



PETROBRAS

CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DA PLATAFORMA CURIMÃ (PCR-1)

RT AMA 024 /2005
Relatório Técnico Parcial
P&D DE ENERGIA E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL
Avaliação e Monitoramento Ambiental
Junho 2005



CENPES

**Centro de Pesquisas e Desenvolvimento
Leopoldo A. Miguez de Mello**

CENTRO DE PESQUISAS E DESENVOLVIMENTO LEOPOLDO A. MIGUEZ DE MELLO
P&D DE ENERGIA E DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL
Avaliação e Monitoramento Ambiental

Projeto 1000049533 – Caracterização e Monitoramento Ambiental da Bacia do Ceará – Fase II

CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DA PLATAFORMA CURIMÃ (PCR-1)

RT AMA 024/2005

Relatório Técnico Parcial

Relator(es)

Irene Terezinha Gabardo (CENPES/PDEDS/AMA)
Eduardo Barcelos Platte (CENPES/PDEDS/AMA)
Eleine Francioni de Abreu Lima - Autônomo
Flávia Barros de Andrade (CENPES/PDEDS/AMA)

Colaborador

Maria de Fátima Batista de Carvalho (CENPES/PDEDS/PDEDS/BTA)

Rio de Janeiro, junho de 2005

Sumário

Resumo	2
1. Introdução	4
2. Localização da Plataforma de Curimã	7
3. Metodologia	8
3.1. Amostragem	8
3.2. Parâmetros monitorados no efluente	9
3.3. Procedimento de coleta e preservação das amostras	11
4. Resultados e discussão	13
4.1. Vazão, temperatura e pH	13
4.2. Salinidade, sólidos totais e dissolvidos, densidade	13
4.3. Teor de óleos e graxas	14
4.4. Hidrocarbonetos alifáticos e MCNR	17
4.5. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	20
4.6. Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, Xileno	25
4.7. Fenóis	27
4.8. Resumo dos compostos orgânicos	29
4.9. Metais, sulfetos e amônia	29
4.10. Ecotoxicologia	31
5. Comparação dos resultados com a literatura	32
5.1. Teor de óleos e graxas	32
5.2. Fenóis	33
5.3. HPA	34
5.4. BTEX	35
5.5. Metais, sulfetos e amônia	37
6. Comportamento da água produzida no meio ambiente	38
7. Conclusão	43
8. Referencias Bibliográficas	45

RESUMO

O presente relatório tem como objetivo a caracterização da água produzida descartada através da plataforma de Curimã (PCR-1) para avaliar os possíveis efeitos deste descarte na região de estudo.

O efluente descartado na plataforma de Curimã trata-se basicamente de água produzida que consiste de água de formação, isto é, água naturalmente presente na formação geológica do reservatório de petróleo e gás. De forma geral o efluente da plataforma PCR-1 não apresentou diferenças significativas na concentração dos parâmetros químicos presentes em sua composição em relação ao que é descrito na literatura para água produzida de outras regiões do mundo.

São apresentados um conjunto de dados de caracterização do efluente da plataforma PCR-1, que foram coletados pontualmente em jun/2003 e dez/2004 e uma série temporal realizada em dez/2003. Também foram incluídos neste relatório resultados de campanhas anteriores para fins de comparação. Foram analisados todos os parâmetros relevantes à indústria do petróleo.

Os resultados são apresentados em forma de tabelas e gráficos e comparados com a composição da água produzida internacionalmente. Atualmente a nova legislação CONAMA 357, publicada em março/2005, e que substituiu a CONAMA 20/86, não regula sobre descartes contínuos em plataformas marítimas, por isso, em geral, os resultados não foram comparados com a legislação brasileira.

Os resultados de óleos e graxas, medidos pela técnica gravimétrica, apresentaram tendência de queda em 2004 e 2005, com mediana de 24,3 ppm para este período, indicando melhoria no processo.

Os hidrocarbonetos alifáticos presentes no efluente apresentaram característica parafínica, o que confere biodegradabilidade e, portanto menor impacto ao meio-ambiente.

As concentrações de compostos orgânicos (fenóis, BTEX, HPA) foram similares aos dados de referências mundiais para água produzida no Mar do Norte e outras regiões do mundo.

Dentre os compostos aromáticos presentes no efluente, a fração de BTEX é preponderante correspondendo a 97,5% (17,7 mg.L⁻¹), enquanto os HPA de 2 e 3 anéis (moderadamente tóxicos) correspondem a 2,3% (0,44 mg.L⁻¹) e os HPA de 4 a 6 anéis, que são mais tóxicos, estão presentes em concentrações extremamente baixas (0,01 mg.L⁻¹), correspondendo a 0,07% dos aromáticos. Vale ressaltar que os compostos monoaromáticos são mais voláteis e são evaporados rapidamente.

Os metais foram encontrados em baixas concentrações, muito inferiores aos limites exigidos para descarte de efluentes, com algumas exceções, embora a legislação brasileira CONAMA 357/2005 não se aplique diretamente a este tipo de efluente. O teor de bário foi inferior aos teores verificados para outras regiões de produção do país e bastante inferior ao reportado para campos de produção do Mar do Norte e do Golfo do México.

As concentrações verificadas para sulfetos são compatíveis às encontradas para as águas produzidas da Bacia de Campos e similares aos valores máximos reportados para os campos de produção do Mar do Norte.

Os teores de amônia também foram compatíveis com valores médios observados para amostras da Bacia de Campos, porém inferiores aos máximos reportados para o Mar do Norte.

Os resultados de toxicidade crônica para o organismo *Lytechinus variegatus* apresentaram, em 83% das amostras, CENO de 6,25 a 12,5% do efluente, o que pode ser considerado esperado quando comparado com outros efluentes de área de exploração e produção de petróleo. As avaliações em séries temporais mostraram que o efluente apresenta baixa variabilidade dentro do período analisado.

A caracterização completa dos efluentes, associado aos conhecimentos da dinâmica do corpo receptor (capacidade de diluição ou dispersão) e das tecnologias dos processos de tratamento fornecem subsídios para a gestão ambiental da Companhia.

1. INTRODUÇÃO

Nas atividades de exploração e produção de óleo e gás são gerados resíduos e efluentes, dentre os quais destaca-se a água produzida que consiste de água de formação (água naturalmente presente na formação geológica do reservatório de petróleo) e água de injeção (água injetada no reservatório para aumento da produção). Plataformas de gás tendem a produzir menor volume de água produzida, porém com relativamente altas concentrações de contaminantes orgânicos. Plataformas de óleo, ao contrário, geralmente produzem altos volumes de água produzida. Estes volumes de água produzida aumentam com o tempo, e podem, para campos maduros, chegar a mais de 10 vezes o volume de óleo produzido (OGP, 2005).

Estas águas podem conter óleo disperso, compostos orgânicos e inorgânicos e ainda, traços de substâncias químicas tais como surfactantes, floculantes, inibidores de corrosão que são utilizados nos processos de produção (OGP, 2005, Johnsen et al., 2004).

A composição química da água produzida é fortemente dependente do campo gerador do óleo, e a literatura indica que não há qualquer correlação entre o teor de óleo e graxas, que hoje é o parâmetro ambiental regulador, e o teor de compostos aromáticos em água produzida. Estudos de avaliação da toxicidade aguda e crônica da água produzida têm evidenciado que os hidrocarbonetos aromáticos e os fenóis alquilados são os compostos que mais influenciam na toxicidade (OGP, 2005, E&P FORUM, 1994, Roe Utvik, 1999).

Como mencionado acima, a água produzida esteve em contato com as formações geológicas por milhões de anos, portanto, sua composição é largamente dependente do campo produtor, e apresenta como principais classes de compostos orgânicos os hidrocarbonetos voláteis (BTEX: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), fenóis, e ácidos carboxílicos. Dados de literatura referentes a amostras coletadas em campos do Mar do Norte, Golfo do México e costa do Canadá mostram que, dentre os hidrocarbonetos dissolvidos, os voláteis (BTEX) representam a classe majoritária. Os HPA constituem-se numa importante classe devido à sua toxicidade e por apresentar compostos considerados

carcinogênicos. Os HPA majoritários presentes no óleo e também na água produzida são de baixo peso (2 e 3 anéis aromáticos e seus alquilados), que são moderadamente tóxicos, mas não são mutagênicos ou carcinogênicos (Neff, 2002). Os fenóis reportados podem ser alquilados contendo radicais de 1 a 7 átomos de carbono e os ácidos orgânicos são constituídos principalmente pelos que contém de 1 a 6 átomos de carbono. Dentre os metais a composição varia, mas freqüentemente bário e ferro são os elementos majoritários (OGP, 2005, E&P FORUM, 1994, Roe Utvik, 1999).

A água produzida contém os mesmos sais e metais que a água do mar, embora em razões e concentrações diferentes. Essas razões refletem a idade da formação geológica (OGP, 2005, Collins, 1975). Os compostos inorgânicos mais abundantes são os íons cloreto, sódio, cálcio e magnésio, amônia e sulfeto. Essas espécies podem ser derivadas em parte de atividade microbiana nas linhas de produção. O mecanismo predominante de origem do sulfeto nas águas de formação parece ser a atividade de bactérias redutoras de sulfato (BRS). Embora a presença de amônia possa ser também de origem bacteriana, a origem desta espécie nas águas produzidas pode também ser dependente das condições geológicas da formação produtora (Tibbetts et al, 1992; Swan et al, 1994). Os constituintes inorgânicos são rapidamente assimilados pela água do mar no ponto de descarga. As concentrações dos constituintes aniônicos da água produzida e da água do mar são mostrados na tabela 1.

Tabela 1 – Concentração média de ânions em água produzida e água do mar

Íon	Água Produzida		Água do mar
	Mundo	Mar do Norte	Mundo
Bicarbonato (mg/L)	771	615	28
Cloreto (g/L)	60,9	44,6	19
Sulfato (mg/L)	325	814	900
Sulfeto (mg/L)	140	-	<0,002*
Nitrato (mg/L)	1	1	0,67
Fosfato (mg/L)	0	0	0,09

Fonte: E&P FORUM, 1994, OGP 2005

*Petrobras, et al, 2001 e 2002

Vários metais podem ser encontrados na água produzida, a maioria dos quais em concentrações maiores que as encontradas em água do mar de ambiente não contaminado. Por exemplo, os metais cádmio, cobre, níquel, chumbo e zinco podem estar presentes em concentrações mais de 1000 vezes acima das encontradas na água do mar natural (Swan et al, 1994). Sulfato de bário e os sulfetos de cádmio, cobre, níquel, chumbo e zinco são muito pouco solúveis, e geralmente existe uma relação inversa entre a concentração do metal e do ânion.

As concentrações de metais individuais nas águas produzidas de plataformas offshore nos Estados Unidos variam por várias ordens de grandeza, dependendo da idade e da geologia da formação a partir da qual são produzidos óleo e gás (Collins, 1975; Neff et al, 1987). A matriz química complexa, concentrada em sais, de grande parte das águas produzidas dificulta a quantificação acurada dos metais quando presentes em níveis de traços (Swan et al, 1994). No Brasil, a situação é similar para as águas produzidas de campos offshore. A tabela 2 ilustra as concentrações médias usualmente encontradas em água produzida de instalações produtoras de gás e de óleo, bem como as concentrações em água do mar.

Tabela 2 – Concentração de metais em água produzida (mg/L) e água do mar (µg/l)

	Fe	Hg	Cd	Pb	Zn	Cu	Cr	Ni	As
Plataformas de produção de óleo – mg/l									
Faixa		0.04-0.13	0.03 - 25	0.15 - 2.1	0.07 - 26.4	0.25 - 9.5	0.18 - 5.3	0.5 - 3.1	0.25 - 34.2
Média		0.3	0.6	0.4	5.8	2	2.2	1.4	7.6
No. de dados		8	8	8	19	8	9	3	9
Plataformas de produção de gás – mg/l									
Faixa		1-89	0.07 - 50	0.19 - 9	0.37 - 145	0.14 - 0.6	0.07-1600	-	60 - 60
Média		23	1.3	4.1	25.9	0.4	419.5	-	60
No. de dados		12	4	6	16	3	4	0	1
Concentração da água do mar – µg/l									
Média	0.008-2.0	0.00007 – 0.006	0.001 –0.1	0.001-0.1	0.006-0.12	0.03-0.35	0.1-0.55	0.1-1	1-3

Fonte: OGP, 2005; Neff, 2002; E&P Fórum, 2004

2. LOCALIZAÇÃO DA PLATAFORMA DE CURIMÃ (PCR-1) E DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE DESCARTE DE EFLUENTE

A plataforma PCR-1 está localizada no Estado do Ceará a 35 km da costa, em lâmina d'água de 40m (figura 1). Nesta plataforma a produção atual é de 1150 m³ de óleo e 260.000 m³ de gás por dia. O descarte de água produzida é de 1000 m³/dia (média do ano de 2004) e a profundidade de descarte é de 12 m abaixo da superfície do mar. A figura 2 apresenta uma foto da plataforma PCR-1. O Sump da PCR-1 é formado de um tubulão de 24" de diâmetro, 29m de comprimento, que fica submerso, na posição vertical, fixado à estrutura da plataforma. Na extremidade superior está instalada uma bomba vertical cuja função é bombear o óleo que é separado por diferença de densidade. A água separada é descartada para o mar pelo fundo do SUMP.



Figura 1 – Localização da plataforma de Curimã (PCR-1) na costa do Estado do Ceará



Figura 2 - Foto da plataforma de Curimã (PCR-1)

3. METODOLOGIA

3.1. Amostragem

O efluente da plataforma de Curimã é monitorado diariamente na própria plataforma para controle de processo com avaliação do teor de óleos e graxas (TOG). Além disso o efluente vem sendo avaliado semanalmente através de outros parâmetros. Periodicamente o CENPES realiza também estudos de caracterização completa de efluentes e serão incluídos neste relatório resultados de campanhas anteriores para fins de comparação.

Além dos esforços de caracterização do efluente relatados acima, foi ainda realizada uma coleta seqüencial, denominada de série temporal, realizada em dez/2003 com amostragens a cada 3 horas, durante o período de 24 horas, perfazendo um total de 9 amostras.

O local de amostragem é na saída dos tratadores, à montante do SUMP. A tabela 3 resume as datas de coleta dos resultados apresentados neste relatório.

Tabela 3 – Data da amostragem das coletas de efluente da plataforma PCR-1

Tipo de amostragem	Data
Pontual	01/Jul/2001 (dado pretérito)
Pontual	26/Jun/2003
Série temporal	Dez/2003 (dia 11: 15h, 18h, 21h e 24h) (dia 12: 3h, 6h, 9h, 12h, 15h)
Pontual	13/Dez/2004

3.2. Parâmetros monitorados no efluente

Na tabela 4 podem ser visualizados os parâmetros avaliados. As medidas do teor de óleos e graxas (TOG) para controle operacional são realizadas diariamente pelo laboratório da plataforma PCR-01 pelo método colorimétrico. As análises semanais de TOG pelo método gravimétrico são realizadas pelo laboratório de fluidos da UN-RNCE/ATP-MO, em Mossoró.

Foram envolvidos neste trabalho técnicos do CENPES, UN-RNCE, laboratório de Mossoró, SMS Consulting, Analytical Solutions, CTGAS e as universidades PUC-Rio, UERJ, UFF, UFRN.

Tabela 4 - Parâmetros analisados no efluente da PCR-1

Parâmetros	Laboratórios responsáveis pelas análises
Salinidade	Laboratório de Fluidos da UN-RNCE/ATP-MO
Sólidos totais dissolvidos (STD)	
Sólidos totais em suspensão (STS)	
Amônia	
Sulfetos	
Metais	Instituto de Química da UFF
Fenóis	Analytical Solutions CTGAS
Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX)	Analytical Solutions CTGAS
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)	Laboratório de Estudos Marinhos e Ambientais – PUC-Rio
n-alcanos, Alifáticos, MCNR	Laboratório de Geoquímica Orgânica Marinha – UERJ
Testes de ecotoxicidade (<i>Skeletonema costatum</i> , <i>Mysidopsis juniae</i> , <i>Lytechinus variegatus</i> e <i>Poecilia vivipara</i>)	LABTOX LABOMAR

3.3. Procedimento de coleta e preservação das amostras

As amostras de efluente foram coletadas em linha a montante do SUMP após passar pelos tratadores (figura 3). As coletas foram realizadas diretamente em frascos apropriados para cada tipo de parâmetro, de acordo com os procedimentos indicados na Tabela 5.

A temperatura e o pH foram medidos *in situ* com termômetro de mercúrio e potenciômetro respectivamente. As amostras de efluente após a coleta e preservação dos parâmetros foram mantidas em caixa de isopor com gelo e enviadas para os laboratórios responsáveis pelas análises.



Figura 3 - Coleta de efluente após tratadores a montante do SUMP.

Tabela 5 - Parâmetros analisados no efluente da plataforma PCR-1 e respectivos frascos de coleta e métodos de preservação.

PARÂMETRO	FRASCO DE COLETA	VOLUME DE AMOSTRA (mL)	PRESERVAÇÃO	VALIDADE	OBSERVAÇÃO
Salinidade	plástico ou vidro	200	refrigerar a 4°C	14 dias	Os frascos devem ser rinçados com HNO ₃ 1:1.
Sólidos totais dissolvidos (STD)	plástico ou vidro		refrigerar a 4°C		
Sólidos totais em suspensão (SPS)	plástico ou vidro		refrigerar a 4°C		
Amônia	plástico ou vidro	500	adicionar H ₂ SO ₄ até pH<2, refrigerar a 4°C	28 dias	
Sulfetos	plástico ou vidro	100	preservar em acetato de zinco (0,5g.), refrigerar a 4°C	14 dias	evitar a aeração da amostra.
Metais	plástico ou vidro	500	adicionar HNO ₃ até pH<2, refrigerar a 4°C	28 dias	os frascos devem ser rinçados com ácido nítrico 1:1.
Fenóis	vidro	150	adicionar H ₂ SO ₄ (1:1) até pH < 2 refrigerar	28 dias	
BTEX	vidro	40 (até a boca)	adicionar HCl (1:1) até ph < 2 refrigerar	14 dias	evitar a formação de bolhas
óleos e graxas	vidro	1000 grav.	adicionar H ₂ SO ₄ (1:1) até pH < 2 refrigerar	28 dias	
n-alcanos Alifáticos MCNR	vidro	150	refrigerar a 4°C cobrir c/ papel alumínio		
HPA individuais	vidro	150	refrigerar a 4°C cobrir c/ papel alumínio		
Testes de ecotoxicidade	vidro	4000 (até a boca)	refrigerar a 4°C	2 dias	Limpeza comum

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Vazão, Temperatura e pH

A vazão média de descarte de efluente da plataforma PCR-1 é de 1000m³ por dia. Os resultados de pH e temperatura, mostrados na tabela 6, foram medidos pela empresa SMS Consulting durante a coleta temporal realizada em dezembro/2003. A temperatura (°C) foi medida *in situ* por meio de um termômetro de mercúrio com precisão de 0,1 °C e a análise de pH foi realizada com um potenciômetro previamente aferido com solução padrão pH 4,0 e pH 7,0.

Tabela 6 – Resultados de pH e temperatura

Data	Hora da coleta	pH	Temperatura em °C
11/12/03	15:00h	8,71	71,0
11/12/03	18:00h	8,64	73,0
11/12/03	21:00h	8,70	73,0
11/12/03	24:00h	8,55	74,0
12/12/03	03:30h	8,67	72,9
12/12/03	06:00h	8,69	74,0
12/12/03	09:00h	8,70	69,6
12/12/03	12:00h	8,72	69,2
12/12/03	15:00h	8,73	64,0

Fonte: SMS Consulting – empresa contratada para executar a coleta de efluente da série temporal

4.2- Salinidade, Sólidos totais dissolvidos, sólidos suspensos e densidade

Poucos dados foram disponíveis com respeito a estas análises e abaixo estão relacionados os encontrados:

Salinidade (NaCl): 77,4 g/L (data 13/12/2004);

Sólidos totais dissolvidos: 81,2 g/L – 90,8g/L

Sólidos suspensos: 106,1 – 292,1 mg/L

Densidade: 1,056 g/cm³

4.3 - Teor de Óleos e Graxas (TOG)

Os constituintes orgânicos da água produzida podem ser distribuídos em 3 categorias: - hidrocarbonetos dissolvidos em água; - hidrocarbonetos dispersos (que podem estar somados aos produtos hidrofóbicos ou surfactantes utilizados no tratamento do efluente ou na separação água-óleo); e - compostos orgânicos dissolvidos - não hidrocarbonetos, como é o caso dos fenóis e ácidos (OGP, 2005).

Na categoria dos compostos dispersos estão incluídos os parâmetros: óleos e graxas, total de hidrocarbonetos do petróleo (THP), Hidrocarbonetos alifáticos (n-alcenos e MCNR) e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Na categoria dos hidrocarbonetos dissolvidos estão incluídos os hidrocarbonetos monoaromáticos voláteis: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX). Na categoria dos compostos orgânicos dissolvidos (não hidrocarbonetos) foram avaliados neste estudo os fenóis, que tem relevância sob o aspecto ambiental, devido a preocupação quanto aos possíveis efeitos tóxicos destes compostos. Todos os resultados destes parâmetros serão apresentados neste relatório. A tabela 7 resume a composição da água produzida quanto aos compostos orgânicos.

Tabela 7 *Classificação dos compostos orgânicos presentes na água produzida*

Categorias	Análises
Hidrocarbonetos Dispersos	TOG , HPA e Alifáticos
Hidrocarbonetos Dissolvidos	BTEX
Orgânicos Dissolvidos	Fenóis

O parâmetro TOG por ser de grande relevância para o controle operacional da plataforma é monitorado diariamente, sendo também monitorado semanalmente através de análises por gravimetria. A figura 4 apresenta o gráfico de TOG obtido através das médias mensais de medidas diárias nos anos de 2002 e 2003 (colorimetria). Os resultados das análises semanais de TOG medidos por gravimetria, semanalmente, são apresentados nas figuras 5 e 6.

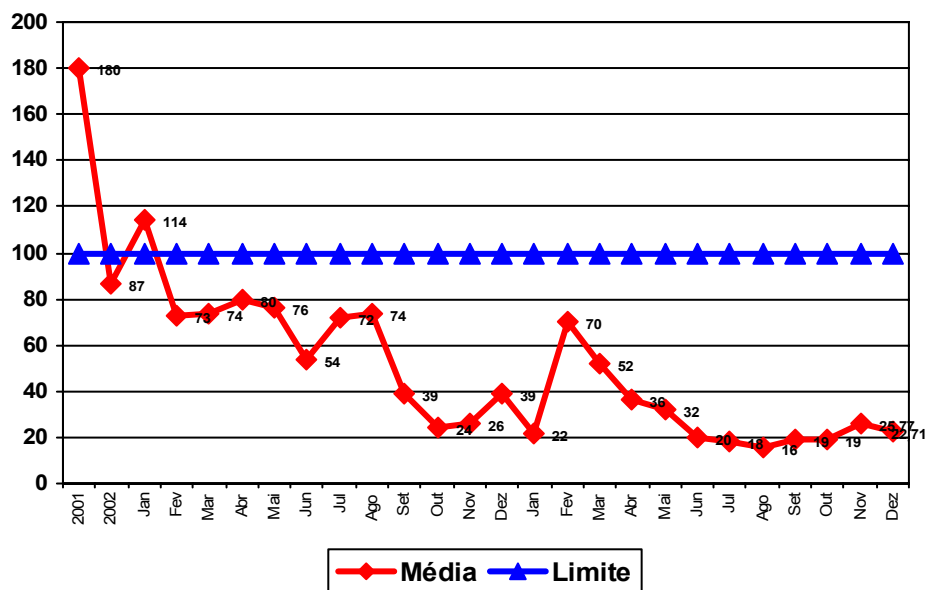


Figura 4 - Teor de óleos e Graxas (TOG) no efluente da plataforma Curimã. Metodologia analítica por colorimetria

Fonte: UN-RNCE

Local de amostragem: saída dos tratadores A/B ou Montante do SUMP de PCR-01

Análises realizadas na plat. PCR-01

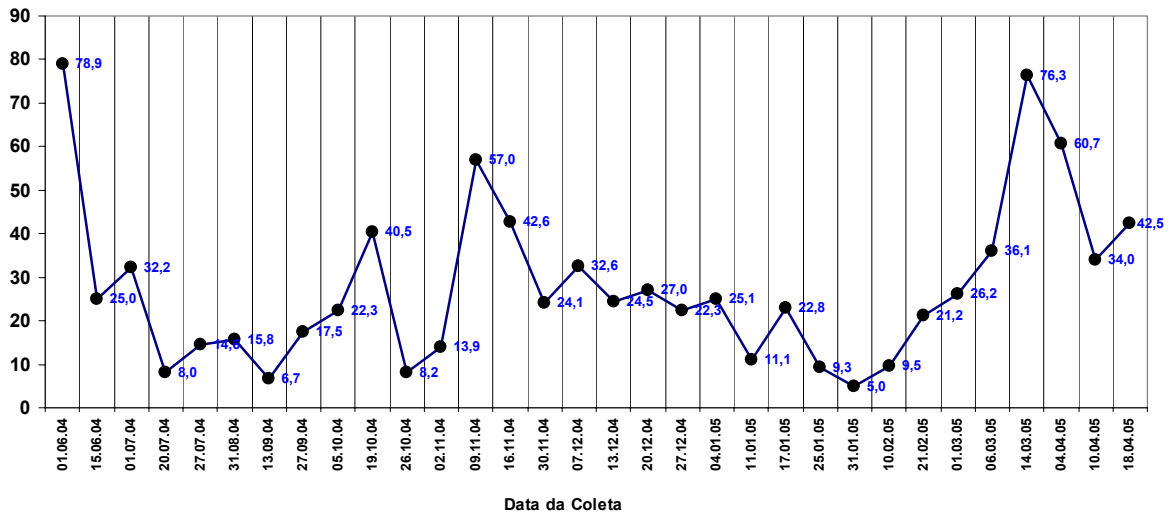
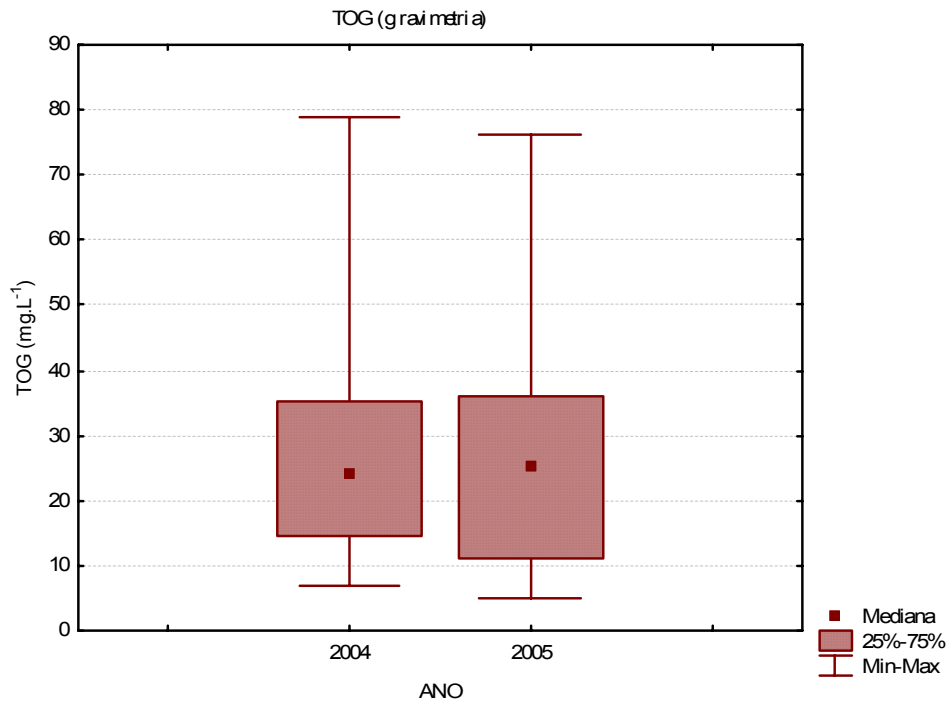


Figura 5 - Teor de óleos e Graxas (TOG) no efluente da plataforma PCR-1 Metodologia analítica por gravimetria (mg/L) – medidas semanais.

Fonte: UN-RNCE *Local de amostragem: saída dos tratores A/B ou Montante do SUMP

**Análises realizadas no laboratório de Mossoró

Figura 6 - Gráfico de caixas do Teor de óleos e Graxas (TOG) no efluente da plataforma PCR-1– medidas semanais por gravimetria (mg/L)



O resultado da determinação do teor de óleos e graxas (TOG) é função do método utilizado. Os métodos utilizados com mais frequência para determinar o teor de óleos e graxas são baseados na espectrometria por infra-vermelho, espectrometria por ultra-violeta, cromatografia gasosa e gravimetria. Cada uma destas técnicas oferece vantagens e desvantagens. A determinação é também dependente do método utilizado para amostragem, preservação e procedimento de extração.

Com relação à água produzida no Mar do Norte e na maioria de outras regiões do mundo, os parâmetros analíticos são definidos de modo que os métodos estimem apenas os hidrocarbonetos dispersos. Atualmente o padrão requerido para óleo disperso no Mar do Norte está especificado para uma média mensal de 40 mg.L⁻¹ e passará para 30 mg.L⁻¹ a partir de 1/1/2007 (OGP, 2005). A legislação CONAMA 357/2005 é bastante restritiva com relação ao teor de óleo minerais, que é de 20 mg.L⁻¹.

4.4 - Hidrocarbonetos alifáticos e MCNR (mistura complexa não resolvida)

Os perfis cromatográficos resultantes das análises dos hidrocarbonetos alifáticos para os efluentes coletados na série temporal de dez/2003 foram muito semelhantes entre si (figura 7), bem como os perfis de outras datas de amostragem. Observam-se perfis típicos de óleo parafínico, contendo n-alcanos na faixa de n-C₁₂ (216 °C) a n-C₃₄ (483 °C), o que confere um caráter de maior biodegradabilidade do efluente em relação a um óleo sem a presença das parafinas lineares. Os resultados de hidrocarbonetos alifáticos (n-alcanos, alifáticos resolvidos, MCNR) para o conjunto de amostras coletadas estão apresentados na tabela 8.

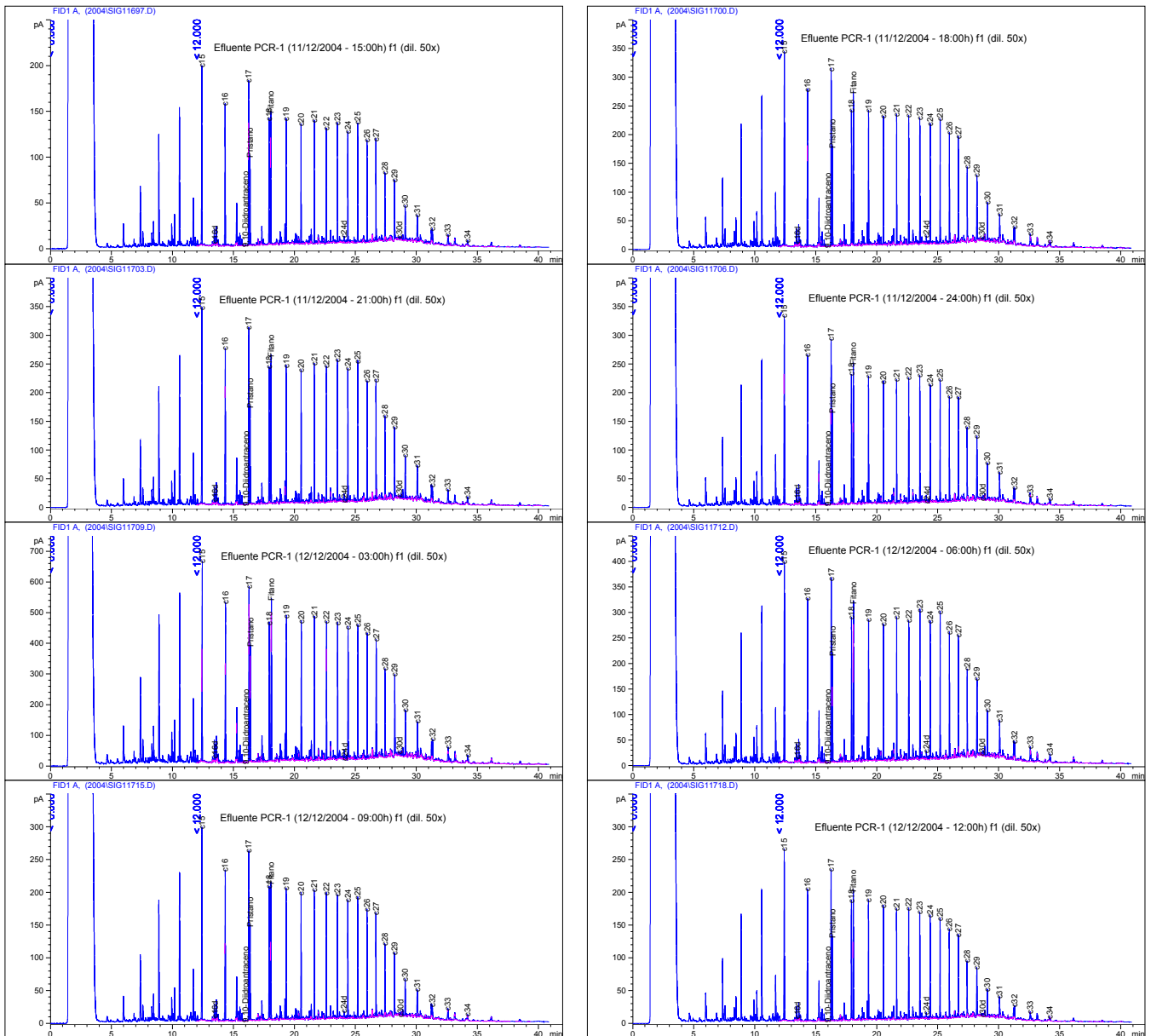


Figura 7 - Perfis cromatográficos (CG-FID) resultantes da análise de Alifáticos em amostras de efluente da plataforma PCR-1.

Tabela 8 – Concentração de alifáticos ($\mu\text{g.L}^{-1}$) no efluente da plataforma PCR-1

n-alcanos ($\mu\text{g/L}$)	jun-03	11-dez-03 15h	11-dez-03 18h	11-dez-03 21h	11-dez-03 24h	12-dez-03 03h	12-dez-03 06h	12-dez-03 09h	12-dez-03 12h	dez-04	Mediana
nC12	22	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	33	nd
nC13	57	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	146	nd
nC14	81	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	212	nd
nC15	137	1074	1803	1854	1834	4609	2407	1659	1480	296	1731
nC16	134	907	1520	1550	1541	3893	2019	1384	1231	192	1452
nC17	133	958	1620	1652	1621	4108	2156	1447	1301	230	1533
Pristano	90	661	1100	1118	1105	2798	1465	987	888	127	1043
nC18	116	691	1148	1189	1164	3066	1614	1050	933	132	1099
Fitano	182	1049	1816	1804	1757	4660	2360	1535	1420	172	1646
nC19	122	746	1228	1287	1250	3154	1682	1132	1003	111	1180
nC20	129	706	1162	1235	1187	2983	1606	1077	949	111	1120
nC21	109	627	1022	1111	1054	2626	1439	953	837	110	987
nC22	122	674	1104	1218	1141	2839	1569	1030	896	114	1067
nC23	111	604	992	1098	1023	2544	1418	926	795	116	959
nC24	102	552	906	1013	938	2335	1307	848	708	60	877
nC25	118	631	1057	1184	1088	2731	1524	980	812	63	1019
nC26	100	545	867	985	901	2251	1265	810	665	73	838
nC27	91	504	813	968	848	2122	1231	766	607	71	790
nC28	77	339	539	638	568	1787	805	519	391	58	529
nC29	72	393	640	730	657	1702	947	576	465	51	608
nC30	39	224	352	435	375	925	544	333	255	39	342
nC31	47	244	401	432	406	1078	559	347	284	34	374
nC32	6	90	159	145	140	428	190	115	122	15	131
nC33	22	145	237	266	231	616	341	204	164	16	217
nC34	10	51	0	104	86	220	132	78	53	17	65
n-alcanos	1977	10708	17570	19096	18054	46017	24753	16233	13952	2332	16919
Alif.Resolv.	2502	15038	25349	27178	25449	66349	35389	22804	20091		19594
MCNR	2293	7137	10010	11756	10398	25276	17025	9012	8045	4524	9511
Alif. Totais	4796	22175	35359	38934	35847	91625	52414	31816	28136		35359

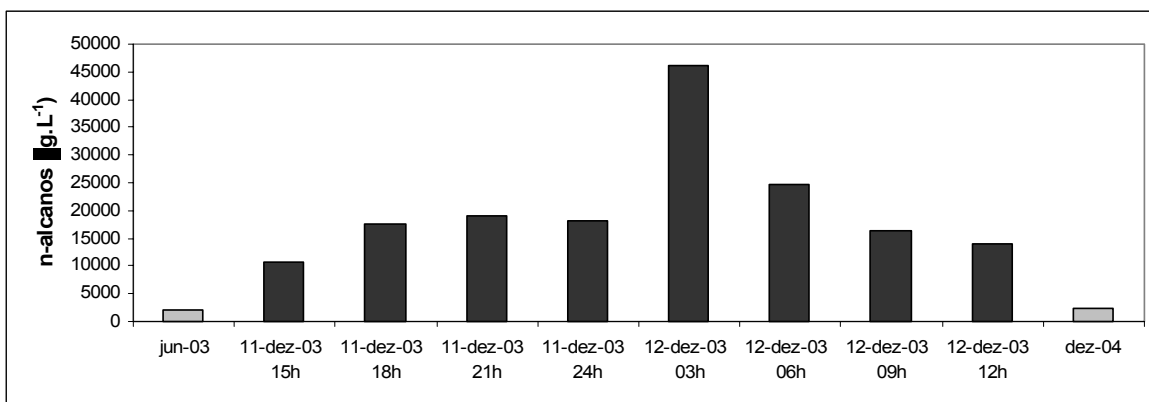


Figura 8 - Representação gráfica das concentrações de n-alcenos em amostras de efluente da plataforma PCR-1 em diferentes amostragens ($\mu\text{g.L}^{-1}$)

4.5 - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)

Neste trabalho apresenta-se o somatório de 20 compostos HPA, que incluem além dos 16 HPA considerados prioritários pela EPA os seguintes compostos: 1-metilnaftaleno, 2-metilnaftaleno, dibenzotiofeno e perileno. A tabela 9 apresenta as estruturas dos 16 HPA prioritários e algumas propriedades físicas dos mesmos e a figura 9 apresenta os demais compostos policíclicos aromáticos analisados nas amostras de efluente da plataforma PCR-1.

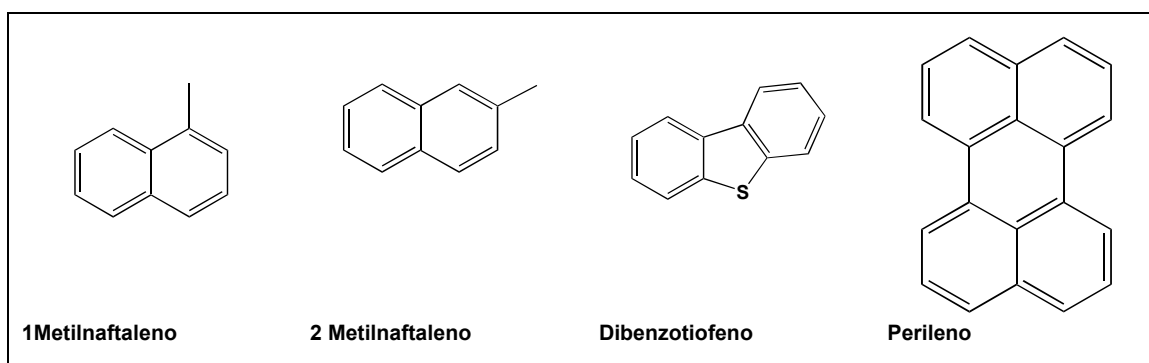
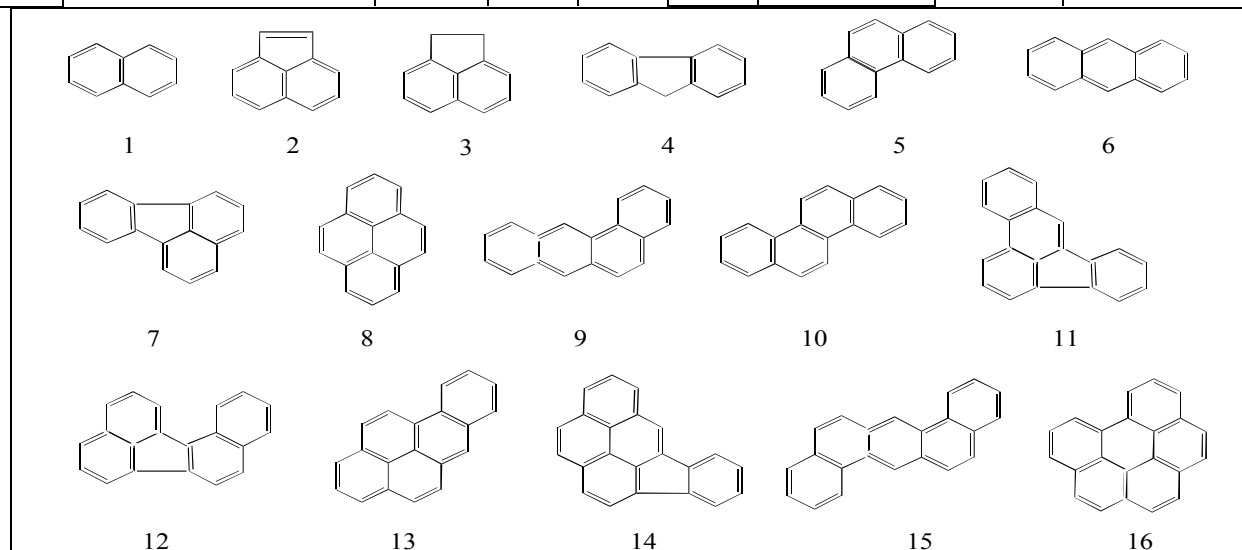


Figura 9 - Fórmula estrutural dos demais HPA analisados nesse estudo.

Tabela 9 - Fórmula estrutural dos 16 HPA prioritários e algumas propriedades físicas destes compostos.

HPAs	Nº de Anéis	PM	PF (°C)	PE (°C)	Solubilidade em água (mg/L)	Log K _p	Pressão de vapor (torr a 20°C)	
1	Naftaleno	2	128	80	218	30	3,37	4,92x10 ⁻²
2	Acenaftileno	3		92	265	3,93	4,07	2,9x10 ⁻²
3	Acenafteno	3		96	279	3,47	4,33	2,0x10 ⁻²
4	Fluoreno	3	166	116	293	1,98	4,18	1,3x10 ⁻²
5	Fenantreno	3	178	101	340	1,29	4,46	6,8x10 ⁻⁴
6	Antraceno	3	178	216	340	7x10 ⁻²	4,45	1,96x10 ⁻⁴
7	Fluoranteno	4	202	111	-	2,6x10 ⁻¹	5,33	6,0x10 ⁻⁶
8	Pireno	4	202	149	360	1,4x10 ⁻¹	5,32	6,85x10 ⁻⁷
9	Benzo (a) antraceno	4	228	158	400	1,4x10 ⁻²	5,61	5,0x10 ⁻⁹
10	Criseno	4	228	255	-	2x10 ⁻³	5,61	6,3x10 ⁻⁷
11	Benzo (b) fluoranteno	5	252	167	-	1,2x10 ⁻³	6,57	5,0x10 ⁻⁷
12	Benzo (k) fluoranteno	5	252	217	480	5,5x10 ⁻⁴	6,84	5,0x10 ⁻⁷
13	Benzo (a) pireno	5	252	179	496	3,8x10 ⁻³	6,04	5,0x10 ⁻⁷
14	Indeno (1,2,3-cd) pireno	6	276	163	-	6,2x10 ⁻²	7,66	1,0x10 ⁻¹⁰
15	Dibenzo (a,h) antraceno	5	278	262	-	5,0x10 ⁻³	5,97	1,0x10 ⁻¹⁰
16	Benzo (g,h,i) perileno.	6	276	222	-	2,6x10 ⁻⁴	7,23	1,0x10 ⁻¹⁰



A tabela 10 apresenta os resultados de HPA em todas as amostras e a figura 10 apresenta de forma gráfica a distribuição das concentrações de HPA no efluente da plataforma PCR-1 obtida nas várias amostragens. As medianas dos HPA individuais é apresentada na figura 11.

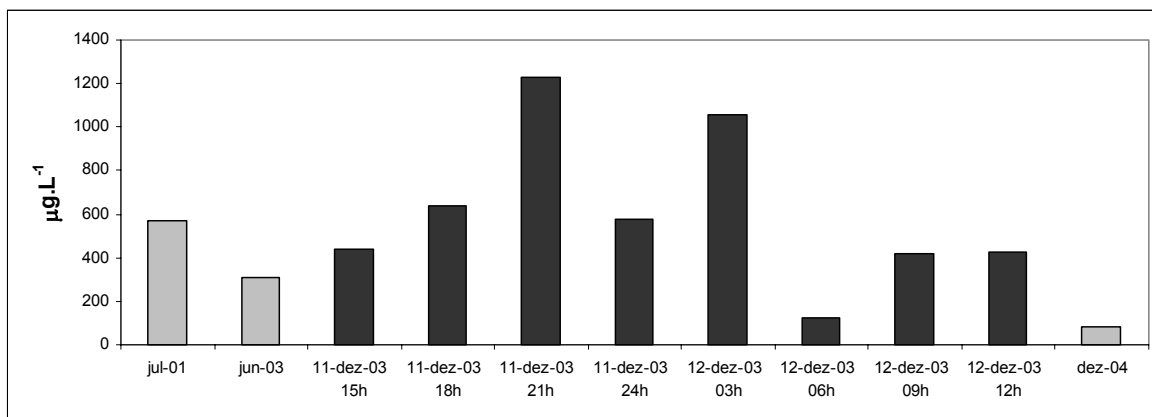


Figura 10 - Distribuição das concentrações de HPA em efluentes coletados na plataforma PCR-1 em diferentes amostragens ($\mu\text{g.L}^{-1}$)

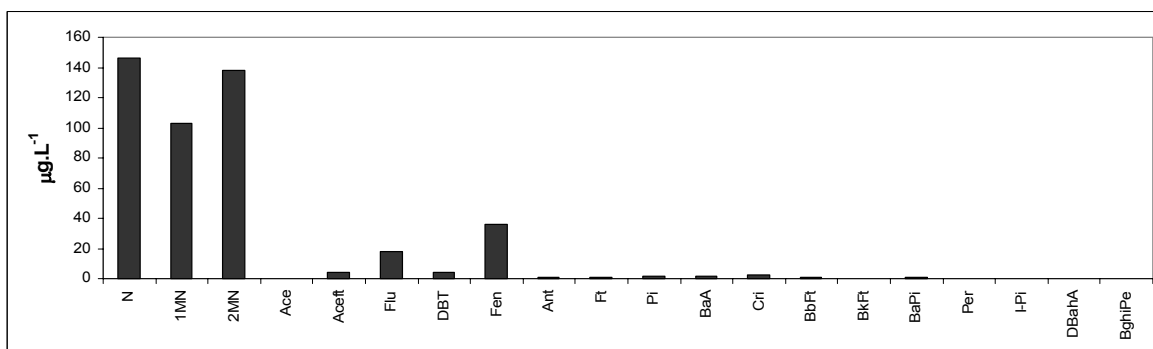


Figura 11- Representação gráfica das medianas dos compostos individuais de HPA ($\mu\text{g.L}^{-1}$) no efluente da PCR-1

Legenda: **N**:Naftaleno; **1MN**: 1Metilnaftaleno; **2MN**: 2Metilnaftaleno; **Aceft**: Acenaftileno; **Ace**: Acenafteno; **Flu**: Fluoreno; **DBT**: Dibenzotiofeno; **Fen**: Fenantreno; **Ant**: Antraceno; **Ft**: Fluoranteno; **Pi**: Pireno; **B(a)A**: Benzo(a)antraceno; **Cri**: Criseno; **B(b)Ft**: Benzo(b)fluoranteno; **B(k)Ft**: benzo(k)fluoranteno; **B(a)Pi**: Benzo(a)pireno; **Pe**: Perileno; **I-Pi**: Indeno(1,2,3-cd)pireno; **DB(a)A**: Dibenzo(a,h)antraceno; **B(ghi)Pe**: Benzo(ghi)perileno.

Tabela 10 - Concentração de HPA ($\mu\text{g.L}^{-1}$) no efluente da plataforma PCR-1

HPAs	jul-01	jun-03	11-dez-03 15h	11-dez-03 18h	11-dez-03 21h	11-dez-03 24h	12-dez-03 3h	12-dez-03 6h	12-dez-03 9h	12-dez-03 12h	dez-04	MEDIANA
N	146,20	197,16	148,66	184,45	341,43	140,81	340,59	13,43	118,97	140,74	40,14	146,2
1MN	159,80	56,42	94,80	160,73	297,79	148,40	258,55	10,01	102,93	97,41	12,34	102,9
2MN	177,30	45,78	127,32	227,45	440,34	207,19	350,93	14,25	137,66	130,16	16,68	137,7
Ace	5,30	1,21	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,13	1,2
Aceft	nd	nd	4,32	5,42	10,84	6,02	8,29	5,48	4,01	3,83	0,88	5,4
Flu	35,60	2,89	12,49	18,02	38,03	22,82	31,23	24,17	16,66	16,17	4,35	18,0
DBT	4,80	0,37	3,74	3,01	9,48	4,54	5,39	4,20	3,39	3,10	0,84	3,7
Fen	36,70	2,35	37,93	29,32	63,83	36,51	46,50	40,21	27,04	25,76	6,05	36,5
Ant	nd	0,26	1,96	1,31	5,79	1,77	2,50	0,71	1,11	1,09	0,23	1,2
Ft	2,00	nd	0,48	0,87	2,92	1,23	1,24	0,61	0,72	0,60	0,23	0,8
Pi	2,00	nd	1,55	2,38	5,08	2,82	3,39	1,70	0,77	0,84	0,30	1,8
BaA	1,00	nd	1,71	1,21	2,26	1,28	1,55	1,78	1,32	1,17	0,13	1,3
Cri	1,60	nd	3,13	2,49	5,43	2,46	3,22	2,58	1,96	1,85	0,19	2,5
BbFt	nd	nd	0,70	0,90	2,61	0,87	1,20	1,13	1,10	0,65	0,14	0,9
BkFt	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,08	0,1
BaPi	nd	nd	0,54	0,40	0,55	0,30	0,52	0,84	0,61	0,42	0,05	0,5
Per	nd	nd	nd	0,91	2,47	0,87	1,24	nd	nd	nd	0,10	0,9
I-Pi	nd	nd	nd	nd	nd	0,12	0,20	0,48	nd	nd	0,08	0,2
DBahA	nd	nd	nd	nd	nd	0,29	0,32	0,59	nd	nd	0,07	0,3
BghiPe	nd	nd	0,50	0,37	nd	0,32	0,54	0,56	0,29	0,35	0,11	0,4
TOTAL 16 HPAs	230	204	214	247	479	218	441	94	175	193	54	214,0
TOTAL	572	306	440	639	1229	579	1057	123	419	424	84	439,8

Legenda: **N**: Naftaleno; **1MN**: 1Metilnaftaleno; **2MN**: 2Metilnaftaleno; **Aceft**: Acenaftileno; **Ace**: Acenafteno; **Flu**: Fluoreno; **DBT**: Dibenzotiofeno; **Fen**: Fenantreno; **Ant**: Antraceno; **Ft**: Fluoranteno; **Pi**: Pireno; **B(a)A**: Benzo(a)antraceno; **Cri**: Criseno; **B(b)Ft**: Benzo(b)fluoranteno; **B(k)Ft**: benzo(k)fluoranteno; **B(a)Pi**: Benzo(a)pireno; **Pe**: Perileno; **I-Pi**: Indeno(1,2,3-cd)pireno; **DB(ah)A**: Dibenzo(a,h)antraceno; **B(ghi)Pe**: Benzo(ghi)perileno;
nd: não detectado ($<0,01 \mu\text{g.L}^{-1}$)

Através dos gráficos das medianas dos HPA individuais (figura 11) e do gráfico de torta da figura 12 observa-se uma predominância (98,5%) de HPA de 2 e 3 anéis, que inclui os naftalenos, fluoreno, dibenzotiofeno, fenantreno, em relação aos HPA de 4 a 6 anéis. Quanto ao composto Benzo(a)pireno que é mais preocupante devido a sua toxicidade intrínseca, observa-se uma presença ínfima deste composto na composição do efluente (Tabela 10).

A literatura internacional (OGP, 2005) apresenta o resultado dos HPA de 2 anéis separadamente e denomina a fração NPD (*naphtalenes, phenantrenes, dibenzothiophenes*). Esta fração é reconhecidamente a majoritária dentre os HPA na água produzida em qualquer lugar do mundo. O mesmo comportamento foi verificado para o efluente da plataforma PCR-1. Vale lembrar que os HPA majoritários presentes no óleo e também na água produzida são de baixo peso molecular (2 e 3 anéis aromáticos e seus alquilados), são moderadamente tóxicos, mas não são mutagênicos ou carcinogênicos (Neff, 2002).

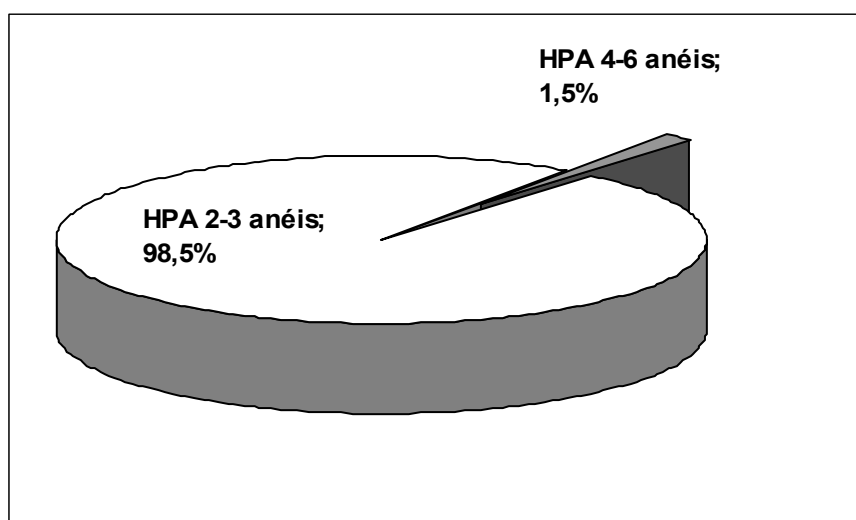


Figura 12 - Proporção de HPA de 2-3 anéis em relação a 4-6 anéis no efluente da plataforma PCR-1 .

4.6 - Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX)

A tabela 11 apresenta as concentrações de BTEX para todas as coletas realizadas do efluente da plataforma PCR-1. Considerando-se em conjunto os dados de BTEX analisados, o valor mediano encontrado para o somatório da concentração de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, foi de 17743 $\mu\text{g.L}^{-1}$, com um mínimo de 5840 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e máximo de 19415 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Tabela 11 - Concentração de BTEX ($\mu\text{g.L}^{-1}$) no efluente da plataforma PCR-1

data	jul-01	11-dez-03 15h	11-dez-03 18h	11-dez-03 21h	11-dez-03 24h
Benzeno	10233	10924	10123	10644	3252
Tolueno	6357	5745	5679	6026	1897
Etilbenzeno	605	378	382	415	160
xilenos	1535	1160	1099	1360	532
Total BTEX	18730	18207	17282	18444	5840

data	12-dez-03 03h	12-dez-03 09h	12-dez-03 12h	12-dez-03 15h	13-dez-04	Mediana
Benzeno	9092	6043	10523	11345	7524	10178
Tolueno	5184	3512	5935	6346	4446	5712
Etilbenzeno	393	286	449	443	477	404
xilenos	1140	861	1297	1280	1027	1150
Total BTEX	15809	10702	18204	19415	13474	17743

A figura 13 apresenta as variações nas concentrações do somatório de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) no efluente e a figura 14 apresenta a distribuição das concentrações individuais de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos no efluente.

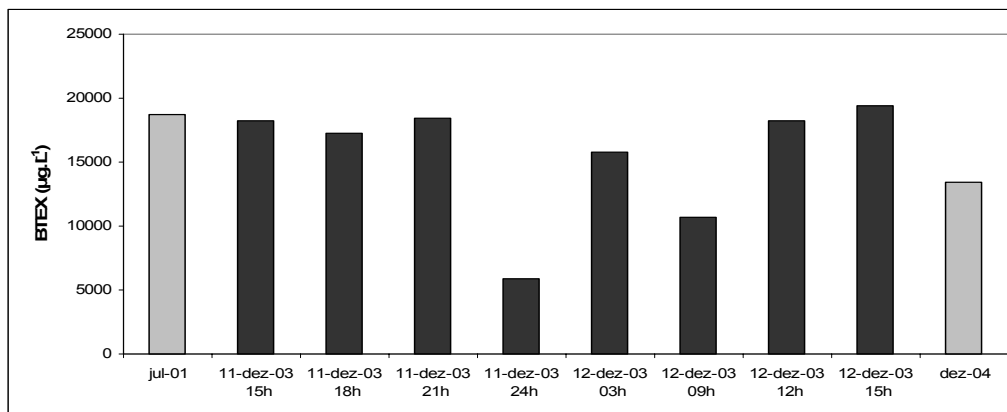


Figura 13 - Distribuição de BTEX em efluentes da plataforma Curimã ($\mu\text{g.L}^{-1}$)

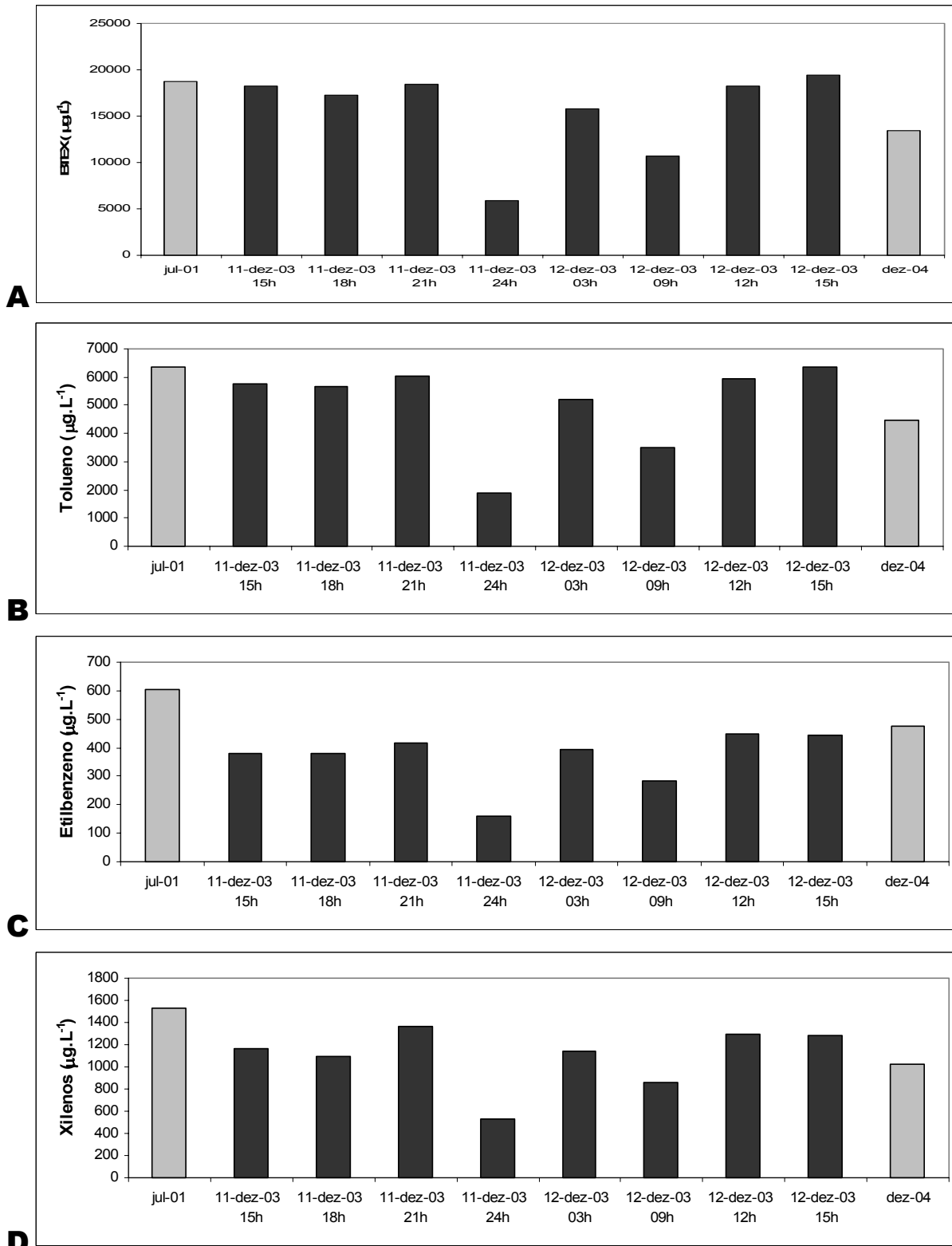


Figura 14 - Distribuição das concentrações individuais de Benzeno (A), Tolueno (B), Etilbenzeno (C) e Xilenos (D) em efluentes da plataforma PCR-1 (µg.L⁻¹)

4.7 - Fenóis

A tabela 12 apresenta os resultados de fenóis nas diversas amostragens. A partir das primeiras análises, verificou-se que o efluente não apresentava cloro e nitrofenóis em sua composição, mas sim alquilfenóis e por isso foi solicitado aos laboratórios contratados um maior número de padrões de alquilfenóis para a calibração da análise, a fim de serem medidos os compostos efetivamente presentes no efluente.

Na figura 15 observam-se os valores da mediana dos principais compostos fenólicos, considerando todos os resultados obtidos por cromatografia gasosa e a figura 16 apresenta graficamente a soma dos fenóis em cada amostragem.

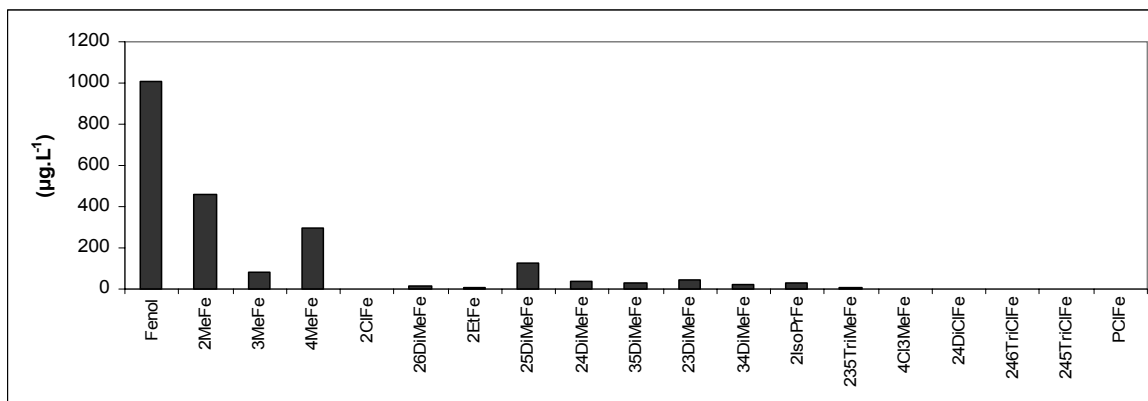


Figura 15 - Valores medianos dos principais compostos fenólicos presentes nas amostras de efluente da PCR-1 ($\mu\text{g.L}^{-1}$)

2MeFe: 2-metil fenol; **3MeFe:** 3-metil fenol; **4MeFe:** 4-metil fenol; **26DiMeFe:** 2,6-dimetilfenol; **2EtFe:** 2-etilfenol; **25DiMeFe:** 2,5-dimetilfenol; **24DiMeFe:** 2,4-dimetil fenol; **35DiMeFe:** 3,5-dimetilfenol; **23DiMeFe:** 2,3-dimetilfenol; **34DiMeFe:** 3,4-dimetilfenol; **2IsoPrFe:** 2-isopropilfenol; **235TriMeFe:** 2,3,5-trimetilfenol; **4Cl3MeFe:** 4cloro, 3metil fenol; **24DiClFe:** 2,4 diclorofenol; **246TriClFe:** 2,4,6 Triclorofenol; **245TriClFe:** 2,4,5 Triclorofenol; **PClFe:** Pentaclorofenol

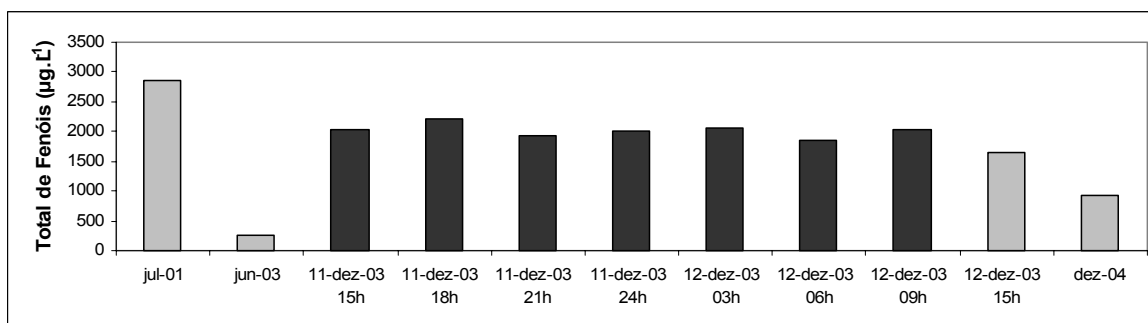


Figura 16 -Distribuição das concentrações de fenóis no efluente da PCR-1 ($\mu\text{g.L}^{-1}$)

Tabela 12 - Concentração de fenóis* ($\mu\text{g.L}^{-1}$) no efluente da plataforma PCR-1

	jul-01	jun-03	11-dez-03 15h	11-dez-03 18h	11-dez-03 21h	11-dez-03 24h	12-dez-03 03h	12-dez-03 06h	12-dez-03 09h	12-dez-03 15h	dez-04	Mediana
Fenol	619	29,0	1000	1208	1007	1051	1082	1077	1048	1009	239,26	1009
2MeFe	529	31,6	514	510	435	485	458	255	517	231	141,11	458
3MeFe	310	25,5	88	84	84	83	93	87	79	69	129,14	84
4MeFe	194	21,5	333	309	306	299	345	326	283	255	72,47	299
26DiMeFe	127	6,0	13	15	11	14	11	19	15	4	10,37	13
2EtFe	93	22,3	10	nd	10	9	1	7	nd	nd	30,12	10
25DiMeFe	186	33,2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	127,53	128
24DiMeFe	106	14,8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	47	33,83	40
35DiMeFe	126	23,4	34	21	29	28	17	36	31	21	12,84	28
23DiMeFe	39	12,8	47	55	49	49	37	53	52	17	ND	48
34DiMeFe	248	10,3	nd	nd	nd	nd	2	nd	nd	nd	28,77	20
2IsoPrFe	33	7,9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	86,91	33
235TriMeFe	249	10,6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	8,89	11
2ClFe	nd	n.d.	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
4Cl3MeFe	nd	n.d.	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
24DiClFe	nd	n.d.	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
246TriClFe	nd	n.d.	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
245TriClFe	nd	n.d.	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
PClFe	nd	n.d.	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Total Fenóis	2858	249	2040	2203	1930	2018	2047	1860	2026	1653	921	2018

LEGENDA: 2MeFe: 2-metil fenol; 3MeFe: 3-metil fenol; 4MeFe: 4-metil fenol; 26DiMeFe: 2,6-dimetilfenol; 2EtFe: 2-etilfenol; 25DiMeFe: 2,5-dimetilfenol; 24DiMeFe: 2,4-dimetil fenol; 35DiMeFe: 3,5-dimetilfenol; 23DiMeFe: 2,3-dimetilfenol; 34DiMeFe: 3,4-dimetilfenol; 2IsoPrFe: 2-isopropilfenol; 235TriMeFe: 2,3,5-trimetilfenol; 2ClFe: 2 clorofenol; 4Cl3MeFe: 4cloro, 3metil fenol; 24DiClFe: 2,4 diclorofenol; 246TriClFe: 2,4,6 Triclorofenol; 245TriClFe: 2,4,5 Triclorofenol; PCFe: Pentaclorofenol
nd: <0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$

4.8 – Resumo dos compostos orgânicos

A tabela 13 apresenta um resumo da composição orgânica da água produzida descartada na plataforma de Curimã e a figura 17 apresenta a distribuição esquemática destes compostos.

Tabela 13 - Concentração dos compostos orgânicos no efluente da plataforma PCR-1

Hidrocarbonetos dispersos	TOG: 24,3 mg.L ⁻¹ n-alcanos: 16,9 mg.L ⁻¹ HPA: 0,44 mg.L ⁻¹
Hidrocarbonetos solúveis	BTEX: 17,7 mg.L ⁻¹
Orgânicos solúveis	Fenóis: 2,0 mg.L ⁻¹

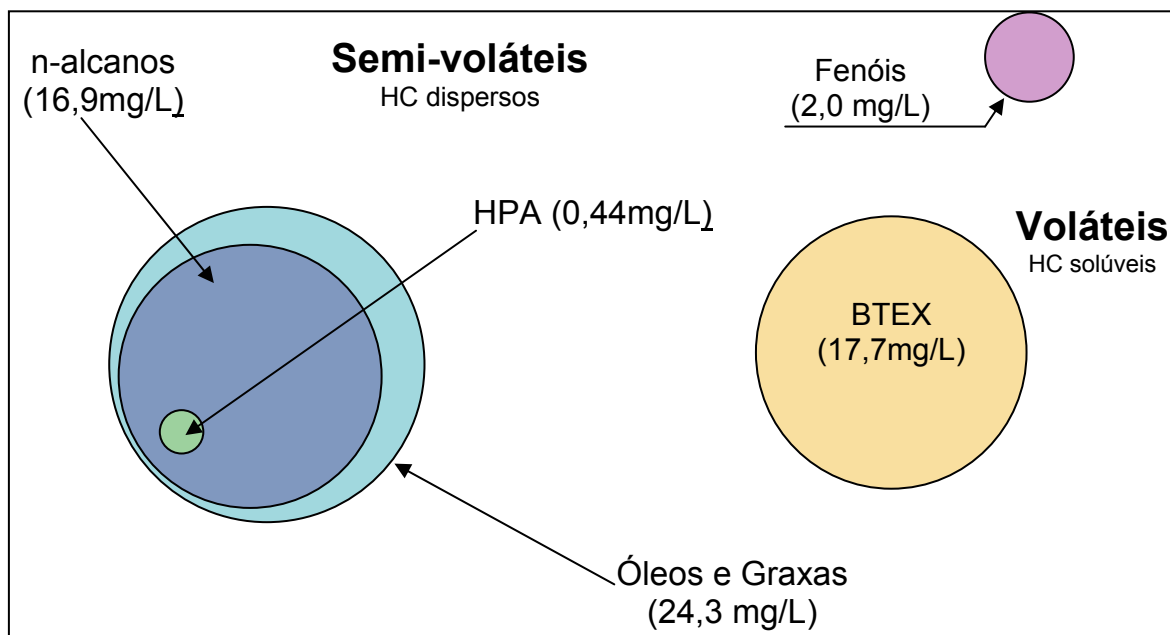


Figura 17 - Distribuição esquemática das concentrações de compostos orgânicos no efluente da PCR-1

4.9 – Metais, sulfetos e amônia

A tabela 14 apresenta as concentrações de metais, sulfetos e amônia para o efluente da plataforma de Curimã.

Tabela 14 - Concentração dos metais, sulfetos e amônia no efluente da plataforma PCR-1

		µg.L ⁻¹								mg.L ⁻¹							
Amostra		Al	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Se	V	B	Ba	Fe	Mn	Zn	S ⁼	NH ₄ ⁺
20/Dez/04 Junção tratadores		-	-	<10	<10	<0,1	<0,1	<10	-	-	-	0,4	5,9	2	-	0,1	
13/Dez/04 Montante SUMP		-	<1	<0,1	<40	270	<20	<10	<2	-	29	23	8	5,4	0,15	0,3	82
Série Temporal dez/2003																	
11/12/2003	15h	<5	<1	<0,1	<0,1	0,22	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	17	1,2	15	3	5,0	1,1	
	18h	<5	<1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	15	1,0	17	2,4	3,9	0,48	
	21h	<5	<1	<0,1	0,14	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	16	1,2	18	2,7	4,1	0,57	
	24h	<5	<1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	17	1,0	17	2,7	3,5	1,3	
12/12/2003	3h	<5	<1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	16	1,0	17	2,6	4,0	1,4	
	6h	<5	<1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	18	1,0	18	3	5,3	1,4	
	9h	<5	<1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	20	1,0	18	3,1	17	1,5	
	12h	<5	<1	<0,1	0,12	0,2	4,1	1,2	<0,1	<0,1	15	1,3	20	2,3	31	2,8	
	15h	<5	<1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	19	1,6	10	2,6	3,5	0,29	
CONAMA 357/2005			500	200	500	1000	2000	500	300		5	5	15	1	5	1	20

4.10 – Ecotoxicologia

A tabela 15 apresenta os resultados dos ensaios de ecotoxicologia realizados no efluente da PCR-1.

Tabela 15 - Resultados dos ensaios de ecotoxicologia no efluente da plataforma PCR-1

Lytechinus variegatus				
Data	Hora	CENO	CEO	Relatório origem do dado
26.06.2003		6,25	12,5	Ecotox 07.2003.pdf - Labomar
11.12.2003	15:00	6,25	12,5	Ecotox 12.2003.doc - Labomar
	18:00	12,5	25	
	21:00	12,5	25	
12.12.2003	00:00	12,5	25	
	03:00	6,25	12,5	
	06:00	12,5	25	
	09:00	12,5	25	
	12:00	12,5	25	
	15:00	12,5	25	
24.01.2005	06:00	6,25	12,5	Rel 01 2005.pdf - Labomar
	09:00	12,5	25	
	12:00	12,5	25	
	15:00	<1,56	1,56	
	18:00	12,5	25	
	21:00	12,5	25	
25.01.2005	0:00	3,12	6,25	
	03:00	3,12	6,25	
	06:00	6,25	12,5	

A toxicidade crônica para o ouriço do mar *Lytechinus variegatus* do efluente de PCR -1 foi avaliada em 3 períodos diferentes, sendo que em dois deles foram realizadas amostragens em séries temporais para acompanhamento da flutuabilidade do efluente. Os resultados apresentaram valores de CENO (Concentração de Efeito Não Observado) de 6,25 a 12,5% do efluente, em 83% das amostras. Exceções ocorreram apenas em amostras da série de 24 e 25 de janeiro de 2005, quando 3 amostragens apresentaram toxicidade igual ou inferior a 3,12%. O comportamento observado nas avaliações temporais indica que o efluente apresenta pouca variação em períodos de 24 horas.

Esses resultados estão dentro da faixa de toxicidade observada para efluentes de unidades de E&P e representam um baixo potencial de causar danos à biota

adjacente ao local de descarte, uma vez que seria necessária uma diluição média de 8 a 16 vezes para que estes efeitos fossem anulados, o que pode ser obtido logo após o lançamento, em função da alta diluição proporcionada pelo ambiente marinho.

Cabe salientar que a toxicidade é inversamente proporcional ao valor de CENO, ou seja, quanto mais tóxica é a amostra, menor o valor de CENO. As análises com *Lytechinus variegatus* apresentam alta sensibilidade, de forma que os resultados obtidos podem ser considerados bastante restritivos.

No caso de plataformas em alto mar, a dinâmica do ecossistema proporciona condições para uma rápida dispersão no ambiente. Um estudo realizado por Platte et al. (2002), utilizando simulação matemática para estudar a possível área de influência do descarte de água de produção em alto mar, mostrou que 100 metros após o lançamento a diluição do efluente é da ordem de 600 vezes, de forma que não seriam esperados efeitos tóxicos fora desta zona.

5 - COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS COM A LITERATURA

Neste item é apresentado uma comparação dos resultados obtidos através deste estudo com os resultados reportados para águas produzidas do Mar do Norte, do Golfo do México e outras regiões do mundo (JACOBS, 1992; E&P Forum, 1994; US-MMS, 1992; OGP, 2005).

5.1 - Teor de Óleos e Graxas (TOG)

Alguns comentários com relação a este parâmetro valem a pena ser considerados. A determinação exata do teor de óleos e graxas é difícil, uma vez que este parâmetro é muito dependente do método usado. A tabela 16 mostra uma comparação entre os teores de óleos e graxas para a água produzida em alguns locais do mundo e os resultados obtidos no presente estudo. Em geral não é mencionado o método analítico utilizado nos dados encontrados na literatura para a água produzida do Mar do Norte (E&P FORUM, 1994) e do Golfo do México (US-MMS, 1992).

A legislação brasileira CONAMA 357 é bastante restritiva com relação ao limite de descarte de óleo (20 mg.L^{-1}) em efluente, quando comparada com outras legislações, como por exemplo a do Mar do Norte que tem como média mensal para água produzida o valor de 40 mg.L^{-1} (e passará para 30 mg.L^{-1} a partir de 01/01/2007). Nos EUA o descarte de água produzida não pode apresentar um TOG diário superior a 42 mg.L^{-1} , ou uma média mensal de 29 mg.L^{-1} . No Golfo Árabe, a Convenção do Kwait definiu um descarte de água produzida com uma média mensal de TOG máxima de 40 mg.L^{-1} . Na Austrália, a média da concentração diária de TOG não deve exceder os 30 mg.L^{-1} .

Tabela 16 – Dados comparativos de óleos e graxas para água produzida (mg.L^{-1})

Plataformas	Óleos e Graxas
Mar do Norte ⁽¹⁾ Inglaterra Holanda	2 - 140 2 - 220
Mar do Norte ⁽²⁾	21,4 (Média anual 2002)
Golfo do México ⁽³⁾	89
British Petroleum ⁽⁴⁾	8 - 360 ^a
Trinidade e Tobago – Caribe ⁽⁵⁾	11 - 835 ^b
Presente estudo Efluente da plataforma PCR-1	
TOG semanal – 2003/2004	24,3 ^b

a – Infravermelho

b - Gravimetria com adsorção em sílica

(1) E&P FORUM, 1994

(2) OGP, 2005

(3) US-MMS, 1992

(4) Flynn, et al., 1996

(5) Maharaj, 1996

5.2 - Fenóis

A tabela 17 apresenta uma comparação entre as concentrações de fenóis reportadas internacionalmente para a água produzida e os resultados obtidos no presente estudo para o efluente da plataforma PCR-1.

Tabela 17 – Dados comparativos de fenóis para água produzida (mg.L^{-1}).

Plataformas	Fenóis
Mar do Norte ⁽¹⁾ Plataformas da Alemanha Plataformas do Mar do Norte	1,13 - 14,1 2 - 23
Noruega ⁽²⁾	1 - 10
Gullfas e Campos de Statfjord ⁽³⁾	8
Golfo do México ⁽⁴⁾	2,16 - 4,51
Indonésia ^(5,6)	2,49 - 6,33
Mar do Norte ⁽⁶⁾	0,36 - 16,83
Presente estudo: efluente da plataforma PCR-1	2,0 (mediana)

(1) E&P FORUM, 1994; (2) Furuholt, 1995; (3) Karman et al, 1996; (4) Offshore Operators Committee, 1997;
 (5) Neff & Foster, 1997; (6) OGP, 2005

Observa-se que os níveis de fenóis no efluente da PCR-1 foram semelhantes aos níveis inferiores das demais regiões de exploração e produção de petróleo citadas.

Uma vez que o efluente apresenta principalmente fenóis alquilados, majoritariamente de C₁ a C₃, na tabela 18 são apresentados os resultados agrupados por classes, conforme foi reportado na literatura (OGP, 2005).

Cabe lembrar que o fenol e seus homólogos alquilados ocorrem naturalmente no óleo e passam para a água produzida por partição, dependendo de seu peso molecular. Alquilfenóis com cadeia lateral maiores que 5 átomos de carbono ficam associados às gotículas de óleo, enquanto os de cadeia de até 4 carbonos são mais facilmente solubilizados na água. Em recentes estudos a preocupação está mais focada nos fenóis etoxilados, principalmente nonilfenoletoxilado, que pode degradar e formar nonilfenol.

Tabela 18– Dados comparativos de fenóis e alquilfenóis para água produzida (mg.L⁻¹).

Compostos	Água Produzida da Indonésia ^(1,2)	Água Produzida do Mar do Norte ⁽³⁾	Efluente da PCR-1 Presente estudo
Fenol	0,67 - 2,49	0,007 - 7,0	1,0
C1- Fenóis	0,77 - 1,69	0,011 - 6,78	0,8
C2- Fenóis	0,58 - 1,10	0,19 - 2,51	0,3
C3- Fenóis	0,30 - 0,59	0,064 - 0,60	0,04
C4- Fenóis	0,13 - 0,37	0,077 - 0,43	
C5- Fenóis	0,04 - 0,09	0,007 - 0,02	
C6-C9 Fenóis	0,0004 - 0,015	-	
Total de Fenóis	2,49 - 6,33	0,36 - 16,83	0,2 - 2,8 Mediana= 2,0 (n=11)

(1) Neff & Foster, 1997; (2) OGP, 2005

5.3 - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)

A tabela 19 apresenta uma comparação entre as concentrações de HPA reportadas internacionalmente para água produzida e os resultados obtidos no presente estudo para o efluente da plataforma PCR-1.

As concentrações de HPA no efluente da plataforma PCR-1 foram similares às reportadas internacionalmente para os efluentes do Golfo do México e Mar do Norte (Tabela 19).

Tabela 19 – Dados comparativos de HPA para água produzida (mg.L⁻¹)

Plataformas	HPA
Mar do Norte	
Produção de Gás ⁽¹⁾	0,587
Produção de Óleo ⁽¹⁾	<0,100
Produção de Óleo ⁽²⁾	0,09 - 1,60
Golfo do México ⁽³⁾	0,06 - 3,4
Trinidade e Tobago – Caribe ⁽⁴⁾	<0,7
Mar do Norte	
Produção de Gás ⁽⁵⁾	0,348
Produção de Óleo ⁽⁵⁾	0,515
Instalações não especificadas ⁽⁵⁾	0,271
Presente estudo	
Efluente da plataforma PCR-1	0,08 - 1,2 Mediana= 0,44 (n=11)

(1) E&P FORUM, 1994; (2) Roe Utvik, 1999; (3) US-MMS, 1992; (4) Maharaj, 1996; (5) OGP, 2005

A legislação brasileira não define critérios quanto a HPA para efluentes. Nem tampouco foi encontrada legislação para este parâmetro em leis internacionais para efluentes. A literatura cita que os níveis de HPA em água produzida se situam de centenas a milhares de ppb (Frost et al., 1998; Toril & Røe Utrik, 1999; Terrens & Tait, 1997; Røe Utrik et al., 1999; Frost et al., 1998).

5.4 – Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX)

Os efluentes da PCR-1 apresentaram menores concentrações de BTEX do que as internacionalmente reportadas para plataformas de gás, como se pode observar na tabela 20.

Tabela 20 - Dados comparativos de BTEX para água produzida (mg.L⁻¹)

Plataformas	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xilenos
Mar do Norte				
Produção de Gás ⁽¹⁾	0,3 - 440	4 - 145		0,8 - 84
Produção de Óleo ⁽¹⁾	0,4 - 5	0,01 - 2		0,1 - 7
Produção de Óleo ⁽²⁾	0,8 - 4,6	1,0 - 3,5	0,3 - 0,6	0,2 - 0,7
Golfo do México ⁽³⁾	0,026 - 3,5	0,011 - 1,1	0,006 - 6,0	0,15 - 5,8
Trinidade e Tobago - Caribe ⁽⁴⁾	0,002 - 17,7	0,06 - 19,8		
Gullfas e campos de Statfjord ⁽⁵⁾	2	1		1
Produção de Gás ⁽⁶⁾	1,6-43,4	0,37-26,5	0,068-3,9	0,180-13,8
Produção de Óleo ⁽⁶⁾	1,1-10,0	0,740-5,2	0,100-0,5	0,300-2,5
Presente estudo				
Efluente da plataforma PCR-1	Mediana= 10,1 (n=10)	Mediana= 5,7 (n=10)	Mediana= 0,4 (n=10)	Mediana= 1,1 (n=10)

(1) E&P FORUM, 1994; (2) Roe Utvik, 1999; (3) US-MMS, 1992; (4) Offshore Operators Committee, 1997; (5) Karman et al, 1996; (6) OGP, 2005

A figura 18 mostra que os compostos BTEX dominam os componentes aromáticos da água produzida. Nesta figura estão apresentados os resultados deste estudo bem como o gráfico reportado para a água produzida no Mar do Norte (OGP, 2005). Observa-se muita similaridade entre as proporções de BTEX e NPD (naftalenos, fenantrenos e dibenzotiofenos) nas duas figuras, ou seja o efluente da plataforma de Curimã é semelhante em proporções, entretanto as concentrações se apresentam inferiores aos do Mar do Norte para plataformas de gás (OGP, 2005; E&P Fórum, 1994).

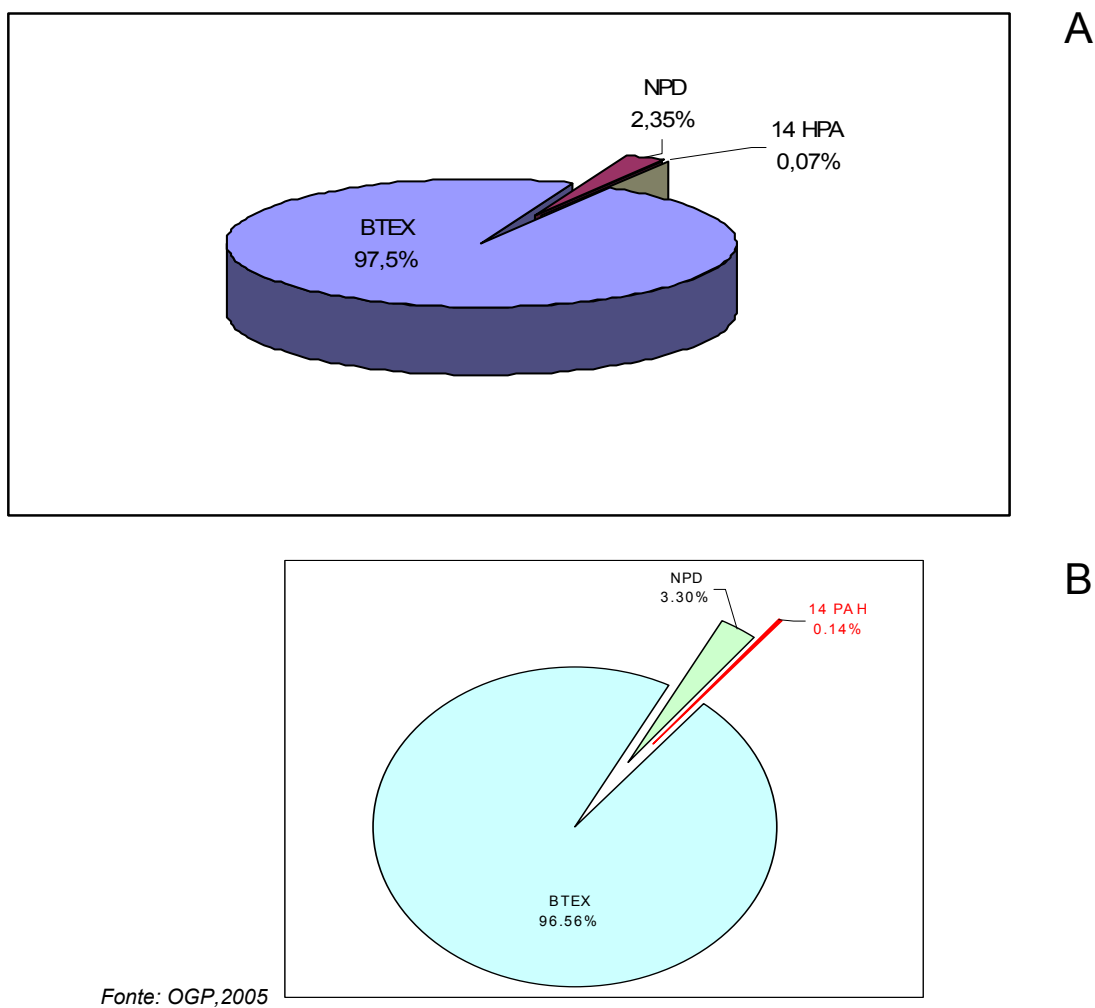


Figura 18 - Representação gráfica dos aromáticos presentes no efluente plataforma de Curimã (A) e na água produzida do Mar do Norte (B).

Legenda: NPD: naftalenos, fenantrenos e dibenzotiofenos
 BTEX: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos
 HPA: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (outros além dos NPD)

5.5 – Metais, Sulfetos e amônia

A literatura cita (OGP,2005; E&P FORUM, 1994) que existem informações limitadas sobre a concentração de sulfetos em águas produzidas do Mar do Norte, uma vez que estes componentes são raramente encontrados naquelas águas. A tabela 21 resume uma comparação destes parâmetros em água produzida reportados no mundo.

Tabela 21 - Dados comparativos de metais, sulfetose metais para água produzida (mg.L⁻¹)

	B	Ba	Fe	Mn	S ²⁻	NH ₄ ⁺
Dados de literatura						
Mar do Norte – Max reportado (a, b,c)	-	147	11,7	-	1,2	250
Golfo do México Max. Reportado (d)	-	280	-	-		-
Presente estudo						
PCR-1 (20/Dez/04)	-	0,4	5,9	2	0,1	
PCR-1 (13/Dez/04)	29	23	8	5,4	0,3	82
PCR-1 dez/2003 (média 24hs)	17	1,2	17	2,7	1,2	-
PCR-1 (julho 2001)	6	0,6	7,4	2,5	3,3	45

(a) Tibbetts et al, 1992

(b) Barth, 1991

(c) Roe Utvik, 1999

(d) US-MMS, 1992

6 - COMPORTAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA NO MEIO AMBIENTE

A concentração dos componentes do reservatório na água produzida, que é descartada no mar, depende da proporção relativa entre a água de formação e a água do mar que foi injetada no poço. Como consequência, as concentrações dos componentes solúveis na água produzida tendem a apresentar valores maiores durante a primeira fase da produção, quando o volume de água injetada é menor (E&P FORUM, 1994).

Hidrocarbonetos de petróleo, que estão presentes na água produzida em níveis de traços, são uma mistura de compostos aromáticos e alifáticos. A solubilidade destes compostos em água decresce com o aumento de peso molecular. Quando há o descarte da água produzida no mar, os compostos são distribuídos entre as frações solúveis e frações dispersas associadas ao óleo (gotas na faixa de 1 a 10 µm em diâmetro). Os compostos de baixo peso molecular como fenóis, BTEX e os HPA de 2-3 anéis aromáticos dissolverão parcialmente com os compostos mais leves tendo a mais alta solubilidade em água do mar, enquanto HPA e alcanos com alto peso molecular permanecerão na fase dispersa associados com as gotículas de óleo. A título de ilustração são mostrados na tabela 22 os dados de solubilidade de alguns compostos aromáticos comumente presentes em petróleo.

Tabela 22 - *Dados de solubilidade de alguns compostos aromáticos presentes em petróleo*

Compostos	Solubilidade (mg.L⁻¹)
Benzeno	1700
Tolueno	530
Etilbenzeno	170
Para-Xileno	150
Naftaleno	30
1-Metil naftaleno	28
1,3-Dimetilnaftaleno	8
Fenantreno	1
Fluoreno	2
Criseno	0,002

O destino da água produzida e seus componentes no ambiente é uma operação que depende de um grande número de processos físicos, químicos e biológicos, conhecidas como intemperismo. Estes processos incluem diluição, volatilização de hidrocarbonetos de baixo peso molecular, reações físico-químicas, adsorção sobre material particulado, sedimentação, biodegradação, entre outros. Estes fatores, de modo isolado ou conjuntamente, promovem a redução da concentração dos compostos diminuindo, portanto, o potencial de toxicidade para os organismos marinhos (Neff, 1987; E&P FORUM, 1994).

Diluição

A diluição da água produzida ocorre rapidamente após seu descarte na água do mar, e pode ser dividida em duas fases. Num momento inicial, durante as primeiras horas após a descarga do efluente, a diluição é um dos mecanismos mais importantes que reduz a concentração dos componentes da água produzida. A fase seguinte ocorre longe da zona de descarte e pode levar diversas horas ou dias (E&P FORUM, 1994; OGP, 2005).

A rápida diluição inicial ocorre mesmo em áreas relativamente rasas e pode ser da ordem de 30 a 100 vezes nas primeiras dezenas de metros do ponto de descarte (Neff, 2002). A distâncias mais longas a taxa de diluição é menor, no entanto entre 500 e 1000 metros do ponto de descarte, fatores de diluição de 4 a 6 ordens de grandeza podem ocorrer (OGP, 2005).

Considerando somente o efeito da diluição, a figura 19 exemplifica as concentrações de alguns parâmetros encontrados no efluente da plataforma PCR-1 (quadro da esquerda) e as possíveis concentrações destes parâmetros na água do mar (quadro da direita), considerando apenas um volume de entorno da plataforma de 100 m x 100 m x 10 m (100.000 m³). Observa-se portanto um alto grau de diluição e concentrações muito baixas na água do mar

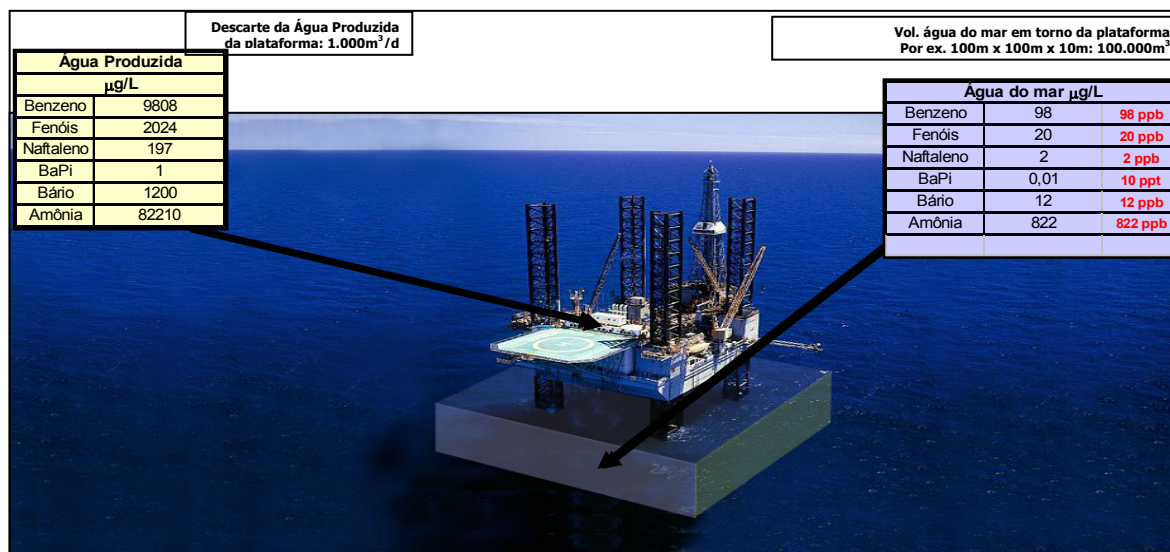


Figura 19 - Concentrações de alguns parâmetros encontrados no efluente da plataforma PCR-1 (quadro da esquerda) e as possíveis concentrações destes parâmetros na água do mar (quadro da direita)

Volatilização

Após o descarte, os compostos orgânicos mais leves volatilizam ou são degradados por processos biológicos ou por foto-oxidação. Os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos de baixo peso molecular tendem a evaporar mais rapidamente (OGP, 2005).

Pode-se observar que dentre os HPA encontrados tanto na água produzida internacionalmente reportada como no efluente PCR-1, os compostos majoritários dos HPA são os de 2 e 3 anéis, que mais facilmente são intemperizados.

Uma pesquisa no Mar do Norte, em temperaturas próximas de 0 °C, mostrou meias-vidas de HPA dissolvidos na faixa de 1 a 2 dias para o naftaleno e 2 a 7 dias para dimetilfenantrenos, dependendo da concentração destes compostos na água (Siron et al., 1995).

Considerando o fator clima, condições oceanográficas, intensidade e frequência de ventos, bem como as temperaturas do ar e da água do mar que ocorrem no litoral do Ceará, e as baixas concentrações de HPA verificadas no efluente da plataforma PCR-1, pode-se inferir que os processos de evaporação,

foto-oxidação e biodegradação destes compostos sejam muito mais rápidos do que os verificados no Mar do Norte.

Reações físico-químicas

As reações envolvidas no processo de intemperismo incluem precipitação, hidrólise, oxidação e complexação. Devido à abundância de oxigênio na coluna de água do mar, muitos metais sofrem oxidação e precipitam sob a forma de hidróxidos insolúveis, bem como sulfatos ou carbonatos. O sulfeto de hidrogênio presente na água produzida também precipita na forma de enxofre elementar após rápida oxidação (OGP, 2005).

Adsorção/sedimentação,

Tanto os compostos orgânicos quanto os inorgânicos tendem a se adsorver nos sólidos suspensos presentes na água produzida ou na água do mar. No entanto, os sólidos suspensos tendem a ser estabilizados pelo óleo adsorvido, diminuindo sua sedimentação. A adsorção também reduz a quantidade de compostos biodisponíveis na água (OGP, 2005).

Biodegradação

A biodegradação é a maior rota de decomposição dos compostos orgânicos no ambiente marinho, sendo majoritariamente um processo aeróbico. A biodegradação é controlada pelas bactérias naturalmente presentes, e a importância deste processo na remoção dos compostos orgânicos de modo geral depende principalmente da persistência da maioria destes. Em áreas onde grandes volumes de água produzida são continuamente descartados por longos períodos de tempo é esperado que as comunidades de microorganismos locais estejam normalmente bem adaptadas para a biodegradação dos compostos orgânicos (Neff, 2002).

Os perfis cromatográficos obtidos por cromatografia gasosa dos extratos de efluente plataforma PCR-1 (análises de n-alcenos) deste estudo, forneceram informações importantes sobre as características do efluente, mostrando um perfil

parafínico, o que se traduz num alto potencial de biodegradação para o efluente em questão.

Toxicidade

A literatura cita que vários autores já buscaram identificar os componentes determinantes da toxicidade da água produzida, sem muito sucesso (E&P FORUM, 1994). Apenas observa-se que a toxicidade não parece estar diretamente relacionada a apenas um fator, como o teor de óleo ou hidrocarbonetos. Isto se deve às interações entre os diversos componentes presentes na amostra, que em conjunto podem atuar de forma sinérgica, aditiva e/ou antagônica sobre a toxicidade da mesma.

No caso de plataformas marítimas, a dinâmica do ecossistema proporciona condições para uma rápida dispersão no ambiente. Um estudo realizado por Platte et al. (2002), utilizando simulação matemática para estudar a possível área de influência do descarte de água de produção em alto mar, mostrou que 100 metros após o lançamento a diluição do efluente é da ordem de 600 vezes, de forma que não seriam esperados efeitos tóxicos fora desta zona.

Águas produzidas no Mar do Norte, caracterizadas por E&P FORUM, 1994 apresentaram, de maneira geral, toxicidade para os organismos marinhos, sendo que o grupo que apresentou maior sensibilidade foi o dos crustáceos. Neste estudo foram incluídos testes crônicos com *Lytechinus variegatus*, que trata-se de teste com organismo de alta sensibilidade à vários agentes tóxicos.

Entretanto, deve-se considerar que os testes de toxicidade representam uma condição bastante restritiva aos organismos, se comparada com a condição no ambiente, uma vez que não há o fator diluição envolvido e não há como os organismos expressarem comportamentos de fuga ao serem expostos à agentes estressores.

7 - CONCLUSÃO

Através deste trabalho foi realizada a caracterização detalhada do efluente da plataforma de Curimã, que é descartado no mar onde a plataforma está situada. Foram analisados todos os parâmetros relevantes à indústria do petróleo.

De forma geral o efluente da plataforma PCR-1 não apresentou diferenças significativas na concentração dos parâmetros químicos presentes em sua composição em relação ao que é descrito na literatura para água produzida de plataformas.

Os resultados de Óleos e Graxas apresentaram tendência de queda em 2004 e 2005, com mediana de 24,3 ppm para este período, evidenciando melhoria no processo.

Os hidrocarbonetos alifáticos presentes no efluente apresentaram característica parafínica, o que confere biodegradabilidade e portanto menor impacto ao meio-ambiente.

As concentrações de compostos orgânicos (fenóis, BTEX, HPA) foram similares aos dados de referências mundiais para água produzida no Mar do Norte e outras regiões do mundo.

Dentre os compostos aromáticos presentes no efluente, a fração de BTEX é preponderante correspondendo a 97,5% (17,7 mg.L⁻¹), enquanto os HPA de 2 e 3 anéis (moderadamente tóxicos) correspondem a 2,3% (0,44 mg.L⁻¹) e os HPA de 4 a 6 anéis, que são mais tóxicos, estão presentes em concentrações extremamente baixas (0,01 mg.L⁻¹), correspondendo a 0,07% dos aromáticos. Vale ressaltar que os compostos monoaromáticos são mais voláteis e são evaporados rapidamente.

Os elementos metálicos foram encontrados em baixas concentrações, muito inferiores aos limites exigidos para descarte de efluentes, com algumas exceções, embora a legislação brasileira CONAMA 357/2005 não se aplique diretamente a este tipo de efluente. O teor de bário foi inferior aos teores verificados para outras

regiões de produção do país e bastante inferior ao reportado para campos de produção do Mar do Norte e do Golfo do México.

As concentrações verificadas para sulfetos são compatíveis às encontradas para as águas produzidas da Bacia de Campos e similares aos valores máximos reportados para os campos de produção do Mar do Norte.

Os teores de amônia também foram compatíveis com valores médios observados para amostras da Bacia de Campos, porém inferiores aos máximos reportados para o Mar do Norte.

Os resultados de toxicidade crônica para o organismo *Lytechinus variegatus* apresentaram, em 83% das amostras, CENO de 6,25 a 12,5% do efluente, o que pode ser considerado esperado quando comparado com outros efluentes de E&P. As avaliações em séries temporais mostraram que o efluente apresenta baixa variabilidade dentro do período analisado.

A caracterização completa dos efluentes, associado aos conhecimentos da dinâmica do corpo receptor (capacidade de diluição ou dispersão) e das tecnologias dos processos de tratamento fornecem subsídios para a gestão ambiental da Companhia.

8 - Referências Bibliográficas

BARTH, T., Organic acids and inorganic ions in waters from petroleum reservoirs, Norwegian continental shelf: a multivariate statistical analysis and comparison with American reservoir formation waters. *Appl. Geochem.* 6:1-15, 1991.

CONAMA 357/2005 . Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n. 357 de 17 de março de 2005. Diário Oficial da União n.53, de 18 de março de 2005.

COLLINS, A. G., *Geochemistry of Oilfield Waters*, Elsevier Scientific Publ., New York, 1975

E&P FORUM - Oil Industry International Exploration and Production Forum. *North Sea Produced Water: Fate and Effects in the Marine Environment*. London, 50p. Report No. 2.62/204, 1994.

FLYNN, S.A., BUTLER, E.J. and VANCE, I., 1996. Produced Water Composition, Toxicity, and Fate. A Review of Recent BP North Sea Studies. In: *Produced Water 2: Environmental Issues and Mitigation Technologies*. M. Reed and S. Johnsen eds, Plenum Press, New York, p 69-79.

FROST, T.K., JOHENSEN, S., UTVIK, T. R., 1998. Produced water discharges to the North Sea: Fate and effects in the water column. Summary Report. The Norwegian Oil Industry Association, Hydro, Statoil. 39p. Internet: <http://www.olf.no>

FURUHOLT,E., 1995. Environmental effects of discharge and reinjection of produced water. Society of Petroleum Engineers SPE 30687.

JACOBS, R. P. W. M. The composition of produced water from shell operated oil and gas production in the North Sea. In : INTERNATIONAL PRODUCED

WATER SYMPOSIUM, 1., 1992, San Diego. Proceedings New York : Plenum, 1992. p. 13-21.

JOHNSEN, S., UTVIK, T.R., GARLAND, E., VALS, B., CAMPBELL, J. 2004. Environmental fate and effect of contaminants in produced water. **Proceedings:** Society of Petroleum Engineers, 2004. (SPE 86708).

KARMAN,C.C., JOHNSEN,S., SCHOBEN,H.P.M. e SCHOLTEN,M.C.T. 1996. Ecotoxicological risk of produced water discharged from oil production platforms in the Statfjord and Gullfaks fields. In: Produced Water 2: Environmental Issues and Mitigation Technologies. M. Reed and S. Johnsen eds, Plenum Press, New York, p. 127-134.

MAHARAJ,U.S., MUNGAL,R. e ROODALSINGH,R., 1996. Produced water monitoring programme in Petrotin. Society of Petroleum Engineers SPE 36146.

NEFF, J., 1979. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment sources, fates and biological effects. Applied Science. Londres. 262 p.

NEFF, J. M., RABALAIS, N.N. and BOESCH, D.F., Offshore Oil and Gas Development Activities Potentially Causing Long-Term Environment Effects. In: D. F. Boesch and N.N. Rabalais (eds), *Long-Term Environment Effects of Offshore Oil and Gas Development*, Elsevier, London, 1987.

NEFF, J. and FOSTER, K., 1997. Composition, fates and effects of produced water discharge offshore waters of the Java Sea. Report to Pertamina/Mxus Southeast Sumatra, Jakarta, Indonésia, 103p.

NEFF, J., 2002. Bioaccumulation in marine organisms. Effects of contaminants from oil well produced water. Elsevier, London.

OFFSHORE OPERATORS COMMITTEE. Gulf of Mexico Produced Water Bioaccumulation Study – Metals and Organic Chemicals Associated with Oil and

Gas Well Produced Water: Bioaccumulation, Fates, and Effects in the Marine Environment. Continental Shelf Associates, Inc., Florida, 1997.

OGP, 2005. The International Association of Oil & Gas Producers. Fate and effects of naturally occurring substances in produced water on marine environment. Report 364. February 2005, 36p.

PETROBRAS, UFRJ, UERJ, UFF, UENF, UNIRIO, PUC-RIO, 2001. Monitoramento Ambiental da Atividade de Produção de Petróleo na Bacia de Campos – Etapa de pré-monitoramento. Relatório Final, 222p.

PETROBRAS, UFRJ, UERJ, UFF, UENF, UNIRIO, PUC-RIO, 2002. Monitoramento Ambiental da Área de Influência do Emissário de Cabiúnas Região de Macaé/RJ – Caracterização pré-operação e monitoramento pós-operação. Relatório Final, 276p.

Platte, E.B.; Mauro, C.A.; Veiga, L.F. & Martinelli, M.R., 2002. Considerações sobre a ecotoxicidade da água de produção. CT BIO 25/2002.

RØE UTVIK, T.I., DURELL, G., JOHENSEN, S., 1999. Determining produced water originating Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in North Sea waters: comparison of sampling techniques. Marine Pollution Bull. , v.38, n.11, p.977-89.

SIRON, R., PELLETIER,É., BROCHU, C., 1995. Environmental Factors influencing the biodegradation of petroleum hydrocarbons in cold seawater. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, v.28, p.406-16.

SWAN, J.M.; NEFF, J.M. & YOUNG, P.C. (eds.) *Environmental Implications of Offshore Oil and Gas Development in Australia – The Findings of an Independent Scientific Review*. Australian Petroleum Exploration Association, Sydney. 696p. 1994.

TERRENS, G. W. and Tait, R.D. , 1997. Monitoring ocean concentrations of aromatic hydrocarbons from produced formation water discharges to Bass Strait, Australia. *Appea Journal*.

TIBBETTS, P.J.C. et al. A comprehensive determination of of produced water composition . Pages 97-112. In: J.P. Ray and F.R. Engelhardt , Eds., *Produced Water. Technological/Environmental Issues and Solutions*. Plenum Press, New York, 1992.

TORIL I. and ROE UTVIK, 1999. Chemical characterization of produced water from four offshore oil production platforms in the North Sea. *Chemosphere*, v. 39 (15), p. 2593-2606

US MMS 92-0054, 1992. U.S. Department of the Interior. Mineral Management Service. Gulf of Mexico. Sales 142 and 143: Central and Western Planning Areas. Final Environmental Impact Statement. Volume I: Sections I through IV.C. New Orleans. 1992.