos monitoramentos realizados e das metodologias adotadas em cumprimento ao Art. 10º (monitoramento semestral da água produzida a ser descartada ao mar).

O Art. 10º estabelece os seguintes parâmetros para a caracterização físico-química e toxicológica da água produzida:

- ✓ Compostos Inorgânicos: arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, ferro, mercúrio, manganês, níquel, chumbo, vanádio, zinco;
- ✓ Radioisótopos: rádio-226 e rádio-228;
- ✓ Compostos Orgânicos: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e m, p-xilenos e o-xileno), fenóis e avaliação de hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP) através de perfil cromatográfico;
- ✓ Toxicidade Crônica com *Lytechinus variegatus*;
- ✓ Parâmetros Complementares: carbono orgânico total (COT), pH, salinidade, temperatura e nitrogênio amoniacal total e Teor óleos e graxas.

METODOLOGIA

As amostras de água produzida, para caracterização físico-química e toxicológica, foram coletadas no dia 29/10/2014 pelo químico da empresa Falcão Bauer, a bordo no FPSO OSX-3.

O procedimento para coleta das amostras na unidade marítima consiste em: a) Lavar as mãos e secá-las, antes de colocar as luvas; b) Abrir a tomada de análise e deixar purgar por cerca de 2 minutos; c) Coletar as amostras; e d) Realizar as análises dos parâmetros pH, temperatura e teor de óleo e graxas (*in situ*).

A coleta das amostras, no FPSO, é realizada algumas horas antes de seu desembarque, via helicóptero, para terra.

As amostras coletadas exigem refrigeração para sua preservação. Assim, suas frascarias foram acondicionadas em caixas de isopor (kits) com gelo e desembarcadas no aeroporto de Cabo Frio/RJ através do manifesto de carga (*cargo manifest*) RT nº 75587.

Um técnico do laboratório Bioagri Ambiental Ltda. fez a retirada dos kits no aeroporto de Cabo Frio/RJ no balcão da Aeróleo Taxi Aéreo S/A, empresa de apoio aéreo logístico da indústria petrolífera brasileira.

No ato do recebimento das amostras pela equipe do laboratório Bioagri, as amostras foram conferidas, receberam um número de identificação 288373/2014 (código 4006015) e foram armazenadas em câmara fria.

Na tabela 1 estão apresentadas as metodologias de preservação pelo laboratório, bem como também, os tipos de frascos para coleta de amostra e o prazo para análise de cada parâmetro.

Tabela 1: Parâmetros e Metodologias de Preservação.

| Parâmetros | Especificidade | | |
|---|---|-------------------------|--|
| | Preservação/conservação | Frascaria | Validade amostra |
| pH | No laboratório: prazo entre coleta e análise não deve ultrapassar 06h. Refrigerar de 0 a 6°C | | |
| Salinidade | | | |
| Nitrogênio Amoniacal Total | H2SO4 Refrigerar de 0 a 6°C | Polietileno ou vidro | Recomendável 7 dias Tolerável 28d |
| Carbono Orgânico Total (COT) | HCl Refrigerar de 0 a 6°C | Vidro | Recomendável 7 dias Tolerável 28d |
| Teor de Óleos e Graxas | HCl ou H2SO4 Refrigerar de 0 a 6°C | Vidro boca larga | 28 dias |
| Metais Totais (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn) | HNO3 | Polietileno | 06 meses |
| Mercurio Total | HNO3 | Polietileno ou vidro | 28 dias |
| Radioisótopos (Rádio-226 e Rádio-228) | HNO3 Refrigerar de 0 a 6°C | Polietileno | - |
| HPA | Sem preservação Refrigerar de 0 a 6°C | Vidro âmbar | 7 dias até extração 40 dias após extração |
| BTEX | | | |
| Fenóis | | | |
| HTP | Refrigerar de 0 a 6°C | Vidro âmbar | 7 dias até extração 40 dias após extração |
| Toxicidade Crônica <i>L. variegatus</i> | Sem preservação Congelar (aprox. -10°C) | Vidro âmbar | 60dias |

As amostras de água produzida foram analisadas quanto às metodologias analíticas apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros e Metodologia de Análise.

| Parâmetros | Metodologia de Análise |
|--|---|
| Metais Totais (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn) | Determinação: SMWW 3120 B Preparo: EPA 3010A:1992 |
| Mercúrio Total | EPA 245.7:2005 |
| Radioisótopos (rádio-226 e Rádio-228) | Análise via emissão de raios gama |
| HPA | EPA 8270 D:2007 Preparo: EPA 3510 C:1996 e 3535 A:2007 |
| BTEX | EPA 8260 C:2006 e EPA 5021 A:2003 |
| Fenóis* | EPA 8270 D:2007 Preparo: EPA 3510 C:1996 e 3535 A:2007 |
| HTP | EPA 8015 D:2003 |
| Toxicidade Crônica <i>L. variegatus</i> | NBR 15.350 Preservação e Preparo: NBR 15.469 |
| Carbono Orgânico Total (COT) | SMWW 5310 B e C |
| pH | SMEWW 4500 H + B |
| Salinidade | SMWW 2520 B |
| Nitrogênio Amoniacal Total | SMWW 4500 NH3-E |
| Teor de Óleos e Graxas | SMWW 5520 B e F |

* O Art. 10 da Resolução CONAMA nº 393/2007 determina a identificação da presença e concentração de fenóis através de perfil cromatográfico. Assim, foram analisados compostos fenólicos por cromatografia gasosa acoplada ao espectro de massas (GC-MA).

A análise de toxicidade crônica com *L. variegatus* foi realizada pelo Laboratório de Ecotoxicologia Aquática da APLYSIA. Com relação aos radioisótopos (rádio-226 e Rádio-228), estes parâmetros foram analisados pelo laboratório americano Eurofins Eaton Analytical. Já análise dos demais parâmetros, foi realizada pela Bioagri Ambiental Ltda, a *Mérieux NutriSciences Company*.

RESULTADOS

Os resultados analíticos das amostras da água produzida, coletadas em outubro de 2014, estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados das Análises

| Parâmetros | Unidades | Resultados | CONAMA 393/2007 | CONAMA 430/2011 |
|--------------------------------|----------|------------|-----------------|-----------------|
| pH (<i>in situ</i>) | - | 7,64 | - | 5,0<pH<9,0 |
| pH | - | 7,40 | - | 5,0<pH<9,0 |
| Temperatura (<i>in situ</i>) | °C | 24,9 | - | 40°C |
| Salinidade | ‰ | < 0,1 | - | - |

(continua)

| Parâmetros | Unidades | Resultados | CONAMA 393/2007 | CONAMA 430/2011 | |
|-----------------------------------|----------|------------|--------------------|--------------------|---|
| Carbono Orgânico Total (COT) | mg/L | 1.530 | - | - | |
| Nitrogênio Amoniacal total | mg/L | 0,524 | - | 20,0 | |
| Óleos & Graxas (<i>in situ</i>) | mg/L | 5,0 | 29,0 | 20,0 | |
| Óleos & Graxas* | mg/L | < 10 | 29,0 | 20,0 | |
| Arsênio total (As) | mg/L | < 0,01 | - | 0,5 | |
| Bário total (Ba) | mg/L | 0,0236 | - | 5,0 | |
| Cádmio total (Cd) | mg/L | < 0,001 | - | 0,2 | |
| Chumbo total (Pb) | mg/L | < 0,01 | - | 0,5 | |
| Cobre total (Cu) | mg/L | < 0,005 | - | 1,0** | |
| Cromo total (Cr) | mg/L | < 0,01 | - | 0,5 | |
| Ferro total (Fe) | mg/L | 6,12 | - | 15,0** | |
| Manganês total (Mn) | mg/L | 0,0546 | - | 1,0** | |
| Mercúrio total (Hg) | mg/L | 0,00022 | - | 0,01 | |
| Níquel total (Ni) | mg/L | < 0,01 | - | 2,0 | |
| Vanádio total (V) | mg/L | < 0,01 | - | - | |
| Zinco total (Zn) | mg/L | 0,116 | - | 5,0 | |
| Pentaclorofenol | µg/L | < 0,5 | - | 500 | |
| 2-Metil-4,6-dinitrofenol | µg/L | < 1,0 | - | | |
| 2-clorofenol | µg/L | < 1,0 | - | | |
| 2,4-dimetilfenol | µg/L | 11,5 | - | | |
| Fenol | µg/L | 50,2 | - | | |
| 2,4-diclorofenol | µg/L | < 1,0 | - | | |
| 2,6-diclorofenol | µg/L | < 1,0 | - | | |
| 4-cloro-3-metilfenol | µg/L | < 1,0 | - | | |
| 2,4,6-triclorofenol | µg/L | < 1,0 | - | | |
| 2,4,5-triclorofeno | µg/L | < 1,0 | - | | |
| 2,3,4,6-tetraclorofenol | µg/L | < 0,1 | - | | |
| 2-metilfenol (o-cresol) | µg/L | 10,2 | - | | |
| 3+4 metilfenol (m+p-cresol) | µg/L | 40,6 | - | | |
| 2-nitrofenol | µg/L | < 1,0 | - | | |
| 4-nitrofenol | µg/L | < 1,0 | - | | |
| Radioisótopos Ra-226 | Bq/L | < 0,02 | - | | - |
| Radioisótopos Ra-228 | Bq/L | < 0,044 | - | | - |
| TPH Faixa Gasolina (C8-C11)*** | mg/L | 1,14 | - | - | |

(continua)

(Conclusão)

| Parâmetros | Unidades | Resultados | CONAMA 393/2007 | CONAMA 430/2011 |
|--|---------------------------|-------------|-----------------|-----------------|
| TPH Faixa Querosene (C11-C14) *** | mg/L | 0,53 | - | - |
| TPH Faixa Diesel (C14-C20) *** | mg/L | 1,87 | - | - |
| TPH Faixa Óleo Lubrificante (C20-C40) *** | mg/L | 2,16 | - | - |
| TPH Detectado | - | Não combina | - | - |
| TPH Total | mg/L | 5,70 | - | - |
| Benzeno | µg/L | 445 | - | 1.200 |
| Tolueno | µg/L | 1.040 | - | 1.200 |
| Etilbenzeno | µg/L | 254 | - | 840 |
| m, p-xileno | µg/L | 733 | - | - |
| o-xileno | µg/L | 422 | - | - |
| Xileno (totais) | µg/L | 1.155 | - | 1.600 |
| naftaleno | µg/L | 37,4 | - | - |
| acenaftileno | µg/L | < 0,05 | - | - |
| acenafteno | µg/L | 1,30 | - | - |
| fluoreno | µg/L | 2,01 | - | - |
| fenantreno | µg/L | 10,5 | - | - |
| antraceno | µg/L | < 0,05 | - | - |
| fluoranteno | µg/L | < 0,05 | - | - |
| pireno | µg/L | < 0,05 | - | - |
| benzo(a)antraceno | µg/L | < 0,05 | - | - |
| criseno | µg/L | 1,06 | - | - |
| benzo(b)fluoranteno | µg/L | < 0,05 | - | - |
| benzo(k)fluoranteno | µg/L | < 0,05 | - | - |
| benzo(a)pireno | µg/L | 0,27 | - | - |
| indeno(1, 2, 3-cd)pireno | µg/L | < 0,05 | - | - |
| dibenzo(a,h) antraceno | µg/L | < 0,05 | - | - |
| benzo(g,h,i)perileno | µg/L | < 0,05 | - | - |
| Toxicidade Crônica <i>L. variegatus</i> | CENO (I) | 0,39% | - | - |
| | CEO (I) | 0,78% | - | - |
| | VC (I) | 0,55% | - | - |
| | Sobrevivência no controle | 92,40% | - | - |

LQ = limite de quantificação do método analítico = é a menor concentração do analito que pode ser determinada com precisão e exatidão, aceitáveis, sob determinadas condições experimentais. Os limites de quantificação, assim como os resultados com brancos e outros detalhes das análises podem ser encontrados nos laudos em anexo.

| |
|--|
| CENO = maior concentração utilizada que não causa efeito significativamente diferente no controle; CEO = menor concentração utilizada que causa efeito significativamente diferente do controle; VC = valor crônico Inicial (que representa a média geométrica de CENO(I) e CEO(I)). |
| * O limite máximo estabelecido para o Teor de Óleos e Graxas para o descarte de água produzida, depois da publicação da Resolução CONAMA 393/2007, é de 29mg/L para a média mensal e 42mg/L para o valor máximo diário. |
| ** O limite máximo estabelecido para a concentração de ferro, cobre e manganês considera somente a sua parte dissolvida e não a total conforme estabelecido pela Resolução CONAMA 430/2011 - Seção II. |
| *** A determinação dos Hidrocarbonetos Totais de Petróleo por cromatografia tem como base o método EPA 8015 D. A quantificação é realizada observando-se as faixas dos carbonos. |

Os laudos das análises realizadas, devidamente assinados pelos técnicos responsáveis, estão apresentados no Anexo A.

Os certificados de credenciamento dos laboratórios da Bioagri Ambiental, Eurofins Eaton Analytical e APLYSIA estão apresentados no Anexo B.

CONSIDERAÇÕES

Uma vez que a resolução CONAMA nº 393/2007 que dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências estabelece no seu Art. 2º que a zona de mistura é aquela região do corpo receptor onde ocorre a diluição inicial do efluente e como existe na Resolução CONAMA nº 430/2011 valores máximos permitidos para os efluentes, os resultados são comparados também com essa resolução na sua parte de efluentes (Seção II), com exceção das concentrações de óleos e graxas que é contemplada diretamente na Resolução CONAMA nº 393/2007.

As amostras para realização de teste de toxicidade foram recebidas no laboratório da APLYSIA em 03/11/2014 e mantidas preservadas até a data de início do ensaio. As análises dos demais parâmetros foram realizadas dentro do prazo de validade.

CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos para as amostras de água produzida, pode-se verificar que os valores para compostos inorgânicos, fenóis e BTEX estão dentro dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 430/2011. O mesmo se observa para os parâmetros pH, temperatura e nitrogênio amoniacal total.

Nos estudos de GABARDO¹, foram obtidos resultados de carbono orgânico total (COT) na faixa de 86mg/L a 971mg/L em plataformas brasileiras (87,5% estão localizadas na Bacia de Campos). A literatura aponta que grande parte do material medido como COT vem dos ácidos orgânicos (OGP, 2005). A Tabela 4 apresenta as comparações de dados sobre carbono orgânico total.

Tabela 4: Dados Comparativos de COT para água produzida.

| Localidade | COT | 1º Coleta |
|---|---------------|------------|
| Mar do Norte* | 15 - 522 mg/L | 29/10/2013 |
| Mar do Norte** | 14 - 552 mg/L | COT |
| Golfo do México*** | 67 - 620 mg/L | 1.530 mg/L |
| Plataformas brasileiras (2005 a 2006)**** | 86 - 971 mg/L | |

* TIBBETS et al., 1992. ** OGP, 2005. ***VEIL, et al., 2005. **** GABARDO, 2007.

O resultado para carbono orgânico total (COT), obtido nas análises de água produzida no FPSO OSX-3, apresentou valor fora da faixa observada nas regiões citadas nos estudos de GABARDO¹. Este resultado será comparado com o da próxima coleta para melhor avaliação. Segundo artigo de MOTTA², a faixa de valor típica para carbono orgânico total da água produzida é entre 0 a 1.500 mg/L.

O teor de óleos e graxas é o único parâmetro na qual a Resolução CONAMA nº 393/2007 estabelece padrão de descarte em seu Art. 5º: *O descarte de água produzida deverá obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L*. Os valores de TOG das amostras analisadas estão dentro dos limites estabelecidos por esta resolução.

A quantificação dos Hidrocarbonetos Totais de Petróleo (TPH) por cromatografia é realizada observando-se as faixas dos carbonos e a identificação é feita através da comparação do perfil cromatográfico da amostra com o dos padrões de referência comercialmente disponíveis. O TPH detectado “não combina” indica que o resultado apresentou valor numa determinada faixa, mas o perfil cromatográfico da amostra não é igual ao perfil cromatográfico da gasolina, querosene, óleo diesel e óleo lubrificante.

Com relação à toxicidade do efluente de água produzida, de acordo com o Projeto de Monitoramento Ambiental aprovado para esta atividade, espera-se que seus resultados estejam dentro do padrão comumente observado em efluentes desta natureza gerados na Bacia de Campos. Segundo estudos de GABARDO¹, foram compilados resultados de amostras de água produzida coletadas na Bacia de Campos (SE) para análise de toxicidade crônica. Os resultados dos ensaios obtidos no período de 2005 a 2006 estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados dos Ensaio de Toxicidade (2005 a 2006).

| Plataforma | CENO (%) | CEO (%) |
|------------|----------|---------|
| PCH-1 | 5,00 | 10,00 |
| PCH-2 | 1,30 | 2,50 |
| PNA-1B | 5,00 | 10,00 |
| PNA-2B | 1,70 | 3,40 |
| PGP-1A | 1,30 | 2,60 |
| PPM-1 | 2,50 | 5,00 |
| PPG-1 | 1,81 | 3,60 |

(continua)

(Conclusão)

| Plataforma | CENO (%) | CEO (%) |
|--------------------|-----------------|-----------------|
| P-08 | 2,50 | 5,00 |
| P-18 | 5,00 | 10,00 |
| P-19 | 2,50 | 5,00 |
| P-26 | 1,25 | 2,50 |
| P-27 | 2,12 | 4,25 |
| P-31 | <0,60 | <0,60 |
| P-32 | <0,60 | <06,0 |
| P-33 | 1,25 | 2,50 |
| P-35 | 2,50 | 5,00 |
| P-37 | <0,60 | <0,60 |
| ESPF | 2,50 | 5,00 |
| SS-06 | 2,50 | 5,00 |
| P-40 | 4,43 | 8,87 |
| FPBR | 0,60 | 1,25 |
| Média | 2,27 | 4,45 |
| Menor Valor | <0,60 | <0,60 |
| Maior Valor | 5,00 | 10,00 |

Observa-se que os resultados da toxicidade da amostra de água produzida coletada no FPSO OSX-3 (CENO = 0,39% e CEO = 0,78%) estão dentro da faixa de valores observada nos estudos de GABARDO¹.

De acordo com GABARDO¹, baseado nos resultados dos testes de toxicidade, verifica-se que diluições de 100 vezes são suficientes para não causar o efeito tóxico na maioria dos casos. Através das modelagens de dispersão das plumas de águas produzidas das seis plataformas, verifica-se que diluições de centenas de vezes são alcançadas a distâncias inferiores a 150m do ponto de descarte. Portanto, é possível afirmar que não são esperados resultados positivos de toxicidade na água do mar além dos 500m atribuídos como a zona de mistura da plataforma.

Não há legislação específica para os parâmetros HPA e radioisótopos. A Resolução CONAMA nº 393/2007 não menciona em seu escopo qualquer padrão para essas substâncias, apenas é citado no Art. 14 que tais padrões serão objeto de resolução específica que ainda não foi lançada.

REFERÊNCIAS

¹GABARDO, I. T. Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar. 2007. 261 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. 2007. 2.

²MOTTA, Albérico Ricardo Passos; BORGES, Cristiano Piacsek; KIPERSTOK, Asher; ESQUERRE, Karla Patricia; ARAUJO, Pedro Maia; BRANCO, Lucas da Paz Nogueira. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. 2013. Artigo SciELO (*Scientific Electronic Library Online*)

Nota Técnica CGPEG/DILIC/IBAMA nº 01/2011. 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 Poluição).

CONAMA 357, 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 Nº 357, de 17 de março de 2005. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.

CONAMA 393, 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 Nº 393, de 08 de agosto de 2007. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.

CONAMA 430, 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 Nº 430, de 13 de maio de 2011. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA.

RESPONSÁVEIS TÉCNICOS

Os laboratórios responsáveis pelas análises das amostras coletadas, assim como os profissionais responsáveis pelos resultados analíticos, estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Equipe Técnica Responsável pelos Resultados das Análises.

| Laboratório | Responsável Técnico | Registro de Classe | Parâmetros Analisados |
|--|-------------------------|--------------------|---|
| Bioagri Ambiental Ltda. | Marcos Donizete Cecatto | CRQ nº 04364387 | Metais, BTEX, HTP, HPA, sais solúveis e radioisótopos |
| | Sandra Rangel | CRQ nº 03411324 | |
| Lab. de Ecotoxicologia Aquática da APLYSIA | Marcos Barreto Ramos | CRBio 42.864/02-D | Análises de toxicologia |
| | Luis Felipe Fiorotti | CRBio 65.575/02 | |
| | Tatiana Heid Furley | CRBio 15.386/02-D | |