



Mariana Cardoso Garcia de Freitas Gama

Avaliação de uma unidade embarcada de tratamento de fluidos de perfuração de base não aquosa contaminados com interface de deslocamento e águas residuárias oriundos da perfuração marítima.

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana e Ambiental do Departamento de Engenharia Civil da PUC-Rio (Opção: Profissional).

Orientador: Prof. José Tavares Araruna Júnior
Co-orientador: MSc. Ana Cristina Gonçalves Cupelo

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2014



Mariana Cardoso Garcia de Freitas Gama

Avaliação de uma unidade embarcada de tratamento de fluidos de perfuração de base não aquosa contaminados com interface de deslocamento e águas residuárias oriundos da perfuração marítima.

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana e Ambiental do Departamento de Engenharia Civil da PUC-Rio (Opção: Profissional). Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. José Tavares Araruna Júnior

Orientador
Departamento de Engenharia Civil – PUC-Rio

Msc. Ana Cristina Gonçalves Cupelo

Co-Orientador
AECOM

Prof. Antônio Roberto Martins Barboza de Oliveira

Departamento de Engenharia Civil – PUC-Rio

Prof. José Marcus Godoy

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do
Centro Técnico Científico– PUC-Rio

Rio de Janeiro, 28 de fevereiro de 2014

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Mariana Cardoso Garcia de Freitas Gama

Graduou-se em Ciências Biológicas na UFF (Universidade Federal Fluminense) em 2010. Atualmente trabalha na empresa de consultoria ambiental AECOM Brasil. Tem como áreas de interesse o setor de petróleo e energia.

Ficha Catalográfica

Gama, Mariana Cardoso Garcia de Freitas

Avaliação de uma unidade embarcada de tratamento de fluidos de perfuração de base não aquosa contaminados com interface de deslocamento e águas residuárias oriundos da perfuração marítima./ Mariana Cardoso Garcia de Freitas Gama; orientador: José Tavares Araruna Júnior; co-orientador: Ana Cristina Gonçalves Cupelo. – 2014.

104 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil, programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana e Ambiental, 2014.

Inclui bibliografia

1. Engenharia civil – Teses. 2. Unidade embarcada. 3. Inovação. 4. Fluidos. 5. Perfuração Marítima. I. Araruna Júnior, José Tavares. II. Cupelo, Ana, Cristina Gonçalves. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Civil. IV. Título.

CDD: 624

Agradecimentos

Ao meu orientador Professor José Tavares Araruna Junior pelo apoio e orientação na realização deste trabalho.

À minha co-orientadora, chefe e amiga Ana Cristina Gonçalves Cupelo pelo estímulo e parceria no desenvolvimento desta dissertação. Agradeço pela inspiração como exemplo de profissional, mãe e mulher.

Ao Bruno de Medeiros e Ana Marroquim, pelo incentivo, confiança, sugestões e todo suporte necessário, sem os quais a elaboração deste trabalho não seria possível.

Aos amigos Daniel Moura e Rafael Oliveira por toda ajuda técnica, ensinamentos e parceria ao longo do desenvolvimento deste trabalho. E ao Felipe Cerdeira pela paciência e ajuda na elaboração das figuras do presente estudo.

Aos meus pais e à minha irmã Roberta, pelo amor, suporte, amizade, conselhos, incentivos e sugestões na vida e neste trabalho. Essa conquista também é de vocês!

Ao Cesar, por todo carinho e por sempre estar disposto a me ajudar com o que fosse preciso. Obrigada pelo entusiasmo constante, mesmo em momentos que eu era só desânimo. Obrigada pelo companheirismo e cumplicidade.

Às amigas de turma da PUC-Rio por fazerem que esses anos de dedicação fossem um pouco mais descontraídos.

Aos meus amigos pela compreensão em todos os momentos. Obrigada pelos conselhos, pelo carinho, ou simplesmente pelas risadas. Nossa permanente cumplicidade transformava a minha ausência em presença.

Agradeço imensamente a todos aqueles com quem convivi, que deixaram um pouco de si e levaram um pouco de mim. Diante de tantas inspirações, sigo um ser humano melhor do que quando comecei.

Cada frase escrita neste trabalho compartilho com vocês!

Resumo

Gama, Mariana Cardoso Garcia de Freitas; Araruna Junior, José Tavares (Orientador); Gonçalves Cupelo, Ana Cristina (Co-orientador). **Avaliação de uma unidade embarcada de tratamento de fluidos de perfuração de base não aquosa contaminado com interface de deslocamento e águas residuárias oriundos da perfuração marítima.** Rio de Janeiro, 2014. 104p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Este estudo apresenta uma unidade de tratamento móvel recentemente implantada em atividades marítimas de desenvolvimento de petróleo no Brasil. O sistema consiste em dois módulos de tratamento especializados para tratamento de fluidos de perfuração de base não aquosa (FBNA) contaminado com interface de deslocamento e águas residuárias da perfuração marítima. Os módulos componentes do sistema proposto podem ser instalados tanto em instalações em terra ou em plataformas marítimas. A unidade a ser avaliada utiliza a combinação dos tratamentos de demulsificação, floculação, decantação e filtração para separação de FBNA e frações de FBNA da água residual em seus principais componentes. Testes laboratoriais foram realizados de modo a garantir que o sistema teria a capacidade de tratar os resíduos de FBNA contaminado em conformidade às resoluções brasileiras de descarte de efluentes (Resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 357/05 e 430/11). Os ensaios envolveram o ajuste do sistema para operar dentro dos limites estabelecidos pela legislação local, que estabelecem limites muito conservadores de metais e hidrocarbonetos, entre outros parâmetros, os quais os efluentes devem se enquadrar antes da permissão para descarte em águas continentais ou oceânicas. Este estudo apresenta os resultados dos ensaios, os quais demonstraram que os efluentes tratados pelo sistema estão em conformidade com os parâmetros necessários para permissão do descarte em locações de perfuração marítima no Brasil. O próximo passo a ser dado, antes do uso operacional desta recente tecnologia no Brasil, é o acordo de um Plano de Monitoramento Ambiental com o Órgão Ambiental. Os resultados mostraram que o uso do sistema não é apenas economicamente vantajoso, mas também ambientalmente importante, uma vez

que ajuda a minimização de resíduos, reutilização de fluidos, aumento do lucro e melhora das margens em operações de perfuração. No Brasil, o uso desta tecnologia tem um perfil inovador e é uma ferramenta que pode contribuir para redução dos elevados volumes de resíduos de perfuração que são atualmente enviados para destinação final em terra.

Palavras-chave

Unidade de Tratamento Embarcada; Inovação; Fluidos; Perfuração Marítima.

Extended Abstract

Gama, Mariana Cardoso Garcia de Freitas; Araruna Junior; José Tavares Barbosa (Advisor); Gonçalves Cupelo, Ana Cristina (Co-Advisor). **Evaluation of an embarked treatment unit of non-aqueous drilling fluids contaminated with displacement interfaces and wastewaters originated from offshore drilling.** Rio de Janeiro, 2014. 104p. MSc. Dissertation – Departamento de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This study presents the mobile treatment system recently deployed in offshore development activities in Brazil. The system is a specialized two-module treatment of synthetic base mud (SBM) contaminated with wash water and slop water. The modules of the unit are deployable to any drilling environment onshore or offshore platforms. The studied unit treatment process uses a combination of chemical and physical processes such as demulsification, flocculation, settling and filtration to separate SBM and SBM fractions from the slop water into their main components. Laboratorial testing was conducted to ensure that this system would have the capacity to treat SBM-contaminated wastes to comply with the Brazilian Resolutions for Effluents Discharge (Conselho Nacional do Meio Ambiente Resolutions n° 357/05 and 430/11). The tests involved adjusting the system to operate within the limits established by the local legislation, which establish very conservative limits of metals and hydrocarbons, amongst other parameters, that effluents have to meet before being allowed to be discharged in continental or oceanic bodies of water. The study presents the test results which show that the system has produced effluent that complies with all the parameters necessary to allow its discharge at the drilling offshore location in Brazil. The next step to be taken, before operational use of this technology in Brazil, is the agreement of a monitoring plan with the environmental agency. Results have shown that the use of such system is not only economically advantageous, but also environmentally significant as it helps minimize the waste, reuse fluid, increase profit, and improve margins in drilling operations. In Brazil, the use of this technology has an innovative profile and it's a tool that can contribute to reducing the high volumes of drilling waste that currently are sent onshore for final waste disposal.

Introduction

Considering the current scenario of environmental valuation and continuous advancement in oil exploration and production, contemplating the environmental variable is increasingly a critical issue for the survival of the major oil producing companies that compete and merge in the borderless search for new hydrocarbon reserves (SCHAFFEL, 2002).

The oil and gas exploration and production industry is often perceived as a major polluter of the oceans due to the impact that accidents, such as oil spills, may have to the adjacent ecosystems and those populations that depend on it. Oil and gas is experiencing a period of adaptation/development of new technologies and creation of productive processes more efficient and less harmful to the environment.

Several new drilling fluids have been introduced to the market to meet the new green parameters. However, offshore drilling operations generate solids and liquids waste streams. Contaminated deck drain water and slop water from clean up or displacement operations involving synthetic base mud (SBM) and/or spacer surfactants and solvents cannot be discharged to the sea. In these cases, the correspondent volumes are transported to shore for disposal as dangerous effluents. This procedure, although aimed at reducing the impact to seawater around the drilling units, generates a huge volume of effluents with a high water ratio to be disposed onshore at landfills.

Landfills, although designed to store away dangerous effluents safely, are a liability and subject to leaks or seepages into soil and ground waters. According to Kjeldsen et al, (2002), the use of landfills is the most common alternative to final waste disposal in most countries. However, disposal of effluents in a landfill may contaminate the surface and ground waters, propagated by excess rainwater that percolates the waste layers of the landfill.

Developing a technology capable of reducing the amount of water that goes to a landfill as effluent and permit the reuse and recycle of drilling fluids – waste minimization pyramid – is a challenge drilling operators and petroleum institute face and is assumed to be the key for sustainable future drilling activities.

This study presents a mobile treatment system for drilling effluents, recently deployed in offshore Brazil for testing. In Brazil, since the discharge of SBM to the sea is not allowed, contaminated fluids are considered effluents by the environmental agency (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA). The discharge of effluents is regulated by Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) Resolutions n° 357/05 and 430/11. These resolutions establish very conservative concentrations of metals and hydrocarbons, amongst other parameters, that effluents have to meet before being discharged into bodies of water in order to protect the natural resource.

Materials and Methods

Tests were performed in Brazil to understand whether the system would have the capacity to treat SBM contaminated effluents to the point where they are in compliance with the CONAMA Resolutions. Samples from five ongoing operations were adjusted using the system to verify the end product was within the limits established by Brazilian legislation.

- ***Slop Definitions***

Interface, also called slop, is generated when changing from one fluid system to another. For example, WBM-SBM-WBM and vice versa. Operations where drilling fluids are replacement with fresh or salt water also generate an enormous amount of slop, which usually ends up in landfills. Drilling fluids spilled on the drilling unit (rig floor, sack store, shaker house, and mud pump room) and oil contaminated rain water are often washed into the closed drainage system, where drilling fluid and wash water are collected in a slop tank. Additionally, any sediment (barite) contaminated water occurring during tank cleaning would end up in a landfill.

Drilling fluids (WBM and SBM) can also suffer contamination by industrial water or sea water. When this occurs, the fluid can no longer be used and is considered slop fluid. Any SBM contaminated with water be disposed of in landfills as dangerous effluents. To recover water contaminated drilling fluid, use of the mobile effluent treatment unit will separate the contaminant (water) and allow reuse of the fluid.

All the residues listed above can be treated with the mobile effluent treatment unit. However, other waste slop generated in maritime operations, such as hydraulic oil, bilge water, grey water, and brown water, are not suitable for the mobile effluent treatment unit and disposal should be made in accordance with the specific legislation (e.g., International Maritime Organization).

A different tank for each kind of slop waste treated by the mobile effluent treatment units used due to the different treatment methods. Because of this, the mobile effluent treatment unit cannot treat all the types of drilling fluid on all drilling platforms. The amount of space available for tanks will affect the number of different fluids that can be treated. Space is also needed for the rigorous procedures to prevent the mixture of fluids.

- ***Treatment Description***

The mobile effluent treatment unit is a modular wastewater and slop water treatment system consisting of two circular tanks for treatment, a flocculation tank, a filtration unit with a twin filter pod, and a filter press (each with four cartridge filters). The treatment uses a combination of chemical and physical processes such as demulsification, flocculation, settling, and filtration to separate slop into its main components for re-use or subsequent disposal.

The first step in the treatment process is based on a patented emulsion breaking process that allows the recovery and reuse of SBM fractions from the slop water. An emulsion breaker is slowly blended into the contaminated drilling fluid in the first two process tanks with a frequency controlled agitator. The whole drilling fluid separates out to the bottom of the tank and the water breaks out at

the top. The water phase includes the emulsion breaking chemicals and is pumped off for further treatment.

The next step uses a specialized water treatment containing specially prepared bentonite based flocculants. The water from the first two separation tanks is pumped off the top into the second treatment tank. In the second tank, chemicals for flocculation are added in order to remove the remaining particles and oil in the water phase. The flocculated particles settle to the bottom and are removed or recovered after the water at the top is pumped through the integrated filtration unit. The flocculated material goes through a filter press for further treated after the water from the top is treated.

After flocculation, the clean water from the top of the second treatment tank is directed to the filtration process, which is a polishing/ polishing three-step filtration process. The oil remains inside the filter cartridges and is disposed of to be reused in other activities. The water is sampled and analyzed with an oil-analyzer to guarantee the treated water meets all regulatory requirements.

Effluent treated into clean water that is compliant with the local regulatory framework is either discharged or reused in another industrial application on the rig; for example tank cleaning and development of new drilling fluids.

Results and Discussion

Slops from five different drilling activities (SBM contaminated deck drain, wash water from surface pits tank cleaning, and slop water interfaces) in Campos Basin, Rio de Janeiro, Brazil, were treated with the mobile effluent treatment unit and are identified in this study as B1, B2, B3 B4 and B5.

A comparison of the results found with the parameters established by CONAMA Resolutions nº 357/05 and 430/11 for effluents discharge revealed that almost all analysis presented results undetectable and/or below the maximum values authorized for discharge into the sea, with the exception of BTEX, Mercury and Copper in B2 and Total Silver in B5.

However it is important to mention that these values do not take in account the immediate dilution that the effluent will suffer immediately after its discharge to the sea. Therefore, it is possible to affirm that the effect of dilution in marine waters will lead the concentrations of these contaminants to levels below those recommended in Brazilian and international legislations.

A total volume of 1.078 m³ was treated. By treating the slop with the mobile effluent treatment unit, approximately 4% of the excellent SBM and about 83% of clean water were recovered. Most of the volume treated was SBM contaminated deck drain water from cleaning activities (74%), which contributed to the high volume of reclaimed water and low SBM/base oil recovered. The reduction percentage in disposal on landfills (water + solids portion), in the present study was 96%. However, is highlighted that, for the study in question, were not discharges overboard of any effluent treated.

Conclusion

The present study presented concepts designed to meet and be compliant with Brazilian environmental legislation requirements of managing SBM contaminated deck drain and slop water interfaces from offshore drilling operations.

So far, the results obtained for tests carried out in Brazil show that, with minor adjustments, the system can treat effluent so that it complies with all parameters necessary for discharge at the drilling location. This prevents significant risks in transport to a landfill destination, as well as the associated costs. Before operational use of this technology in Brazil (to significantly reducing the volume of effluent sent to landfill, with real reduction, reuse, and recycle of effluents) an agreement of a monitoring plan with the environmental agency (IBAMA) is suggested.

Keywords

On-board Treatment Unit; Innovation; Offshore Drilling; Fluids.

Sumário

| | | |
|------|---|----|
| 1 | Introdução | 20 |
| 1.1. | Relevância e Justificativa | 21 |
| 1.2. | Objetivos | 23 |
| 1.3. | Organização da dissertação | 23 |
| 2 | Fundamentação Teórica | 25 |
| 2.1. | Introdução | 25 |
| 2.2. | Perfuração de Poços de Petróleo | 25 |
| 2.3. | Fluidos de Perfuração e Cascalhos | 27 |
| 2.4. | 2.3.1. Fluidos de Perfuração | 28 |
| 2.5. | 2.3.2 Cascalho de Perfuração | 33 |
| 2.6. | Dados a respeito da geração de cascalhos e consumo de fluidos | 34 |
| 2.7. | A Questão Ambiental Relativa ao Descarte de Fluidos e Cascalhos de Perfuração | 35 |
| 3 | Materiais e Métodos | 42 |
| 3.1. | Descrição da Unidade de Tratamento | 42 |
| 3.2. | Descrição do Tratamento | 49 |
| 4 | Avaliação da Eficácia do Tratamento – Estudo de Caso | 53 |
| 4.1. | Efluentes Tratados e Descrição dos Processos de Tratamento | 54 |
| 4.2. | Parâmetros de Monitoramento | 60 |

| | |
|--|----|
| 5 Resultados e Discussão | 64 |
| 5.1. Resultados dos ensaios | 64 |
| 5.1.1. Bateladas B1 e B2 | 64 |
| 5.1.2. Bateladas B3, B4 e B5 | 83 |
| 5.2. Análise da eficiência do tratamento – Benefícios Ambientais | 88 |
| 5.3. Análise da eficiência do tratamento – Benefícios Econômicos | 90 |
| 5.4. Avaliação Geral | 91 |
| 5.5. Proposta complementar ao trabalho | 91 |
| 6 Conclusões | 93 |
| 6.1. Sugestões para Trabalhos Futuros | 94 |
| 7 Referências Bibliográficas | 95 |

Lista de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 2.3.2.1. Efeito da dispersão de cascalho com fluido de base aquosa (a) e base não aquosa (b). | 34 |
| Figura 3.1.2. Módulos componentes da unidade de tratamento de fluidos de perfuração e resíduos oleosos. | 44 |
| Figura 3.1.3. Tanques de tratamento (a) e de floculação (b). | 45 |
| Figura 3.1.4. Unidade de filtração de duplo-pod (a) e ilustração da unidade de filtração de duplo-pod extra. | 45 |
| Figura 3.1.5. Fontes de resíduos contaminados (interfaces de deslocamento e águas residuárias) oriundos de operações de perfuração marítimas. | 48 |
| Figura 3.2.6. Etapas do tratamento pela Unidade de Tratamento Móvel de Efluentes. | 51 |
| Figura 3.2.7. Diagrama de Fluxo. | 52 |
| Figura 3.2.8. Detalhe das diferentes etapas de tratamento químico. | 52 |
| Figura 4.1.9. Processo de tratamento de interfaces de deslocamento (efluente tipo 1). | 55 |
| Figura 4.1.10 Processo de tratamento do fluido de base não aquosa contaminado com água do sistema drenagem (efluente tipo 2). | 57 |
| Figura 5.1.1.11. Cromatogramas padrão das análises do Teor de Hidrocarbonetos Totais Alifáticos. | 72 |
| Figura 5.1.1.12. Cromatogramas padrão das análises do Teor de Hidrocarbonetos Totais Aromáticos. | 73 |
| Figura 5.1.1.13. Cromatogramas das análises de HTP obtidos a partir do efluente B1. (A) Teor de Hidrocarbonetos Totais Alifáticos; (B) Teor de Hidrocarbonetos Totais Aromáticos. | 74 |
| Figura 5.1.1.14. Cromatogramas das análises de HTP obtidos a partir do efluente B2. (A) Teor de Hidrocarbonetos Totais Alifáticos; (B) Teor de Hidrocarbonetos Totais Aromáticos. | 75 |
| Figura 5.2.15. Distribuição teórica de tratamento de um efluente contaminado ideal. | 88 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 4.1.1. Etapas do tratamento da interface de deslocamento (efluente tipo 1). | 56 |
| Tabela 4.1.2. Etapas do tratamento do fluido de base não aquosa contaminado com água do sistema de drenagem (efluente tipo 2). | 58 |
| Tabela 4.2.3. Parâmetros a serem avaliados nos efluentes após o tratamento pela unidade móvel e respectivas metodologias. | 61 |
| Tabela 4.2.4. Descritivo do volume de efluente tratado por batelada e número de tratamentos necessários nos tanques de tratamento da unidade de tratamento móvel. | 63 |
| Tabela 5.1.1.5. Resultados de densidade, salinidade, pH, Retorta e <i>Static Sheen Test</i> obtidos a partir das amostras B1 e B2. | 64 |
| Tabela 5.1.1.6. Resultados ensaios de TOG obtidos a partir dos efluentes B1 e B2. | 66 |
| Tabela 5.1.1.7. Resultados dos ensaios de BTEX obtidos a partir dos efluentes B1 e B2. | 67 |
| Tabela 5.1.1.8. Resultados dos teores de fenóis obtidos a partir dos efluentes B1 e B2. | 68 |
| Tabela 5.1.1.9. Resultados dos ensaios de HPAs obtidos a partir dos efluentes B1 e B2. | 69 |
| Tabela 5.1.1.10. Resultados dos ensaios de HTP obtidos a partir dos efluentes B1 e B2. | 70 |
| Tabela 5.1.1.11. Resultados dos ensaios de metais obtidos a partir dos efluentes B1 e B2. | 77 |
| Tabela 5.1.1.12. Resultados dos ensaios de toxicologia obtidos a partir dos efluentes B1 e B2. | 81 |
| Tabela 5.1.13. Resultados dos ensaios dos parâmetros orgânicos obtidos a partir dos efluentes B3, B4 e B5. | 84 |
| Tabela 5.1.2.14. Resultados dos ensaios dos parâmetros inorgânicos obtidos a partir dos efluentes B3, B4 e B5. | 85 |

Tabela 5.5.15. Parâmetros a serem avaliados no monitoramento dos efluentes da unidade de tratamento móvel e respectivas metodologias.

92

1 Introdução

As variáveis ambientais vêm ganhando importância para empreendedores e instâncias oficiais reguladoras à medida que cresce a consciência ambiental na sociedade. Concomitantemente, a tecnologia continua avançando e a necessidade de descobertas de mais fontes produtoras de energia é cada vez mais urgente.

Desse modo, novas descobertas de reservas de óleo e gás são anunciadas e novas tecnologias são desenvolvidas com objetivo de incrementar as formas de fontes alternativas, limpas e renováveis.

Apesar desse esforço, ainda é certo que o petróleo, como matéria prima, continuará a ser um importante recurso mineral a ser explorado e produzido, fazendo com que a indústria petrolífera ocupe uma posição destacada no cenário mundial por muitas décadas ainda (AMUI, 2010).

A atual produção anual mundial de óleo soma aproximadamente quatro trilhões (4×10^{12}) de litros, ou 27 bilhões de barris. Embora seja comum dizer que estamos “esgotando” as reservas de óleo e gás, isso provavelmente não ocorrerá globalmente a curto e médio prazo (BAIRD & CANN, 2011).

Tendo em vista este cenário, de valoração ambiental e avanço contínuo na exploração e produção de petróleo, a contemplação da variável ambiental é, cada vez mais uma questão decisiva para a sobrevivência das grandes empresas produtoras de petróleo, que competem e se fundem na busca sem fronteiras por novas reservas de hidrocarbonetos (SCHAFFEL, 2002).

Segundo Borges (2006), os desafios neste setor são enormes e só poderão ser superados pela aplicação conjunta de esforços da comunidade científica e tecnológica e das empresas produtoras e fornecedoras da cadeia de petróleo e gás.

A poluição advinda da geração de resíduos a bordo, de sua disposição em terra, descarte de rejeitos no mar e das emissões atmosféricas deve ser minimizada

ao máximo e gerenciada de forma a proteger a saúde do meio ambiente, fator essencial para que os operadores preservem suas responsabilidades legal e financeira (ARARUNA JR. & BURLINI, 2013).

Sendo assim, o mercado de exploração e produção petrolífera vive um período de adaptação/desenvolvimento de tecnologias e criação de processos produtivos e produtos mais eficientes e menos agressivos ao meio ambiente.

As tecnologias ambientais são o conjunto de conhecimentos, técnicas, métodos, processos, experiências e equipamentos que utilizam os recursos naturais de forma sustentável e que permitem a disposição adequada dos rejeitos industriais, de forma a não degradar o meio ambiente (LUSTOSA, 2002).

Entende-se que os avanços no campo da ciência e tecnologia vão possibilitar o surgimento de novos produtos e processos que aumentem constantemente a eficiência dos recursos produtivos e reduzam os níveis de emissão de poluentes (BARBIERI, 2004).

Esta dissertação irá abordar o desenvolvimento de uma nova tecnologia ambiental na atividade de perfuração marítima, apresentando um estudo de caso sobre a utilização pioneira no Brasil de uma unidade de tratamento de fluidos de perfuração e águas residuárias contaminadas, de propriedade de uma empresa de serviços, na perfuração de poços produtores na Bacia de Campos - RJ como projeto piloto para avaliação de seu desempenho. Ambas as empresas, operadora e fornecedora de fluidos, preferem não ser identificadas.

1.1. Relevância e Justificativa

Mundialmente a questão ambiental ganha forças e como o descarte de fluidos caracteriza-se como um dos principais impactos (CAENN *et al*, 2011) ao meio ambiente e à biota decorrente da atividade de perfuração, a busca de fluidos de perfuração mais amigáveis ambientalmente (com menos produtos químicos agressivos, melhor eficiência, etc.) e o desenvolvimento de novas tecnologias visando a minimização desses impactos em águas marinhas torna-se cada vez mais uma realidade a ser alcançada pela indústria de petróleo.

A minimização de poluição industrial é um grande desafio a ser enfrentado por todos os segmentos da indústria. A indústria petrolífera está inserida neste contexto, agravado pela complexidade das atividades e peculiaridades do setor (ARARUNA Jr & BURLINI, 2013).

As regulamentações de descarte têm ganhado ênfase em muitos países e nelas têm-se exigido que os resíduos químicos sejam tratados ou neutralizados de modo que seu potencial perigoso e toxicológico atinja níveis aceitáveis (particulares de cada país) para sua disposição correta, seja em mar ou terra.

A destinação dos resíduos oriundos de atividades marítimas em terra apresenta grande dificuldade logística, visto o longo caminho trilhado pelos resíduos até seu ponto de destinação final (POLLIS, 2008), e dos altos custos econômicos (transporte terrestre, limpeza de tanques e a destinação propriamente dita em aterros sanitários ou industriais) e ambientais (dados a geração de poluição atmosférica de todo o seu transporte e os possíveis impactos causados ao meio ambiente e à saúde humana decorrente dos possíveis métodos de destinações finais).

Desse modo, torna-se fundamental a busca por tecnologias de tratamento de fluidos de perfuração e seus resíduos a bordo de unidades marítimas eficientes, isto é, que permita o descarte dos resíduos ao mar.

Atualmente, em diversas operações no mundo, é já possível reutilizar os fluidos de perfuração e completação, diminuindo os quantitativos descartados ao mar ou enviados para destinação final em terra.

Trabalhando na área de consultoria ambiental, mais especificamente com a consultoria de Projetos de Monitoramento de Cascalhos e Fluidos de Perfuração, convivo diariamente com a dificuldade de disposição dos resíduos da perfuração e com a falta de diretrizes claras na legislação brasileira para tal.

Em 2011, uma empresa petrolífera foi a primeira empresa brasileira a instalar uma unidade de tratamento de fluidos de perfuração em unidades de perfuração marítima no Brasil para avaliação de seu desempenho no tratamento de fluidos ou combinações de formulações.

O caráter inovador do projeto piloto em questão, desenvolvido em conjunto com uma empresa de serviços e fornecedora de fluidos de perfuração em terras brasileiras justifica e motiva o trabalho em questão.

1.2. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo testar a eficácia da unidade de tratamento de fluidos de perfuração e águas residuárias contaminados provenientes da atividade de perfuração de poços de desenvolvimento na Bacia de Campos - RJ através de testes químicos e físico-químicos no efluente gerado, visando a adequação do efluente para descarte ao mar e à minimização dos resíduos gerados na perfuração e reuso de fluidos de base não aquosa.

A presente dissertação fornecerá subsídios para incentivo de uma alternativa para o tratamento de fluidos de perfuração e seu descarte nas atividades de perfuração marítimas brasileiras. Colaborando, assim, para uma aproximação entre a academia e a indústria. Seria, portanto, a junção do “saber científico” ao “saber prático”, tendo como objetivo primordial a preservação do ambiente marinho.

1.3. Organização da dissertação

Esta dissertação apresenta-se subdividida em sete (07) capítulos. O **Capítulo 1**, introdutório, busca abordar de forma resumida o enfoque geral deste trabalho, seus objetivos e as motivações para condução.

Uma vez que para se analisar este estudo de caso, em termos ambientais, é necessário o conhecimento dos fundamentos da perfuração de óleo e gás, o **Capítulo 2** descreve, de forma breve, a fundamentação da perfuração marítima e são apresentados os principais resíduos gerados durante a perfuração de poços de óleo e gás, os cascalhos e fluidos de perfuração. São apresentadas as funções e bases de fluidos, bem como a descrição dos cascalhos. Por fim, é apresentada a questão ambiental e a regulamentarização de descarte de fluidos e cascalho no Brasil.

A caracterização da unidade, descrição do passo-a-passo do tratamento e definição dos tipos de resíduos da perfuração passíveis de tratamento pela unidade móvel são apresentados no **Capítulo 3**, Materiais e Métodos.

O **Capítulo 4** apresenta a avaliação da eficácia do tratamento correspondente ao Estudo de Caso analisado por este trabalho. Neste capítulo são apresentados os parâmetros a serem analisados nas amostras de fluidos de base não aquosa águas residuárias contaminadas das atividades estudadas.

O **Capítulo 5** apresenta os resultados e a discussão dos ensaios realizados com a unidade de tratamento móvel e no **Capítulo 6**, as principais conclusões deste trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

Por fim, no **Capítulo 7**, são apresentadas as referências bibliográficas que auxiliaram na elaboração deste estudo.

2 Fundamentação Teórica

Este capítulo abordará um resumo dos fundamentos da perfuração de poços de petróleo e os principais resíduos gerados durante a perfuração de poços de óleo e gás, suas descrições e funções, necessários à compreensão dos tópicos que serão discutidos nos capítulos seguintes. É apresentada, também, a questão ambiental e a regulamentarização de descarte de fluidos e cascalho no Brasil.

2.1. Introdução

O processo de exploração e produção de petróleo compreende as etapas da pesquisa, perfuração e produção (SCHAFFEL, 2002). Na etapa da pesquisa é realizada a sísmica, que consiste na primeira e fundamental fase da busca por petróleo, onde através do mapeamento da subsuperfície terrestre por pesquisas geológicas e geofísicas, são apontadas as regiões de alta probabilidade de ocorrência de hidrocarbonetos, bem como suas dimensões e o potencial produtivo, selecionando uma região para ser explorada através da perfuração de poços. Em seguida passa-se à etapa da perfuração para avaliação, que confirma ou não a existência de petróleo. Havendo sucesso, uma vez que as reservas de hidrocarbonetos já foram descobertas, delineadas e confirmada a viabilidade comercial, inicia-se a terceira etapa que consiste no desenvolvimento do sistema produtor. À fase de desenvolvimento segue-se a fase de produção de hidrocarbonetos (AMUI, 2010).

2.2. Perfuração de Poços de Petróleo

A perfuração de poços petrolíferos consiste no conjunto de operações necessárias para atravessar as formações de uma bacia sedimentar – deposição de sedimentos acumulados em depressões – existente na crosta terrestre alcançando

objetivos geológicos predeterminados, que são os reservatórios de petróleo e gás natural (AMUI, 2010).

A perfuração, não obstante a evolução dos levantamentos sísmicos, é o recurso exploratório mais eficiente, pois somente com ela se comprova ou não a existência de estruturas geológicas e de acumulação de hidrocarbonetos proposta pelos estudos geológicos e geofísicos (AMUI,2010).

Os poços exploratórios, que objetivam a identificação de hidrocarbonetos, podem ser classificados em estratigráficos, pioneiros e de avaliação. O primeiro tem a finalidade de obter informações sobre uma bacia sedimentar, normalmente quando há pouca ou nenhuma informação sobre a litologia da região. O poço pioneiro, por sua vez, costuma ser o primeiro poço perfurado por uma companhia petrolífera, a fim de verificar a existência de uma zona passível de conter hidrocarbonetos. Caso um poço pioneiro acuse alguma descoberta, são designados descobridores e é feita a avaliação da área e do montante encontrado e sua viabilidade econômica. Encontrando-se volume comercialmente viável, começa a fase da produção naquele campo. São então perfurados os poços de desenvolvimento, que colocam o campo em produção. Deve ser ressaltado que em certos casos se aproveitam os poços pioneiros e de delimitação para produzir (PETROBRAS, 1997).

Em linhas gerais, a perfuração ocorre em duas fases: a de exploração e a de desenvolvimento. As atividades de exploração são as que envolvem a perfuração de um poço para localizar reservas de hidrocarbonetos, bem como suas dimensões e potencial produtivo. A fase de desenvolvimento ocorre uma vez que as reservas de hidrocarbonetos já foram descobertas, delineadas e confirmada a viabilidade comercial (SCHAFFEL, 2002).

A metodologia de perfuração pode ser por percussão ou rotativo. Ambos os métodos têm como objetivo a perfuração do meio geológico, retirando o material fragmentado gerado ao longo da perfuração (cascalho) e garantindo a sustentação e vedamento do poço.

O método convencional mais utilizado é a perfuração rotativa. Nele uma torre de perfuração fica apoiada sobre uma superestrutura, onde se localiza a

chamada mesa rotativa. Esta mesa sustenta e comunica um torque à coluna de perfuração, formada por diversos tubos conectados entre si com uma broca em sua extremidade, que vai perfurando as rochas em direção aos potenciais reservatórios. Quanto mais a broca se aprofunda, mais tubos de perfuração vão sendo encaixados em sua parte superior na superfície. Durante a perfuração a broca lança um fluido que circula pelo poço em um sistema fechado voltando à superfície através do espaço anular entre a coluna de perfuração e a parede de poço, o chamado **fluido ou lama de perfuração**. Naturalmente, conforme a broca evolui perfurando as formações, pedaços de rocha triturada são gerados, os quais passam a ser denominados “cascalhos”. Este é levado à superfície através do fluido de perfuração, sendo esta uma das principais funções do fluido (SCHAFFEL, 2002), como será visto no item 2.3.2.

A execução da perfuração de um poço se dá através do funcionamento de diversos sistemas que compõem uma sonda de perfuração rotativa (sistema de elevação, circulação, rotação, controle e monitoramento de poço).

Quando a perfuração é realizada no mar e a plataforma utilizada é flutuante, uma série de equipamentos e procedimentos especiais devem ser adotados para manter o navio ou plataforma de perfuração em sua localização determinada e compensar os movimentos induzidos pela ação das ondas. A plataforma ou navio é rebocado até a localização (em caso de não possuir propulsão própria) e lá chegando é ancorado ao fundo do mar (em caso de não possuir posicionamento dinâmico). No meio marítimo é utilizado um *riser* de perfuração, que é um tubo condutor de grande diâmetro, para estabelecer um meio de comunicação entre o poço e a plataforma na superfície, por onde irá circular a lama e retornar o cascalho. O *riser* guia a coluna de perfuração e os revestimentos da plataforma até o poço (SCHAFFEL, 2002).

2.3. Fluidos de Perfuração e Cascalhos

Cascalhos e fluidos descartados oriundos das atividades de exploração de petróleo são os principais resíduos gerados durante a perfuração e resultam diretamente em impactos no meio ambiente (REIS, 1996; USEPA, 2000).

No Brasil ainda não há legislação específica que regulamente o descarte de cascalho e fluidos provenientes da perfuração de poços marítimos de óleo e gás. Entretanto, a crescente conscientização ambiental nos últimos anos tem impulsionado a indústria petrolífera na busca de novas tecnologias, visando à minimização dos impactos causados pelo descarte desses materiais em águas marinhas.

Para entender a questão ambiental da perfuração marítima é necessário compreender a influência do fluido utilizado sobre o cascalho gerado durante a perfuração do poço, conhecer e entender as peculiaridades, vantagens e desvantagens da utilização de cada tipo de fluido e as preocupações ambientais que permeiam o descarte dos fluidos no ambiente marinho, conforme será discutido a seguir.

2.4.2.3.1. Fluidos de Perfuração

Conforme mencionado no capítulo anterior, o fluido ou lama de perfuração é bombeado pelas bombas de lama para dentro do poço através do qual desce pela coluna de perfuração, é expelido pela broca e retorna à superfície através do espaço anular entre a coluna de perfuração e a parede do poço.

O Instituto Americano de Petróleo (API) considera fluido de perfuração qualquer fluido circulante capaz de tornar a operação de perfuração viável (LUMMUS *et al.*, 1986). Segundo Thomas *et al.* (2001), os fluidos de perfuração são misturas complexas de sólidos, líquidos e produtos químicos, e por vezes, até gases.

São funções dos fluidos de perfuração (BOURGOYNE *et al.*, 1991; CAENN *et al.*, 2011; CORRÊA, 2012; REIS, 1996; SCHAFFEL, 2002; VEIL *et al.*, 1995):

- Limpar o poço pela remoção dos cascalhos gerados pela ação da broca, transportando-os pelo espaço anular até a superfície para separação adequada;
- Manter os cascalhos em suspensão, evitando que decantem no poço, prevenindo problemas de prisão da coluna.

- Lubrificar e resfriar a broca para evitar os efeitos das altas temperaturas encontradas no poço ou causadas por atrito;
- Minimizar o atrito causado pela rotação da coluna nas paredes do poço;
- Manter a estabilidade da parede do poço, evitando desmoronamentos, alargamentos ou inchamentos das formações;
- Contrabalançar a pressão dos fluidos existentes nas rochas atravessadas, água, petróleo e gás, que podem estar sob altas pressões; se não forem controlados, podem invadir o poço, contaminar o fluido de perfuração e causar problemas mais sérios, como erupções;
- Trazer à superfície informações a respeito das formações litológicas perfuradas.

Sabe-se que diversos fatores afetam os fluidos de perfuração durante uma operação; variações de profundidade, interação com a formação rochosa do poço, variações de pressão e temperatura são citadas como alguns desses fatores por Guimarães (2007). Portanto, um fluido de perfuração além de ter de realizar suas funções primordiais, que são a suspensão, o controle de pressão, a estabilização das formações, apresentar poder de flutuação e de resfriamento da broca, conforme menciona Duarte (2004), também devem apresentar características adequadas para que possam ser utilizados nas diversas formações.

Sendo assim, um fluido de perfuração deve ser estável quimicamente, facilitar a separação dos cascalhos na superfície, ser inerte (não reagir) com as rochas produtoras, ser capaz de aceitar tratamento físico e/ou químico, ser passível de bombeamento, e ainda deve apresentar baixo grau de corrosão e abrasão (esfoliamento) em relação à coluna de perfuração e a outros equipamentos da coluna de perfuração, além de não ser agressivo ao meio ambiente (THOMAS *et al.*, 2001). Logo, as propriedades específicas de cada fluido irão influenciar em seu desempenho e por isso são adicionados em suas formulações componentes, também chamados de aditivos, para garantir o desempenho desejado.

A definição e classificação de um fluido de perfuração consideram os componentes dispersantes e dispersos, além dos aditivos químicos empregados na sua composição.

Devido à variedade e complexidade dos fluidos de perfuração, aparecem algumas divergências entre autores com relação à classificação dos fluidos. Entretanto, o principal critério utilizado no constituinte principal da fase contínua ou dispersante do fluido. Uma vez que este pode ser a água, uma fase orgânica (óleo ou orgânicos) ou o ar (ou gases), os fluidos são classificados, primariamente, por (LOMBA, 2010).

1. Fluidos à base de água ou fluidos aquosos
2. Fluidos à base de orgânicos (ou óleo) ou fluidos não aquosos
3. Fluidos à base de gás (ou ar)

O fluido à base de água consiste numa mistura de sólidos, líquidos e aditivos químicos tendo a água como a fase contínua. O líquido base pode ser a água salgada, água doce ou água salgada saturada (salmoura), dependendo da disponibilidade e das necessidades relativas ao fluido de perfuração (ECONOMIDES *et al.*, 1998).

Os principais sistemas de fluidos de base água são os fluidos convencionais (com bentonita), fluidos poliméricos salgados e fluidos *drill-in*, cuja composição e aplicação é definida segundo as formações a serem perfuradas.

Os fluidos de perfuração à base de água possuem um baixo custo comparado aos demais, são geralmente biodegradáveis e se dispersam facilmente na coluna d'água (DURRIEU *et al.*, 2000). Logo, seu descarte marítimo é permitido em quase todo o mundo, desde que respeitadas as diretrizes de descartes de efluentes marítimos de cada região. Porém, os fluidos de perfuração a base de água possuem algumas desvantagens. Tal tipo de fluido possui argilas altamente hidrofílicas em sua composição, também chamadas “sólidos ativos”, que reagem quimicamente com a água do fluido de perfuração, provocando um “inchaço” da argila e dispersando partículas pelo fluido e por todo o poço. Este fenômeno interfere mecanicamente com a perfuração, provocando um efeito de intrusão da argila “inchada” nos poros das formações cortadas pela broca, formando uma

barreira que paralisa ou restringe significativamente o fluxo da produção de hidrocarbonetos (BLEIER, LEUTERMAN *et al.*, 1992; LUMMUS & AZAR, 1986). Este é um grave problema de desempenho, que provoca instabilidade ao poço e perda de fluido para as formações. Em paralelo, este “inchaço” de material leva a uma geração de volume extra de resíduos de perfuração (PEREIRA, 2010).

Devido a estas dificuldades, a utilização dos fluidos de base aquosa não acompanha os novos desafios que foram surgindo com a evolução da tecnologia, como a perfuração direcional ou em águas profundas ou no pré-sal, recente cenário brasileiro. A utilização dos fluidos de base água nestes empreendimentos pode comprometer o desempenho, tornar mais onerosa ou até mesmo inviabilizar a operação.

Os fluidos de base não aquosa, por sua vez, são emulsões invertidas, sendo a fase contínua líquida uma base orgânica insolúvel em água mais água e substâncias químicas. A água está presente sob a forma de uma emulsão, onde as gotas de água ficam suspensas no óleo caracterizando uma emulsão de água em óleo, e por isso é necessário a adição de um emulsionante químico para impedir a coalescência das gotas d'água (SCHAFFEL, 2009). A razão óleo e água de um fluido de base não aquosa é de 60/40 até 75/25, isto é projetado para dar viscosidade ao fluido de perfuração. Compreendem os fluidos a base de óleo, os a base de óleo mineral de baixa toxicidade, a base de óleo mineral melhorado e os de base sintética.

Os fluidos de base não aquosa são mais caros do que os aquosos, porém ainda sim são economicamente compensadores, pois apresentam melhor desempenho. Proporcionam vantagens operacionais por apresentar elevada estabilidade química e resistência térmica. No entanto, a grande desvantagem é sua lenta biodegradabilidade nas condições anóxicas do ambiente submarino. Ademais, o descarte ao mar de fluidos de base não aquosa é proibido.

Os fluidos a base de gás ou ar são dispersões com alto teor de gás, podendo ser do tipo gás/líquido (aerado ou espuma) ou líquido/gás (névoa). O ar ou gás circulam do mesmo modo do que um fluido líquido convencional através de pressão fornecida por compressores que são instalados na superfície junto aos

demais equipamentos de perfuração. A perfuração com ar puro utiliza ar comprimido ou nitrogênio. Quando o ar é utilizado, sua combinação com hidrocarbonetos no subterrâneo pode se transformar numa mistura explosiva, exigindo cuidados extras quanto a explosões ou incêndios. Os fluidos de perfuração aerados executam satisfatoriamente suas funções nas operações de perfuração, exceto em relação ao transporte de cascalho (ainda que apresentem a grande vantagem de não contaminar o cascalho) e ao controle de pressões subterrâneas. Por este motivo, sua aplicação fica limitada a regiões que possuam autorização legal e existência de formações de baixa permeabilidade, como calcários ou formações com rochas muito duras.

Pode-se também lançar mão da aeração de determinados fluidos convencionais. Os fluidos de perfuração aerados são utilizados quando há problemas graves de perda de circulação nas formações perfuradas e não há possibilidade de se utilizar outro fluido à base de ar. Para reduzir as taxas de corrosão associadas à utilização das lamas aeradas tem sido utilizado, ao invés do ar, o nitrogênio que é gerado na região da perfuração (ECONOMIDES *et al.* 1998).

A escolha do fluido a ser utilizado em uma atividade de perfuração deve considerar a formação específica a ser perfurada e o máximo de produtividade, prevendo, desta forma, as possíveis formas de minimizar os custos e reduzir riscos prováveis da atividade, como, por exemplo, aprisionamento de broca e perdas de circulação (CAENN *et al.*, 2011).

É importante mencionar que podem ser utilizados fluidos de perfuração de diferentes bases para cada fase de perfuração de um mesmo poço. Segundo Schaffel (2002), durante a perfuração de um poço pode ocorrer ingresso de fluidos de perfuração no meio marítimo através de eventos acidentais (vazamentos ou erupções) ou operacionais, como o descarte de cascalho ao mar, através das trocas de fluido ao final de cada fase de perfuração ou ao final das atividades (quando não há reaproveitamento de fluido).

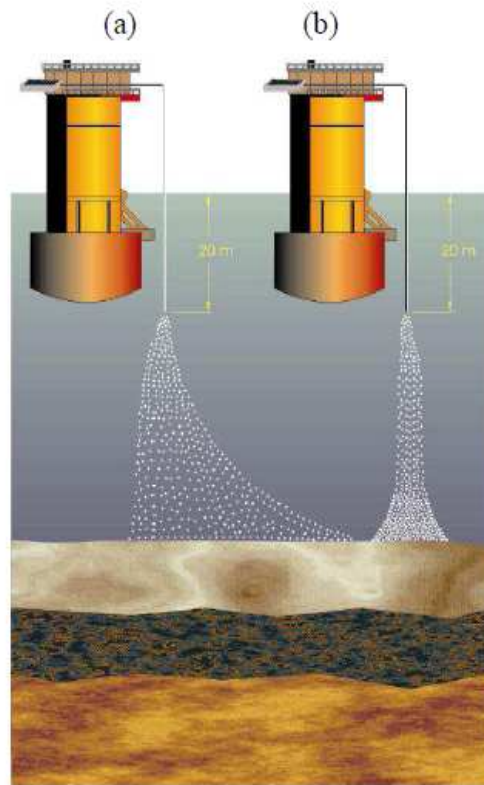
2.5.2.3.2 Cascalho de Perfuração

Os cascalhos, pedaços de rochas triturados oriundos da perfuração, retornam à superfície embebidos nos fluidos de perfuração e trazem informações importantes sobre as formações perfuradas, sendo objeto de análise dos geólogos que acompanham o processo de perfuração (PIRES, 2009).

Al-Ansary & Al-Tabba (2006) sugerem que o cascalho de perfuração possa ser classificado como um material heterogêneo, perigoso, com concentrações significantes de hidrocarbonetos, metais pesados e sais solúveis em água. No entanto, as características físicas e químicas do cascalho são muito variáveis, uma vez que são dependentes da geologia local, do fluido de perfuração utilizado, da técnica de escavação e do tipo de broca utilizada na perfuração.

O descarte ao mar do cascalho gerado na operação, isto é o lançamento controlado nas seções perfuradas com *riser*, se dá após o seu tratamento no sistema de controle de sólidos instalado na plataforma de perfuração e realização de ensaios específicos que comprovem a não contaminação deste com óleo.

A dispersão do cascalho após seu descarte ao mar difere de acordo com o tipo de fluido utilizado. Segundo Schaffel (2002), o cascalho proveniente de um poço onde foi utilizada lama de base não aquosa tende a se aglomerar em “placas”, devido ao caráter hidrofóbico dos fluidos de base não aquosa, que passam rapidamente pela coluna d’água acumulando-se no fundo do mar sob a forma de pilhas submarinas, localizada no entorno do ponto de descarte (OGP, 2003), principalmente em lâminas d’água rasas. O mesmo não ocorre quando se usa fluido de base aquosa, neste caso, o cascalho é depositado de forma dispersa no assoalho marinho (SCHAFFEL, 2002). Este efeito de dispersão de cascalho quando se utiliza as diferentes bases de fluido é mostrado na Figura 2.3.2.1.



Fonte: PAMPILI, 2001

Figura 2.3.2.1. Efeito da dispersão de cascalho com fluido de base aquosa (a) e base não aquosa (b).

2.6.

Dados a respeito da geração de cascalhos e consumo de fluidos

Nicolli & Soares (2010) consideram que em média um poço gera entre 500 e 800 m³ de cascalho resultante da trituração das rochas pela broca. Teoricamente, o volume de cascalho gerado durante a perfuração de um poço é o volume geométrico do cilindro perfurado, ou também chamado volume nominal do poço. Contudo neste processo é adicionado o fluido de perfuração, o que faz aumentar o volume de resíduo produzido (PIRES, 2009).

Também é possível estimar a produção de cascalho através da taxa de penetração e diâmetro do poço: o volume de cascalho produzido por hora é igual ao volume de poço perfurado por hora. O volume de fluido consumido por tonelada de cascalho pode ser estimado pela vazão de fluido dividida pela taxa de produção de cascalho (PEREIRA, 2010).

2.7.

A Questão Ambiental Relativa ao Descarte de Fluidos e Cascalhos de Perfuração

O cascalho e fluido de perfuração são os rejeitos que caracterizam a perfuração dos poços de petróleo e gás. A polêmica entorno da utilização e descarte destes materiais no mar tem os colocado em posição de destaque no debate internacional sobre a preservação dos ecossistemas marinhos na etapa de exploração marítima de petróleo e gás.

No Brasil, o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA, instituído pela Lei nº 7.735, de 22 de fevereiro de 1989, vinculado ao Ministério do Meio Ambiente, é o órgão executor da política ambiental, e, portanto, responsável pela fiscalização e licenciamento ambiental.

A Diretoria de Licenciamento Ambiental (DILIC) do IBAMA, através da Coordenação-Geral de Petróleo e Gás (CGPEG), é a responsável pelo licenciamento ambiental dos empreendimentos marítimos de exploração e produção de petróleo e gás.

Desse modo, o licenciamento ambiental para o uso e descarte de fluidos de perfuração em atividades de perfuração marítima no Brasil é feito em um processo particular, a ser avaliado e aprovado pela CGPEG/DILIC/IBAMA, denominado de Processo Administrativo de Avaliação de Fluidos de Perfuração e Complementares.

Neste Processo cada tipo de fluido recebe uma classificação e definição específica, de modo a estabelecer um critério na apresentação e análise dos mesmos. São consideradas as seguintes classificações:

I. Fluidos de Perfuração: formulações utilizadas na perfuração de poços com as finalidades principais de promover a remoção do cascalho gerado, resfriar e lubrificar a broca e a coluna, e manter equilibradas as pressões de sub-superfície.

- Fluido de Base Aquosa (FBA): é o fluido em que a fase contínua é água ou é por ela constituído.

- Fluido de Base Não-Aquosa (FBNA): é o fluido em que a fase contínua é imiscível com a água, tais como: óleo mineral, n-parafinas, olefinas internas (IO's), olefinas alfa-lineares (LAO), poli-alfa olefinas (PAO), ésteres e acetais.

II. Fluidos Complementares: denominação genérica dada aos demais fluidos utilizados durante a perfuração e completção de poços. São considerados fluidos complementares os seguintes fluidos:

- Fluidos de Completção: são soluções salinas utilizadas, em substituição aos fluidos de perfuração, para evitar danos às zonas de interesse, por ocasião da etapa de completção dos poços, ou seja, a etapa na qual se estabelece a comunicação física entre a formação produtora e o poço propriamente dito.

- Colchão de Lavagem: são formulações químicas, cujo objetivo principal é a remoção do “filme” de fluido de perfuração aderido a parede interna do poço (revestimento).

- Colchão Viscoso ou de Limpeza: são formulações químicas, cujo objetivo principal é a remoção de sólidos particulados do poço e com isso, evitar a contaminação do fluido de completção a ser deslocado para o poço,

- Colchão Espaçador: são formulações químicas utilizadas para deslocar fluidos dos poços, antes da utilização de outros fluidos, sendo sua principal função a separação de fluidos que pode ser incompatíveis entre si.

- Packer Fluid: é um fluido de completção, ocasionalmente deixado no espaço anular do poço, após a etapa de completção.

III. Pastas de Cimento: ou simplesmente pasta. É a mistura de pó de cimento ou de mistura seca anidra (*blend*), água doce e/ou do mar e aditivos, com a finalidade de obtenção de propriedades físicas e/ou químicas, destinada para preenchimento dos espaços anulares da coluna de revestimento, que após o endurecimento formará uma barreira, protegendo os intervalos perfurados.

IV. Produtos de Contingência: são produtos químicos que poderão ser incluídos na formulação dos fluidos de perfuração e completção, dependendo das necessidades operacionais.

Para aprovação do uso e descarte dos fluidos cada operador deverá solicitar um Termo de Referência (TR) específico, instrumento legal que contém as diretrizes necessárias para aprovação dos referidos fluidos pelo órgão ambiental competente (IBAMA).

Dentre os parâmetros exigidos destacam-se as propriedades físico-químicas (densidade, salinidade e pH) de seus fluidos de perfuração, complementares e pastas de cimento e sua formulação, discriminando as concentrações de cada produto que o compõe, em unidades do Sistema Internacional de Medidas, bem como suas respectivas funções. Requisita-se também que sejam apresentadas as Fichas de Informação e Segurança (FISPQ), segundo a Norma ABNT NBR 14725-1:2009, de cada um dos componentes dos fluidos e de outros produtos a serem utilizados (como por exemplo, produtos de contingência e pastas de cimento).

Apresenta-se também a análise prévia da baritina empregada na composição dos fluidos de perfuração quanto aos teores de Cádmio (Cd) e Mercúrio (Hg). Os laudos de análise do laboratório responsável devem conter o método utilizado e a sensibilidade da análise, cabendo ao empreendedor comprovar, por meio de documentação, que a amostra analisada foi coletada do lote a ser utilizado na atividade. Somente poderá ser utilizada no fluido de perfuração a baritina que contiver concentrações de Cd e Hg menores ou iguais a 3 e 1 ppm, respectivamente. Os laudos de análise devem corresponder ao lote de baritina efetivamente empregada na atividade.

A caracterização da toxicidade aguda e crônica de cada uma das formulações de fluidos de perfuração é realizada através da execução de testes com os organismos marinhos *Mysidopsis juniae* e *Lytechinus variegatus*, respectivamente. Os resultados devem ser apresentados em laudos assinados pelo responsável técnico, informando as diferentes diluições das frações de particulados suspensos (FPS) testadas e os valores de CL50 (concentração letal para 50% dos organismos), CENO (concentração de efeito não observado), CEO (concentração de efeito observado) e VC (valor crônico), expressos em ppm (partes por milhão) da FPS.

Para os fluidos de base não aquosa são apresentados os resultados dos testes de avaliação da biodegradabilidade, tanto da composição completa, como da base orgânica, utilizando as metodologias OECD 306 e ISO 11734 modificada, respectivamente. Também devem ser apresentados para a base orgânica componente dos fluidos ensaios laboratoriais do teor de hidrocarbonetos poliaromáticos (total de HPAs), expressos em percentagem da(s) base(s) e o potencial de bioacumulação (*log Pow*).

Os aditivos ou produtos de contingência, isto é produtos químicos adicionados para melhoria das propriedades de um determinado fluido de perfuração em função de uma necessidade operacional específica, como por exemplo: viscosificantes, dispersantes, defloculantes, emulsionantes, controladores de pH, inibidores de corrosão, entre outros; também são plausíveis de aprovação prévia. Dessa forma, as informações completas dos produtos de contingência (função, justificativa de uso, família/natureza química, tipo de fluidos passíveis de uso e suas FISPQs) devem ser encaminhadas para análise e aprovação do órgão ambiental competente (IBAMA).

A exigência e os parâmetros de monitoramento são solicitados como parte do processo de licenciamento de cada operação específica. No entanto, é destacado que, apesar da existência de um processo específico para aprovação de fluidos de perfuração e pastas de cimento no país, ainda não existem leis que regulamentem o descarte ao mar de fluidos de perfuração e cascalhos provenientes das atividades de perfuração marítima. Face ao exposto, no país, são aplicadas no monitoramento de descarte de fluidos e cascalhos de acordo com as boas práticas internacionais – *United States Environmental Protection Agency* (1999) e Comissão Oslo/Paris (*Oslo and Paris Conventions for the protection of the marine environment of the North-East Atlantic* – OSPAR, 2000).

Nas atividades de perfuração marítima, a prática aplicada para o descarte de fluidos e cascalhos é diferenciada para as fases com e sem retorno à superfície, isto é, com e sem o *riser* de perfuração, tubo que conecta o poço à superfície.

Nas fases sem retorno à superfície, isto é, quando não há retorno de fluido e cascalho devido à ausência de *riser*, todo o cascalho e fluido de perfuração são

descartados diretamente no fundo do mar. Para garantir a pequena interferência ambiental deste procedimento, os fluidos utilizados nestas fases são de base aquosa e apresentam muitas vezes composição simplificada, o que garante sua baixa toxicidade a organismos marinhos.

Durante as fases perfuradas com retorno a superfície (com *riser*), o descarte de fluido ao mar varia de acordo com o tipo de base utilizada (base aquosa ou não aquosa), visto que o descarte de fluidos de base não aquosa é proibido. O cascalho, por sua vez, é descartado ao mar após passar pelo sistema de tratamento de sólidos da unidade, composto basicamente por peneiras vibratórias, decantadores, desareiaadores, dessiltadores, desgaseificadores, centrífugas e secadores (PIRES, 2009). Ressalta-se que podem existir variações no *layout* do sistema de controle de sólidos de acordo com as exigências de cada legislação ambiental ou rigor de cada operador, como quantidade de peneiras ou eficiência de cada equipamento.

O descarte ao mar de fluidos de perfuração de base aquosa se dá de duas formas: juntamente ao cascalho gerado ao longo da perfuração e descartado de forma excedente ao final da utilização do fluido. Neste último caso, previamente ao descarte ao mar deve-se realizar o teste de iridiscência estática (*Static Sheen Test*), seguindo o protocolo “*EPA 40: Protection of Environmental - Part 435 - Oil and Gas Extraction Point Source Category - Appendix 1 to Subpart A of Part 435 - Static Sheen Test (EPA Method 1617)*” (USEPA, 2011), para aferir se o fluido está contaminado ou não com óleo livre.

O fluido só poderá ser descartado ao mar caso apresente resultado negativo no teste de iridiscência estática (*Static Sheen Test*), o que é válido também para os fluidos complementares de base aquosa eventualmente utilizados na perfuração. No caso do *Static Sheen Test* evidenciar a contaminação do fluido por óleo livre, ou seja, ter resultado positivo, o descarte ao mar do fluido excedente é proibido e o cascalho gerado pela perfuração com este fluido só poderá ser descartado caso apresente percentual de contaminação < 1%, após realização do ensaio de Retorta – *Retained on Cuttings*, seguindo o protocolo “*Determination of the Amount of Non-Aqueous Drilling Fluid (NAF) Base Fluid*

from Drill Cuttings by a Retort Chamber (derived from API Recommended Practice 13B-2) (EPA Method 1674)” (USEPA, 2011).

Os fluidos de base não aquosa, conforme anteriormente mencionado, não podem ser descartados ao mar. O cascalho gerado durante a perfuração com fluido de base não aquosa, por sua vez, poderá ser descartado ao mar caso apresente teor de base orgânica aderida inferior a 6,9% (em peso úmido de cascalho), no caso de n-parafinas e fluidos a base de óleo mineral tratados, ou 9,4% (em peso úmido de cascalho), no caso da base orgânica ser de olefinas internas (IO's), olefinas alfa lineares (LAO), polialfa olefinas (PAO), ésteres, éteres e acetais, para a média acumulada do poço, calculado a partir da realização diária do ensaio da retorta seguindo o protocolo “*API Recommended Practice 13-B1 (Second Edition, Sep-1997)*” and the “*API Recommended Practice 13-B2 (Third Edition, Feb-1998)*”.

Adicionalmente, caso esteja sendo perfurada uma formação geológica contidora de hidrocarbonetos, o cascalho gerado com fluido de base não aquosa só poderá ser descartado caso o teste RPE (*Reverse Phase Extraction*) – “*EPA 40: Protection of Environmental - Part 435 - Oil and Gas Extraction Point Source Category - Appendix 6 to Subpart A of Part 435-Reverse Phase Extraction (RPE) Method for Detection of Oil Contamination in Non-Aqueous Drilling Fluids (NAF)*” (EPA, 2011).” indique que o fluido de perfuração de base não aquosa apresenta contaminação por óleo inferior a 1%. Caso o teste RPE indique a contaminação do fluido, este não poderá ser mais usado e o cascalho não poderá ser descartado ao mar, devendo ser acondicionado em caçambas coletoras (*cutting boxes*) e encaminhado para destinação final adequada em terra.

Além das situações acima mencionadas, em atividades de perfuração pode ocorrer a contaminação do fluido. Esta contaminação geralmente é de águas residuárias (água de lavagem - água doce - e água salgada/salmoura proveniente da limpeza de poço) e/ou mistura de fluidos de base aquosa e não aquosa após troca de sistema de fluido e causa a destruição das propriedades do fluido, também chamado de interface, pois contempla a mistura de dois ou mais fluidos. Nestes casos, em que existe a contaminação do fluido, da-se o nome de *slop*, palavra provinda do inglês. Águas contaminadas (água de chuva, limpeza de convés, limpeza de tanques e tubulações) originárias da atividade também são

consideradas *slop*. Devido a isso, os resíduos contaminados com interface de deslocamento e águas residuárias oriundos da perfuração marítima são consideráveis fluidos inutilizáveis e por isso o seu descarte deve ser realizado em terra.

Os resíduos da perfuração (fluidos contaminados e cascalhos embebidos com fluido de base não aquosa fora de especificação que não podem ser descartados ao mar) deverão ser encaminhados para destinação em terra. De acordo com Reis (1996), o método de tratamento que cada resíduo será submetido dependerá do seu tipo, composição e padrões da gerenciadora de resíduos. A destinação final mais comum para estes resíduos é a disposição em aterros industriais. Segundo Pires (2009), algumas alternativas de reciclagem, como a fabricação de material asfáltico ou de construção civil a partir do cascalho de perfuração, têm sido desenvolvidas.

3 Materiais e Métodos

3.1. Descrição da Unidade de Tratamento

- **Características Gerais do Sistema**

A unidade móvel de tratamento de fluidos e efluentes oleosos, cujo nome não será divulgado no presente estudo por solicitação da empresa proprietária, apresenta vários tipos de serviços integrados cujo objetivo principal é a minimização dos resíduos gerados na perfuração e reuso de fluidos, reduzindo os impactos ambientais associados, além de gerar uma diminuição nos custos associados à destinação final deste tipo de material. Atualmente, em diversas operações no mundo, é já possível reutilizar os fluidos de perfuração e completção, diminuindo os quantitativos descartados ao mar ou enviados para destinação final em terra.

Na prática, a unidade é destinada ao uso em terra ou instalações de perfuração marítima para reduzir os fluxos de resíduos contaminados por óleo e águas residuárias da atividade. A unidade extrai o fluido reutilizável da água residual/resíduo e retorna-o para o sistema ativo de fluidos da plataforma. A água residual/resíduo é tratada (o) para níveis que permitam o descarte na própria locação, após os controles ambientais aplicáveis. Assim, a quantidade total de resíduos *slop* que precisam ser destinados em terra é bastante reduzida.

O sistema é formado por duas unidades distintas que podem operar juntas sobrepostas ou em espaços diferentes, apresentando uma dimensão total de 6060 x 2240 x 5180 mm (comprimento, largura e altura), e capacidade de filtração de até 100 m³/dia para fluidos/águas pouco contaminados e de 15-25 m³/dia para fluidos/águas muito contaminados, em situações ideais. Os filtros funcionam de processo contínuo recebendo a água tratada via batelada no tanque de tratamento superior. A Figura 3.1.2 apresenta os módulos da unidade. O sistema completo

consiste em dois tanques circulares de tratamento de 4 m³ cada (Figura 3.1.3 - a), um tanque de floculação de 4 m³ (Figura 3.1.3 - b), uma unidade de filtração de duplo-pod e um filtro-prensa (Figura 3.1.4 - a), cada um com quatro filtros/cartuchos.

São utilizados três tipos de filtros: filtro de mangas para redução das impurezas, sólidos; filtro de óleo ou hidrocarbonetos para redução do Teor de Óleos e Graxas (TOG) e demais compostos orgânicos e; filtro de carvão ativado para remoção de metais e outros compostos. Estes três filtros podem ser utilizados em quantidades diferentes na unidade de filtração duplo-pod obedecendo sempre a sequência mangas-hidrocarbonetos-carvão ativado.

Em situações que se julgue necessário, pode ser utilizada também, uma unidade de filtração duplo-pod extra, composta com dois trens de cinquenta cartuchos de carvão ativado para garantir um melhor resultado no tratamento (Figura 3.1.4 - b).

É destacado que é feita a reciclagem da maior parte do volume de fluido de perfuração gerando uma quantidade pequena de resíduo final.

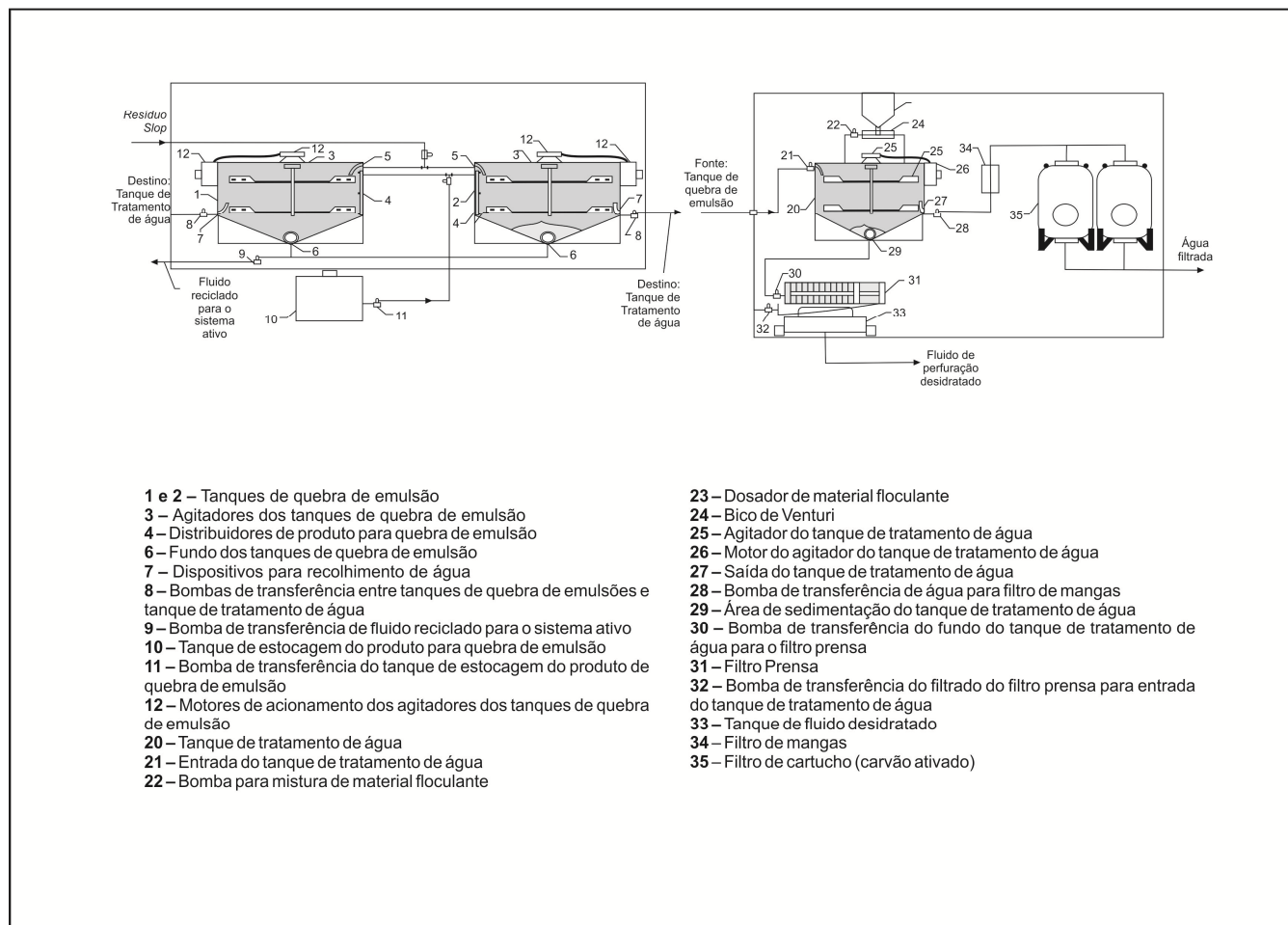


Figura 3.1.2. Módulos componentes da unidade de tratamento de fluidos de perfuração e resíduos oleosos.

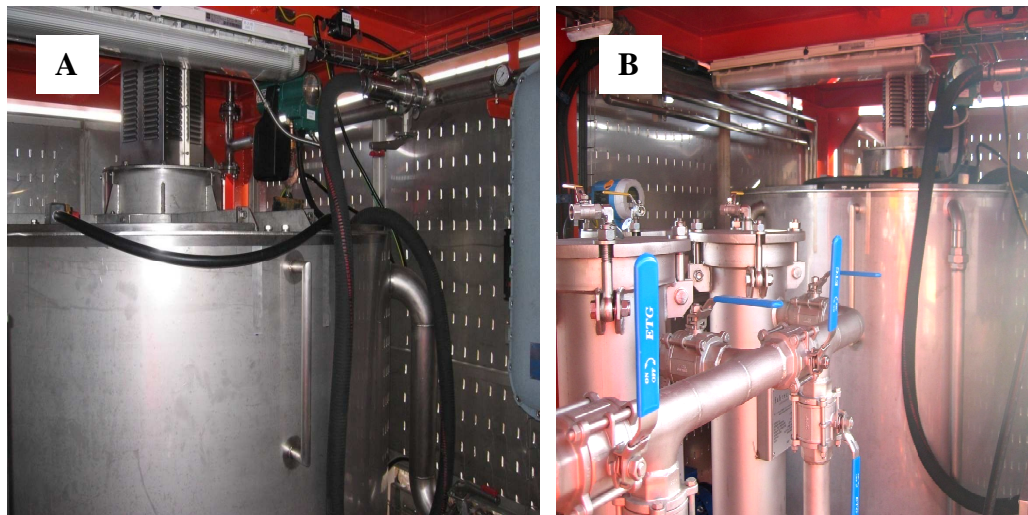


Figura 3.1.3. Tanques de tratamento (a) e de floculação (b).



Figura 3.1.4. Unidade de filtração de duplo-pod (a) e ilustração da unidade de filtração de duplo-pod extra.

○ Tipos de Resíduos Tratados

Conforme já mencionado no Capítulo 2, dentre as fontes de rejeitos relacionados aos fluidos e que são gerados durante atividades de perfuração e completação pode-se citar a mudança de um sistema de fluido de perfuração para outro sistema (Fluido Base Aquosa - FBA para Fluido Base Não Aquosa - FBNA e vice versa, por exemplo), o que leva à geração de uma interface ou mistura entre os dois tipos de fluidos. Além disso, as operações de troca de fluidos de

perfuração exigem intensiva limpeza de tanques, tubos e plataformas também geram um enorme volume de resíduos contaminados. Este tipo de resíduo é normalmente destinado em terra.

Adicionalmente, durante a operação de perfuração, existem derramamentos rotineiros de fluido de perfuração na própria unidade de perfuração (piso da sonda, sacaria, sala das peneiras, sala de bombas de lama). Esses derrames são normalmente contidos a bordo e lavados com água e encaminhados para o sistema de drenagem fechado da unidade de perfuração, sendo o fluido de perfuração e a água de lavagem recolhidos em um tanque de resíduo contaminado. Adicionalmente, as unidades de perfuração recolhem a água da chuva do convés da plataforma devido à contaminação de resíduos oleosos no sistema de drenagem.

Os fluidos de perfuração (FBA e FBNA) também podem sofrer contaminação por água industrial ou água do mar. Quando este tipo de situação acontece, o fluido perde suas propriedades específicas e não pode ser mais usado, sendo considerado como fluido contaminado. Caso o fluido contaminado seja FBNA, o fluido *stop* conterá, em muitos casos, grandes volumes de fluido FBNA de alto valor, que seria disposto em terra como resíduo. Para recuperar este fluido de perfuração, a unidade de tratamento pode ser utilizada para separar o contaminante (água) e permitir a reutilização do fluido.

De forma sumarizada, os resíduos contaminados oriundos da atividade de perfuração propriamente dita são:

- Água contaminada (água de chuva, limpeza de convés, limpeza de tanques e tubulações);
- FBNA contaminado com água ou com FBA (interface);
- FBA contaminado com água ou com FBNA (interface);
- Sólidos (barita) contaminados com água durante limpeza de tanques;
- Fluidos de completação contaminados.

Todos os resíduos listados acima e ilustrados na Figura 5.1.5 podem ser tratados pela unidade de tratamento móvel. No entanto, outros resíduos contaminados gerados nas operações marítimas (como por exemplo, óleo hidráulico, águas residuais), não poderão ser tratados pela unidade e sua destinação deverá ser devidamente realizada conforme previsto na Nota Técnica CGPEG/DILIC/IBAMA N° 01/11. Deve-se ressaltar que o tratamento dos resíduos contaminados da perfuração a bordo da unidade permite a plena rastreabilidade da destinação dos resíduos.

Segundo Moura (2013) em comunicação privada, a razão de óleo e água de um resíduo contaminado geralmente fica na faixa de 20/80. A gravidade específica fica na faixa de 1,1 a 1,4. Normalmente mais alto em se tratando de sedimentos (barita). Estes resíduos podem ser divididos em três categorias: 1 - líquidos levemente contaminados (óleo < 1.000 ppm, sólidos < 1%); 2 - líquidos contaminados (óleo entre 1.000 ppm e 35%, sólidos < 5%); e 3 - líquido com contaminação pesada (óleo > 35%, sólidos > 10%).

Observa-se que para cada tipo de resíduo contaminado a ser tratado pela unidade de tratamento móvel é utilizado um tanque diferente, devido aos diferentes métodos de tratamento. Por este motivo, o uso desta unidade pode não ser possível em todos os tipos de unidade de perfuração, já que depende da disponibilidade de tanques em quantidade suficiente para separação dos diferentes fluidos a serem tratados, além de procedimentos rigorosos para que não haja a mistura dos mesmos.

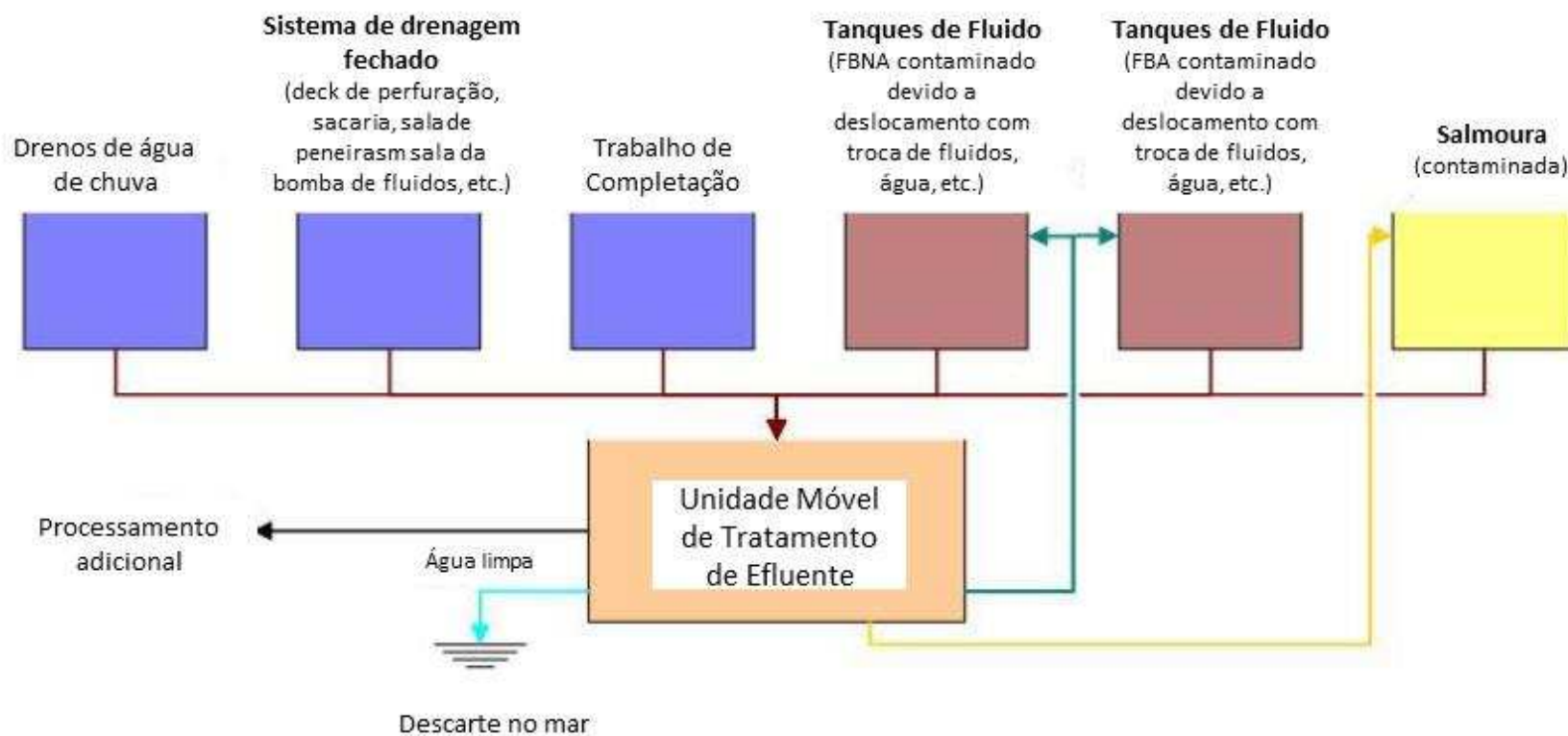


Figura 3.1.5. Fontes de resíduos contaminados (interfaces de deslocamento e águas residuárias) oriundos de operações de perfuração marítimas.

3.2. Descrição do Tratamento

Caso seja necessário algum ajuste de pH do efluente a ser tratado para compatibilizá-lo com o processo de tratamento, este poderá ser feito com a adição de ácido cítrico ou soda cáustica.

A primeira etapa do tratamento é o bombeio do resíduo contaminado para o tanque de quebra de emulsão, que possui um agitador e um motor. Neste tanque, o fluido quebrador de emulsão (surfactante), composto por um álcool etoxilado – 2 Etilexilato etoxilato, é bombeado a partir do tambor de estocagem, cuja capacidade é de 200 litros, e adicionado ao tanque através do distribuidor. Este e o resíduo contaminado serão misturados pelo agitador. O processo químico separa a fase aquosa do fluido de base não aquosa contida no resíduo contaminado, mantendo a matriz da emulsão invertida do fluido. O contaminado basicamente é fluido sintético contaminado com água apresentando interações fracas. O surfactante age quebrando essas interações, sem atacar a emulsão invertida. Essa parcela de água “incorporada” ao fluido que se torna livre é o objetivo principal do processo.

Após a decantação no fundo do tanque de quebra de emulsão, a água é bombeada do topo (fase leve) deste tanque para o topo do tanque de tratamento de água. O volume remanescente (fase densa) poderá ser usado futuramente como fluido de perfuração após condicionamento.

O próximo passo é o tratamento de água no tanque superior, denominado tanque de tratamento. Se a água tiver alto conteúdo de óleo e partículas, serão adicionados os produtos químicos para floculação. O floculante (composto de Sulfato de Alumínio, Hidróxido de Cálcio, Hidróxido de Magnésio e Sílica Quartzo Cristalina), adicionado através de um dosador, é vigorosamente agitado com a água a ser tratada. Depois que o floculante está molhado, é adicionado um polímero aniônico encapsulante (Etanodiol, Resina Acrílica e Dietenoglicol), a velocidade de agitação é reduzida, levando a formação do material floculado contendo os contaminantes. A agitação é então interrompida, o que permite a precipitação do material floculado no fundo do tanque de tratamento de água. A fase aquosa tratada do tanque de tratamento de água é direcionada para a unidade

de filtração, primeiro para o filtro de mangas e depois para o filtro de cartucho (carvão ativado) para tratamento final de hidrocarbonetos residuais. A torta dos filtros quando após um determinado número de bateladas preenchendo a parte cônica do tanque ($0,7 \text{ m}^3$), é então bombeada para o filtro prensa para retirada de água, podendo ser acumulada no tanque de fluido desidratado para posterior transporte e disposição final. Este limite é utilizado de forma a evitar que material floculado vá para os filtros juntamente com a água tratada e garantir material suficiente para passar no filtro prensa (fase final do tratamento). A água obtida no filtro prensa pode ser bombeada de volta para o tanque de tratamento de água. Este resíduo originado após a passagem pelo filtro prensa é o resíduo sólido final do processo (comumente variando de 5-10% do volume inicial tratado), o qual deverá ser encaminhado para destinação final adequada, de acordo com os tratamentos oferecidos pela empresa receptora.

Cabe destacar que a quantidade de fluido quebrador de emulsão (surfactante), floculante e polímero aniônico encapsulante a ser adicionada nas etapas acima descritas, é variável de acordo com padrão do efluente aquoso contaminado a ser tratado pela unidade móvel.

Após a filtração, a água será analisada quanto ao conteúdo de óleo através do equipamento de espectrometria de infravermelho InfraCal utilizando o solvente n-pentano. Se o óleo contiver abaixo de 15 ppm, a água pode ser descartada no mar. Caso a água tratada (água filtrada) não alcance o teor requerido de hidrocarbonetos, deve ser reprocessada no sistema de tratamento de água – Tanque de Floculação.

A água também é adequada para ser usada em procedimentos de limpeza de tanque ou, em alguns casos, como água industrial para elaboração de novos fluidos de perfuração. O agente de floculação decantado pode ser desidratado por um filtro prensa ou diretamente em um *cutting box* (caçamba de cascalho). A parcela de fluido de base não aquosa/óleo recuperada após o tratamento poderá retornar para planta de fluidos, em terra ou poderá sofrer recondicionamento e integração em fluidos na própria sonda de perfuração. O resíduo final (sólidos) será enviado para terra para destinação final adequada.

De forma análoga, caso a unidade de tratamento seja utilizada para tratar fluidos de perfuração de base não aquosa (filtração para retirada de água do fluido de perfuração), após o tratamento pelo sistema será realizado o teste RPE (*Reverse Phase Extraction*) no fluido não aquoso de forma a identificar uma eventual contaminação por óleo.

A Figura 3.2.6 apresenta de forma esquemática as etapas do tratamento e a Figura 3.2.7 o diagrama de fluxo.

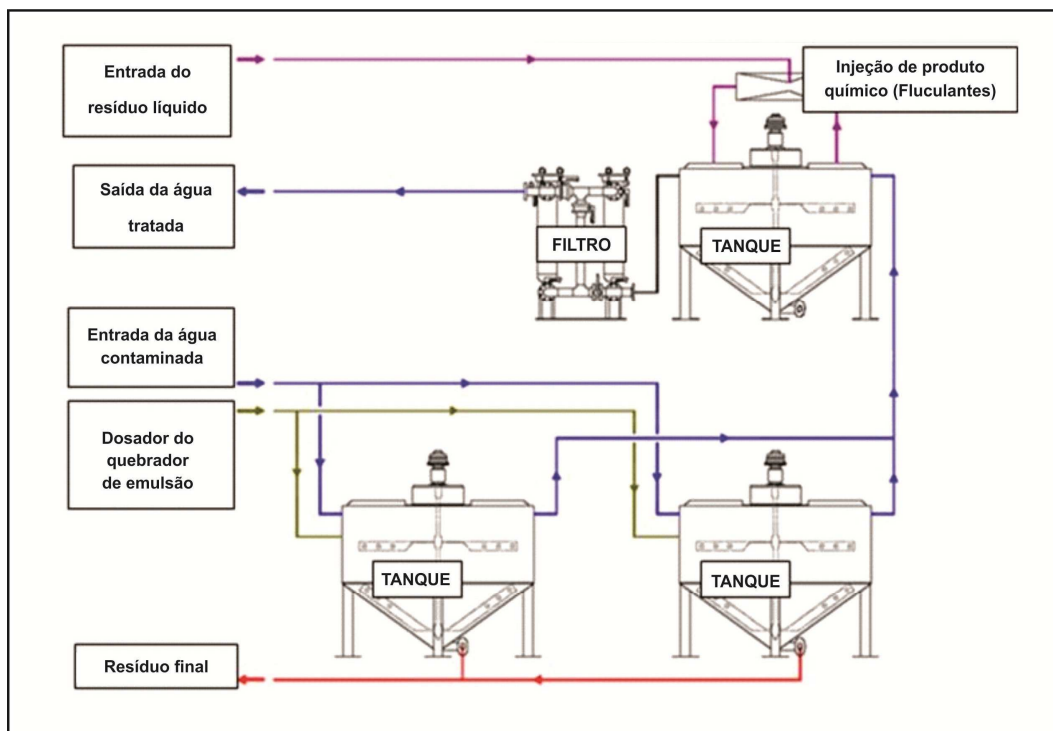


Figura 3.2.6. Etapas do tratamento pela Unidade de Tratamento Móvel de Efluentes.

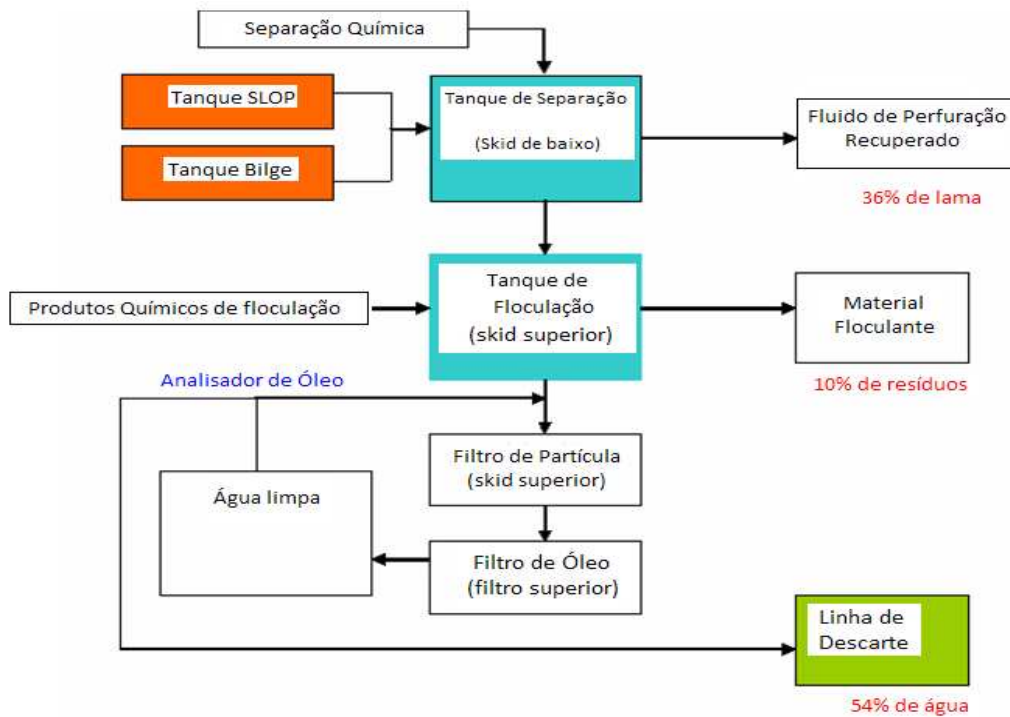


Figura 3.2.7. Diagrama de Fluxo.

A Figura 3.2.8 apresenta em detalhe as diferentes etapas do tratamento químico realizado pela unidade de tratamento.

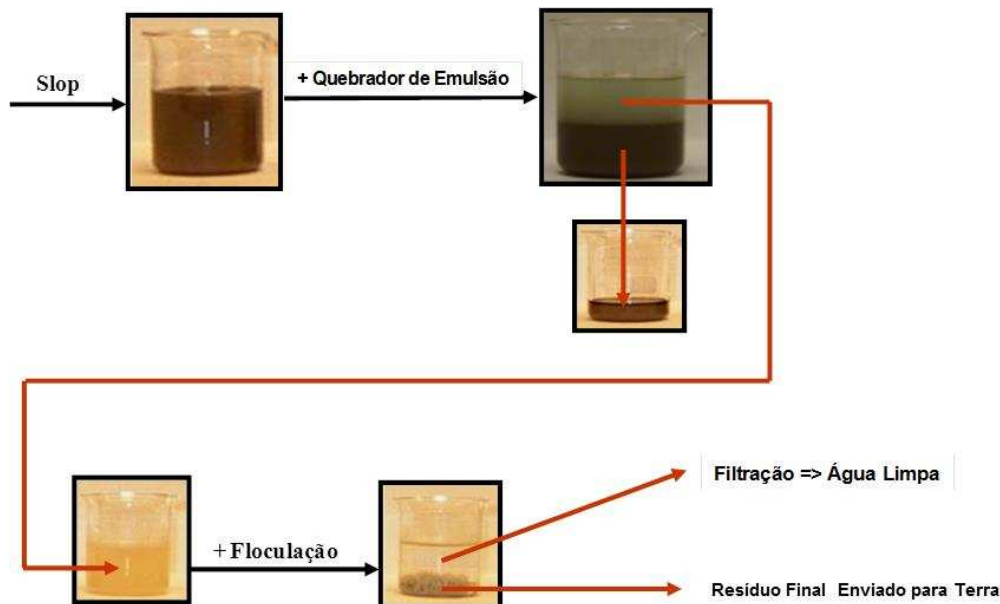


Figura 3.2.8. Detalhe das diferentes etapas de tratamento químico.

4 Avaliação da Eficácia do Tratamento – Estudo de Caso

A empresa operadora em questão solicitou anuência à CGPEG/DILIC/IBAMA para utilização da unidade de tratamento em uma de suas atividades de perfuração de desenvolvimento na Bacia de Campos – RJ, em dezembro de 2010. A concessão foi dada apenas cerca de um ano depois, e ficou estabelecido que os efluentes gerados não poderiam ser descartados ao mar até que fosse apresentada a caracterização dos efluentes após o tratamento com a unidade.

Desse modo, a fim de avaliar a eficácia do tratamento e caracterizar os efluentes tratados após a passagem pela unidade, foram amostradas cinco bateladas de efluentes oriundos de atividades perfuração de desenvolvimento distintas na Bacia de Campos - RJ.

Os laudos dos testes acima relacionados foram concedidos para este trabalho pela empresa operadora e de serviços proprietária do sistema de tratamento. Os resultados encontrados serão analisados e comparados com legislações internacionais e, como no Brasil não existem leis que regulamentam o descarte de fluidos de perfuração e cascalhos ao mar, para nível de comparação dos padrões brasileiros, adotar-se-á os limites de descarte de efluentes estabelecidos nas Resoluções CONAMA nº 357/05 e nº 430/11, a qual complementa e altera primeira.

Ademais, será quantificada a diminuição nos custos associados à destinação dos fluidos de perfuração do estudo (benefícios econômicos) e, através da coleta de dados na literatura e legislações internacionais pertinentes, os parâmetros testados serão criticamente analisados a fim de determinar se são suficientes para uma caracterização do efluente tratado e sua adequação para descarte ao mar (benefícios ambientais).

4.1. Efluentes Tratados e Descrição dos Processos de Tratamento

Foram tratados dois diferentes tipos de efluentes. O primeiro (efluente tipo 1) corresponde a uma interface de deslocamento composta por fluido de base não aquosa e complementares); já o segundo (efluente tipo 2), é composto de fluido de base não aquosa contaminado com água resultante do sistema de drenagem do convés de perfuração, respectivamente.

O efluente tipo 1 tratado consistiu em uma interface de deslocamento, isto é, proveniente do deslocamento de um fluido que esteja dentro do poço até a superfície. Esse deslocamento é realizado a partir do bombeio de um fluido complementar tipo colchão lavador seguido de um fluido de perfuração, salmoura ou água do mar para dentro do poço e com isso o fluido que estava no poço é trazido à superfície. Um fluido complementar do tipo colchão lavador pode ser constituído de uma mistura de surfactantes, polímeros e outros produtos químicos. Uma vez que o colchão retorna a superfície está também contaminado com fluido de base não aquosa. Esse efluente é, normalmente, disposto em terra.

Utilizando-se a unidade de tratamento móvel, a interface de colchão lavador e fluido de base não aquosa foi coletada nos tanques de cascalho, que estão interligados a outro tanque da unidade. A primeira etapa do tratamento foi diminuir o pH e aumentá-lo em seguida, o que provoca a separação do surfactante, do fluido de base não aquosa e da água em três fases dentro do tanque.

O surfactante foi removido do tanque e pôde ser encaminhado para reuso ou disposição final dependendo de suas condições. Depois da remoção da camada de surfactante, sólidos do fluido de base não aquosa foram retirados da superfície da fase aquosa e bombeados para tanques para disposição adequada. A fase aquosa é então transferida para a unidade de tratamento móvel para floculação e filtração. O esquema do tratamento da interface de deslocamento é apresentado na Figura 4.1.9.

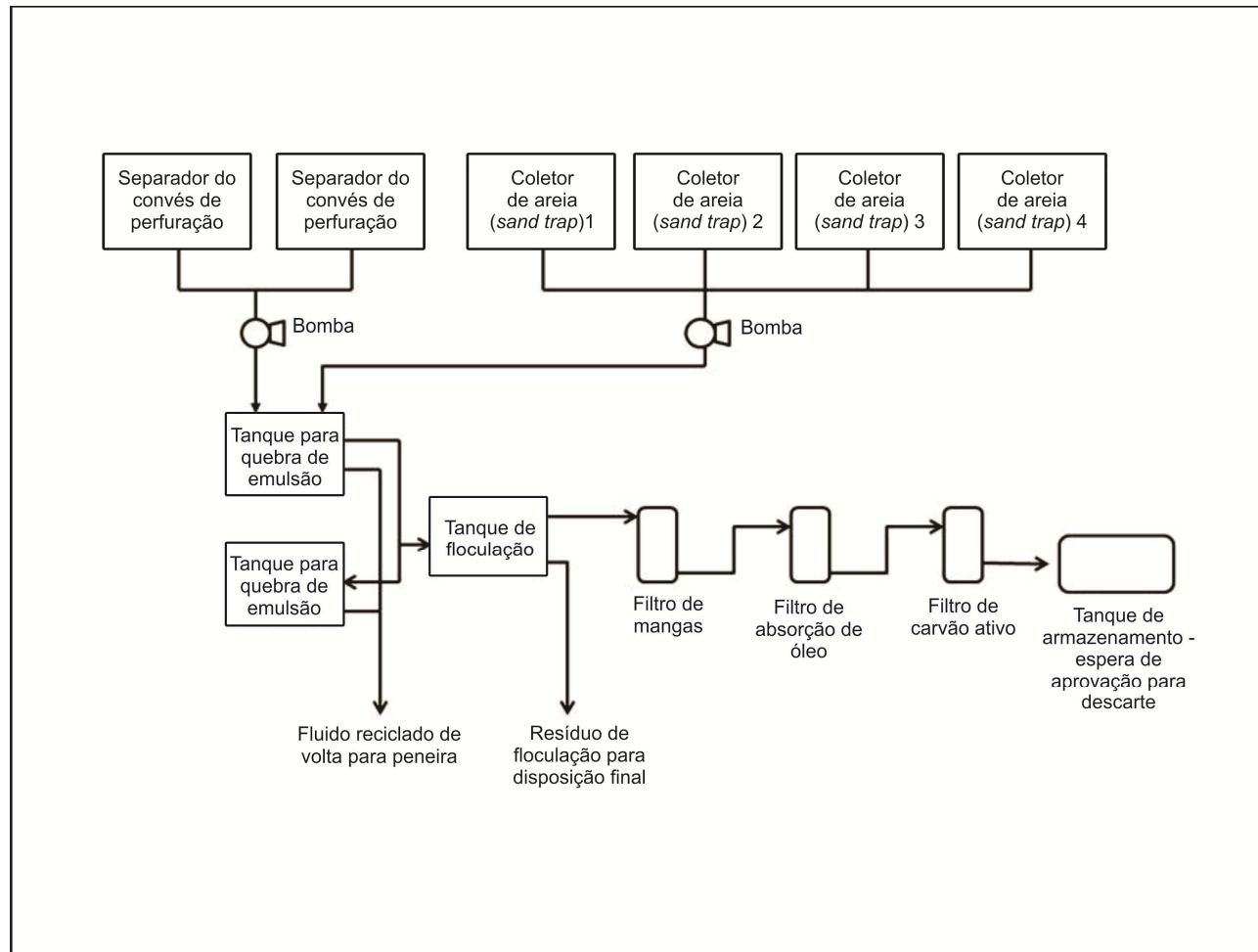


Figura 4.1.9. Processo de tratamento de interfaces de deslocamento (efluente tipo 1).

A Tabela 4.1.1 apresenta fotografias das etapas de tratamento da interface de deslocamento.

Tabela 4.1.1. Etapas do tratamento da interface de deslocamento (efluente tipo 1).



1. Interface de deslocamento antes do tratamento de pH.



2. Interface de deslocamento depois do tratamento de pH, com clara separação em 3 fases.



3. Fase aquosa após floculação e filtração.

A Figura 4.1.10 apresenta o processo de tratamento da unidade com fluido de base não aquosa contaminado com água do sistema de drenagem do convés de perfuração (efluente tipo 2).

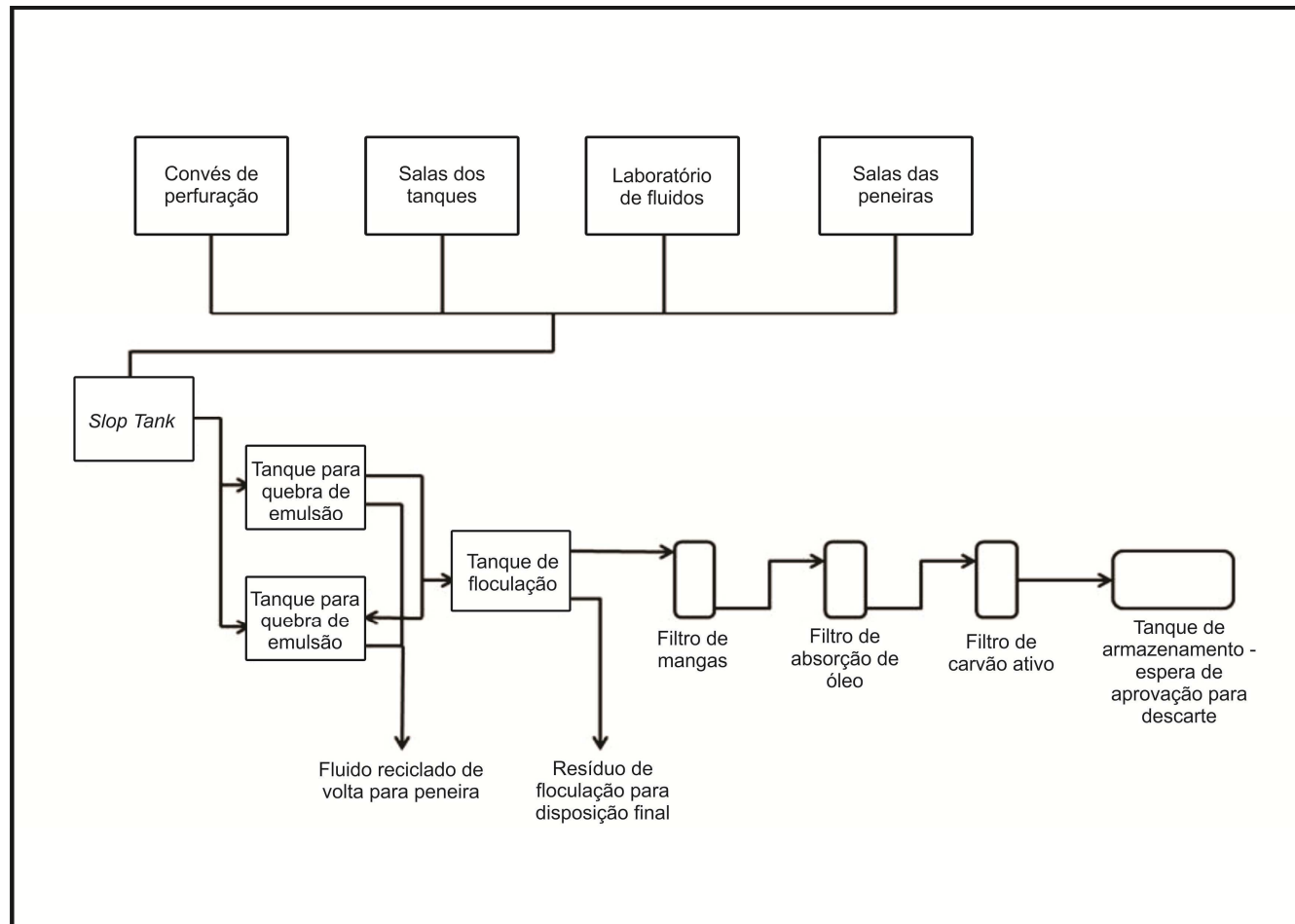


Figura 4.1.10 Processo de tratamento do fluido de base não aquosa contaminado com água do sistema drenagem (efluente tipo 2).

Vale ressaltar que em relação ao projeto original, apresentado na Figura 4.1.2, foi instalado posteriormente um filtro extra, para absorção de óleo, a fim de melhorar a eficiência do tratamento de água.

A Tabela 4.1.2 apresenta fotografias das etapas de tratamento do fluido de base não aquosa contaminado com água do sistema de drenagem.

Tabela 4.1.2. Etapas do tratamento do fluido de base não aquosa contaminado com água do sistema de drenagem (efluente tipo 2).



1. Fluido de base não aquosa contaminado com água.



2. Extração da fase aquosa após adição do quebrador de emulsão.



3. Fluido de base não aquosa pronto para ser reutilizado.



4. Fração aquosa recuperada do efluente contaminado com fluido de base não aquosa antes da floculação.



5. Fração aquosa e material floculado antes da filtração.



6. Fração aquosa após a filtração, pronta para descarte.



7. Resíduo da floculação e filtração a ser disposto em terra.
-

4.2. Parâmetros de Monitoramento

As amostras dos efluentes tratados foram retiradas sempre após a filtração na unidade auxiliar com filtros de carvão ativado. É destacado que as amostragens foram realizadas de acordo com o volume de fluido recebido para tratamento, originários de períodos e/ou atividades de perfuração distintos. Neste estudo caso, em particular, serão apresentados cinco resultados, aqui nomeados Bateladas (B).

Os volumes recebidos para tratamento considerados neste estudo foram armazenados em tanques de capacidade de 60 m³ e 80 m³, para estocagem prévia ao tratamento, o qual foi efetuado nos tanques do equipamento, de capacidade de 4m³, e taxa de processamento de 20-30m³/dia considerando-se um turno de 12 horas por dia.

Cabe destacar que cada batelada considerada no presente estudo (B1, B2, B3, B4 e B5), enviada para análise laboratorial, correspondeu à uma amostra composta e representativa do volume total recebido para cada amostragem. Dessa forma, cada batelada apresentou volumes totais variáveis de acordo com o volume de fluido recebido por fase da operação.

As duas bateladas iniciais de efluentes tratados corresponderam a uma interface de deslocamento composta por fluido de base não aquosa e complementares (efluente tipo 1) - Batelada 1 (B1) - e fluido de base não aquosa contaminado com água resultante do sistema de drenagem do convés de perfuração (efluente tipo 2) - Batelada 2 (B2). Os volumes de efluente tratado foram de 17,5 m³ (110 bbl) e 10,7 m³ (67 bbl), respectivamente. Os mesmos oriundos de duas atividades de perfuração distintas, recebidos para tratamento na unidade móvel em intervalos separados e de uma única vez.

É destacado que para os efluentes tratados nas duas bateladas iniciais (B1 e B2), foram realizadas análises físico-químicas, químicas e ecotoxicológicas, de forma a caracterizar o efluente previamente ao seu descarte ao mar, seguindo os parâmetros e métodos de análise solicitados pela CGPEG/IBAMA no momento de anuência para utilização da unidade de tratamento e apresentados e apresentados na Tabela 4.2.3.

Tabela 4.2.3. Parâmetros a serem avaliados nos efluentes após o tratamento pela unidade móvel e respectivas metodologias.

| Parâmetro | Metodologia | Observações |
|---|--|---|
| Densidade | Não aplicável | Parâmetro analisado no laboratório da empresa dona da tecnologia em Macaé. |
| Salinidade | Não aplicável | Parâmetro analisado no laboratório da empresa dona da tecnologia em Macaé. |
| pH | Não aplicável | Parâmetro analisado no laboratório da empresa dona da tecnologia em Macaé. |
| Toxicidade aguda | NBR 15.308 e NBR 15.469 | - |
| Toxicidade crônica | NBR 15.350 e NBR 15.469 | - |
| Teste de iridescência estática (<i>Static Sheen Test</i>) | EPA 40 CFR Subpart A, Appendix 1 to Subpart A | - |
| Teste de retorta | API Recommended Practice 13-B1 (Second Edition, Sep-1997) e API Recommended Practice 13-B2 (Third Edition, Feb-1998) | - |
| Teor de óleos e Graxas | Método proposto utilizando espectrometria InfraCal e solvente n-pentano | Análise utilizando Infracal e solvente n-pentano se mostrou não confiável. Avaliação de TOG foi feita pelo método interno do laboratório MA-015-L2. |
| HPA | EPA 8270C | Foi utilizado o método EPA 8270D, atualização do método solicitado. |
| HTP | CG-FID | As metodologias EPA 8260 / EPH / VPH / Atlantic RBCA (Risk based Corrective Action) preconizam o uso de CG-FID. |
| BTEX | CG-EM | As metodologias EPA 8260 (C): 2006 / EPA 5021 (A): 2003 preconizam CG-EM. |
| Fenóis | CG-EM | A metodologia ISO 8165-2:1999 preconiza CG-EM. |
| Metais (Fe, Al, Ba, Cu, Cr, Pb, Cd, Zn, Ni, V, Hg e Mn) | ICP – AES/OES/MS, preferencialmente ICP-MS | A metodologia 3030F/3120B utiliza ICP-OES. |

Apesar de ter sido sugerido o uso do equipamento portátil InfraCal para análise do teor de óleos e graxas no efluente a bordo da plataforma, este método mostrou-se não confiável nesta situação, haja vista que os resultados obtidos não apresentaram qualquer repetibilidade, com variações de até 100%. Sabe-se que aparelhos portáteis não possuem a mesma confiabilidade e precisão que equipamentos de bancada de laboratório. Porém, imagina-se que essa variabilidade, além da esperada, pode ser atribuída à utilização do equipamento

em uma unidade de perfuração marítima, que não possui estabilidade em alto mar para seu bom funcionamento. Desta forma, foi sugerido o abandono deste método e nesta caracterização, para avaliar a presença de óleo optou-se por utilizar a metodologia MA-015-L2, a fim de obter resultados mais confiáveis.

Após a apresentação dos resultados das análises físico-químicas, químicas e toxicológicas do efluente das bateladas B1 e B2 tratados pela unidade de tratamento móvel, conforme parâmetros acima especificados, a CGPEG/IBAMA solicitou a apresentação de um novo projeto de monitoramento com adequações, tendo em vista a necessidade do sistema ainda ser avaliado perante outras situações operacionais.

Levando-se em consideração as características do corpo receptor que se pretende adotar durante a operação contínua da unidade de tratamento móvel a bordo de plataformas de perfuração (ambiente oceânico de mar aberto) e que no Brasil não existem leis que regulamentem o descarte de fluidos de perfuração e cascalhos ao mar, o novo projeto proposto considerou a classificação Águas Salinas Classe 1 e foi elaborado de acordo com os limites de descarte de efluentes estabelecidos nas Resoluções CONAMA n° 357/05 e n° 430/11.

Dessa forma, posteriormente, foi tratado um total de 1.050 m³ (6.604,31 bbl) de três novas bateladas (B3 – 60 m³, B4 - 120 m³ e B5 - 870 m³) de atividades de perfuração de desenvolvimento distintas. Estes volumes de fluido das bateladas 3, 4 e 5 foram recebidos num intervalo de três meses.

A maior parte deste volume total tratado correspondeu à água de lavagem resultante do sistema de drenagem do convés de perfuração (efluente tipo 2), total de 800 m³, proveniente da batelada B5. O restante, 250 m³, correspondeu a uma interface de deslocamento composta por fluido de base não aquosa e complementares (efluente tipo 1) provenientes das amostras B3, B4 e B5, sendo 70m³ desta última.

Reitera-se que as análises químicas realizadas nas últimas três bateladas (B3, B4 e B5) referem-se aos parâmetros determinados pelas Resoluções CONAMA n° 357/05 e 430/11.

Ressalta-se ainda, que todos os efluentes tratados pela unidade em caráter de teste não foram descartados ao mar.

A Tabela 4.2.4 apresenta de forma resumida o volume total de efluente tratado por batelada considerada e o número de tratamentos necessários em cada tanque da unidade de tratamento móvel (considerando-se a capacidade de 4m³ de cada tanque).

Tabela 4.2.4. Descritivo do volume de efluente tratado por batelada e número de tratamentos necessários nos tanques de tratamento da unidade de tratamento móvel.

| Volume de efluente contaminado recebido (m3) | | | | |
|---|------|----|-----|-----|
| B1 | B2 | B3 | B4 | B5 |
| 17,5 | 10,7 | 60 | 120 | 870 |
| Quantidade de tratamentos efetuados nos tanques da unidade (bateladas de 4m3) | | | | |
| B1 | B1 | B1 | B1 | B1 |
| 4 | 3 | 15 | 30 | 218 |
| Dias de tratamento necessários | | | | |
| B1 | B1 | B1 | B1 | B1 |
| 1 | 1 | 3 | 6 | 40 |

5 Resultados e Discussão

A caracterização dos efluentes tratados após a passagem pela unidade móvel e eficácia do tratamento são discutidas neste capítulo a partir dos resultados dos parâmetros analisados nas cinco bateladas de efluentes tratados testados. A fim de subsidiar a análise, os valores de referência foram em função dos limites máximos estipulados pelas Resoluções CONAMA n° 357/05 e 430/11 para Águas Salinas Classe 1, quando pertinente. Quando aplicável também foram considerados os valores internacionais de critérios e guias de qualidade da água marinha para a proteção da vida aquática.

5.1. Resultados dos ensaios

5.1.1. Bateladas B1 e B2

○ Parâmetros Físico-Químicos e ensaios de Retorta e *Static Sheen Test*

Os resultados de densidade, salinidade, pH, retorta e *Static Sheen Test* obtidos a partir das análises realizadas nas amostras B1 e B2 são apresentados na Tabela 5.1.1.5.

Tabela 5.1.1.5. Resultados de densidade, salinidade, pH, Retorta e *Static Sheen Test* obtidos a partir das amostras B1 e B2.

| Amostra | Densidade (gcm ⁻³) | Salinidade | pH | Retorta % (vol) | <i>Static Sheen Test</i> |
|---------|--------------------------------|------------|------|-----------------|--------------------------|
| B1 | 1,034 | 27.000 | 6,22 | Óleo: 0,0 | Negativo |
| | | | | Água: 94,0 | |
| | | | | Sólidos: 6,0 | |
| B2 | 1,028 | 22.000 | 6,50 | Óleo: 0,0 | Negativo |
| | | | | Água: 95,0 | |
| | | | | Sólidos: 5,0 | |

De acordo com a Resolução CONAMA n° 430/11, quando não existe meta obrigatória para um parâmetro, o padrão de qualidade a ser obedecido para o

lançamento de efluente no corpo receptor, deve-se levar em consideração o enquadramento do corpo receptor segundo Resolução CONAMA n° 357/05.

Desse modo, como para o parâmetro salinidade não há definição de limite na Resolução CONAMA n° 430/11, os valores de salinidade obtidos a partir das amostras B1 e B2, foram comparadas ao definido para águas salinas segundo a Resolução CONAMA n° 357/05: águas com salinidade igual ou superior a 30%.

Em regiões oceânicas, a salinidade da água é em média $35 \text{ Cl}^- \text{ mgL}^{-1}$. A fonte de sais do mar é a erosão e a dissolução de rochas dos continentes e os sais oriundos do magma que se acumularam nos oceanos primitivos (PEREIRA & SOARES, 2002). A salinidade apresenta pequenas variações, sendo considerado um parâmetro conservativo cujas flutuações são decorrentes das diferentes massas d'água. A salinidade das amostras analisadas foram inferiores a 27, estando abaixo do definido para águas salinas (30). No entanto, devido ao grande potencial diluidor do oceano receptor, pode-se inferir que o efluente tratado de fluidos de perfuração de base não aquosa não irá acarretar impactos (tanto físico-químicos quanto biológicos) fora da zona de descarte dos mesmos. Aplica-se o supraexposto também à densidade, cujos resultados também estiveram dentro do esperado ($1,034 \text{ gcm}^{-3}$ e $1,028 \text{ gcm}^{-3}$) para a densidade superficial no ambiente oceânico (KENNISH, 2001).

No que diz respeito aos valores de pH, em águas marinhas superficiais, em geral, o valor médio de pH é 8,2, segundo Pilson (1998), com oscilações devido ao tamponamento provocado pelo sistema $\text{CO}_2/\text{água}$. BRAGA & NIENCHESKI (2006) citam que alterações podem ocorrer em função de fenômenos como a oxidação de matéria orgânica, produção primária, incorporação de CO_2 atmosférico pelo sistema marinho, dentre outros fatores.

Os resultados medidos nos efluentes das amostras B1 e B2 atendem ao estabelecido pela Resolução CONAMA n° 430/11, a qual recomenda pH entre 5 e 9 para o lançamento direto em águas salinas.

Além disso, ambas as amostras (B1 e B2) apresentaram 0% de teor de óleo aderido aos sólidos tratados no teste de Retorta e resultados negativos para contaminação por óleo livre no ensaio de *Static Sheen Test*, o que segundo os

padrões da EPA 40 (USEPA, 2011), permite o descarte de fluidos de perfuração do efluente ao mar.

○ **Parâmetros Orgânicos**

De modo a verificar se as amostras tratadas pela unidade de tratamento móvel apresentavam contaminação por óleos e graxas, o teor deste parâmetro foi medido em laboratório.

Os métodos comumente utilizados para determinação do teor de óleo e graxa são: gravimétrico, clorofórmio e Horiba (CURBELO, 2002). Para as análises do presente estudo, a metodologia utilizada foi partição gravimétrica acreditada pelo INMETRO, cujo protocolo segue recomendações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SM)* (APHA, AWWA, AEF, 2005).

Nas duas bateladas testadas, não foi possível a detecção de valores para este parâmetro, conforme pode ser verificado na Tabela 5.1.1.6, abaixo.

Tabela 5.1.1.6. Resultados ensaios de TOG obtidos a partir dos efluentes B1 e B2.

| Amostra | Resultados (mgL ⁻¹) | Limite de quantificação (mgL ⁻¹) | Limite de detecção (mgL ⁻¹) |
|---------|---------------------------------|--|---|
| B1 | N.D.* | 3 | 2 |
| B2 | N.D.* | 3 | 2 |

*N.D. – Não detectado

Com relação ao BTEX, na amostra B2 (e brandamente na B1, ou seja, em menor magnitude) valores encontrados para Xilenos e Etilbenzeno foram superiores ao estabelecido pela CONAMA n° 430/11, conforme apresentado na Tabela 5.1.1.7.

As metodologias utilizadas para detecção dos compostos benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos (*o*-xileno, *m*-xileno e *p*-xileno) foram EPA 8260 (C):2006 / EPA 5021 (A):2003 (*US Environmental Protection Agency – USEPA, 2006; 2003*).

Tabela 5.1.1.7. Resultados dos ensaios de BTEX obtidos a partir dos efluentes B1 e B2.

| Parâmetro | Limites CONAMA n° 357/05 e 430/11 | Amostra: B1 | | | Amostra: B2 | | |
|-------------|-----------------------------------|------------------------------------|---|--|------------------------------------|---|--|
| | | Resultados (μgL^{-1}) | Limite de quantificação (μgL^{-1}) | Limite de detecção (μgL^{-1}) | Resultados (μgL^{-1}) | Limite de quantificação (μgL^{-1}) | Limite de detecção (μgL^{-1}) |
| Benzeno | $1,2 \text{ mgL}^{-1}$ | N.D.* | 1,0 | 0,1 | N.D.* | 1,0 | 0,1 |
| Tolueno | $1,2 \text{ mgL}^{-1}$ | <1,0 | 1,0 | 0,1 | <0,1 | 1,0 | 0,1 |
| Etilbenzeno | $0,84 \text{ mgL}^{-1}$ | 2,4 | 1,0 | 0,1 | 76,6 | 1,0 | 0,1 |
| M,p-Xilenos | $1,6 \text{ mgL}^{-1}$ | 3,9 | 1,0 | 0,1 | 55,7 | 1,0 | 0,1 |
| o-Xileno | | 1,8 | 1,0 | 0,1 | 14,0 | 1,0 | 0,1 |

*N.D. – Não detectado

Na amostra B2, o Etilbenzeno ficou abaixo do limite estabelecido internacionalmente pela *Canadian Council of Ministers of the Environment* (CCME, 1999), de $25 \mu\text{gL}^{-1}$. Já na amostra B1, o valor encontrado no efluente atende ao limite internacional referido.

Para os Xilenos, segundo o *New York State Criteria* (NYSDEC, 1998), os níveis seguros cronicamente para a biota aquática seriam de $19 \mu\text{gL}^{-1}$, e agudamente, de $170 \mu\text{gL}^{-1}$. Com isso, a amostra B1, atende aos padrões internacionais e a amostra B2 não.

Segundo Neto *et al.* entre os principais compostos danosos ao meio ambiente o BTEX destaca-se devido a sua considerável solubilidade em água (especialmente o benzeno).

Com relação aos fenóis, é verificado que as concentrações nas amostras B1 e B2 foram superiores ao Limite de Detecção (LD) mas inferior ao limite preconizado pela CONAMA ($0,5 \text{ mgL}^{-1}$ ou $500 \mu\text{gL}^{-1}$). No entanto, o único fenol isolado que possui regulação internacional para águas marinhas é o 2,4-Dimetilfenol ($110 \mu\text{gL}^{-1}$ - NHDES, 1996), estando este, após o tratamento, ausente, conforme a Tabela 5.1.1.8.

Reitera-se, que os valores do Limite de Quantificação (LQ) para as análises de fenóis não foram disponibilizados pelo laboratório que as realizou.

Tabela 5.1.1.8. Resultados dos teores de fenóis obtidos a partir dos efluentes B1 e B2.

| Parâmetro | Limites CONAMA n°357/05 e 430/11 | Amostra: B1 | | Amostra: B2 | |
|-----------------------------------|--|---------------------------------------|---|---------------------------------------|---|
| | | Resultados (μgL^{-1}) | Limite de deteccção (μgL^{-1}) | Resultados (μgL^{-1}) | Limite de deteccção (μgL^{-1}) |
| Fenol | 0,5 mgL^{-1} | 40,30 | 2,50 | 83,90 | 5,00 |
| 2-Metilfenol | - | 0,88 | 0,10 | 0,25 | 0,10 |
| 3-Metilfenol | - | 1,55 | 0,10 | 0,78 | 0,10 |
| 4-Metilfenol | - | 3,72 | 0,10 | 0,65 | 0,10 |
| 2-Clorofenol | - | N.D.* | 0,10 | N.D.* | 0,10 |
| 2.4-Dimetilfenol | - | N.D.* | 0,10 | N.D.* | 0,10 |
| 3.5-Dimetilfenol / 4-Etilfenol | - | N.D.* | 0,10 | 0,17 | 0,10 |
| 3.4-Dimetilfenol | - | N.D.* | 0,10 | N.D.* | 0,10 |
| 4-Cloro-2-Metilfenol | - | N.D.* | 0,10 | N.D.* | 0,10 |
| 4-Cloro-3-Metilfenol | - | N.D.* | 0,10 | N.D.* | 0,10 |
| 2.4-Diclorofenol | - | N.D.* | 0,10 | N.D.* | 0,10 |
| 2.4.6-Triclorofenol | - | N.D.* | 0,10 | N.D.* | 0,10 |
| 2-Fenilfenol | - | N.D.* | 0,10 | N.D.* | 0,10 |
| 2,3,4,6-Tetraclorofenol | - | N.D.* | 0,10 | N.D.* | 0,10 |
| 2-Benzilfenol | - | N.D.* | 0,10 | N.D.* | 0,10 |
| Pentaclorofenol | - | N.D.* | 0,10 | N.D.* | 0,10 |

*N.D. – Não detectado

Os fenóis são compostos químicos tóxicos aos organismos aquáticos, mesmo quando presentes em níveis bastante baixos. Esses compostos são polares e muito solúveis em água, sendo definidos como hidroxiderivados do benzeno. Os compostos naturais estão relacionados à lignina dos vegetais superiores (HERNES *et al.*, 2007). Destaca-se que fenóis naturais em água são muito baixos, pois não são produzidos por algas e microalgas marinhas. Sua presença em corpos d'água é muito baixa, se deve principalmente aos despejos de origem industrial. Os fenóis podem originar-se em composições desinfetantes, em resinas fenólicas, além de efluentes sanitários. Com relação à indústria petroquímica, a presença deste poluente, geralmente, está relacionada ao próprio petróleo (óleo) (SINGH *et al.*, 2013).

Comumente a presença de fenóis na área do entorno de áreas marítimas está associada a efluentes sanitários e água de lavagem ou a presença de óleo na água oriundo do tráfego de embarcações. Concentrações elevadas de fenóis são

esperadas em áreas mais próximas à costa, não sendo comum em regiões oceânicas.

Fenóis não são constituintes rotineiros da composição de fluidos de perfuração de base sintética. Com isso, a presença em fluidos de perfuração está associada à contaminação dos mesmos e/ou ao contato dos fluidos com formações oleosas. Os teores de fenóis observados nas amostras B1 e B2 foram similares e apresentaram concentrações inferiores ao Limite de Quantificação (LQ). Nas águas naturais, os padrões para os compostos fenólicos são bastante restritivos, tanto na legislação federal quanto na internacional, fato este que reforça a importância de ausência de fenóis no efluente tratado de fluido de perfuração.

As Tabelas 5.1.1.9 e 5.1.1.10 apresentam os resultados dos ensaios de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) e totais (HTP) obtidos a partir das amostras B1 e B2, através das metodologias EPA 8270 (D):2007 / EPA 3510 (C):1996 (*US Environmental Protection Agency – USEPA, 2007; 1996*) e EPA 8260 (C):2006, respectivamente. Cabe mencionar que não existem padrões para descarte para HPA totais ou mesmo para qualquer substância do grupo HPA.

Tabela 5.1.1.9. Resultados dos ensaios de HPAs obtidos a partir dos efluentes B1 e B2.

| Parâmetro | Amostra: B1 | | | Amostra: B2 | | |
|------------------------|------------------------------------|---|--|------------------------------------|---|--|
| | Resultados (μgL^{-1}) | Limite de quantificação (μgL^{-1}) | Limite de detecção (μgL^{-1}) | Resultados (μgL^{-1}) | Limite de quantificação (μgL^{-1}) | Limite de detecção (μgL^{-1}) |
| Naftaleno | 0,24 (dilução de 5 vezes) | 0,15 | 0,01 | 0,07 | 0,03 | 0,01 |
| Acenaftileno | N.D.* | 0,03 | 0,01 | N.D.* | 0,03 | 0,01 |
| Acenafteno | N.D.* | 0,03 | 0,01 | 0,12 | 0,03 | 0,01 |
| Fluoreno | N.D.* | 0,03 | 0,01 | N.D.* | 0,03 | 0,01 |
| Fenantreno | <0,03 | 0,03 | 0,01 | <0,03 | 0,03 | 0,01 |
| Antraceno | N.D.* | 0,03 | 0,01 | N.D.* | 0,03 | 0,01 |
| Fluoranteno | N.D.* | 0,03 | 0,01 | 0,04 | 0,03 | 0,01 |
| Pireno | N.D.* | 0,03 | 0,01 | <0,03 | 0,03 | 0,01 |
| Benzo(a)antraceno | N.D.* | 0,03 | 0,01 | <0,03 | 0,03 | 0,01 |
| Criseno | 0,04 | 0,03 | 0,01 | 0,03 | 0,03 | 0,01 |
| Benzo(b)fluoranteno | N.D.* | 0,03 | 0,01 | N.D.* | 0,03 | 0,01 |
| Benzo(k)fluoranteno | N.D.* | 0,03 | 0,01 | N.D.* | 0,03 | 0,01 |
| Benzo(a)pireno | N.D.* | 0,03 | 0,01 | N.D.* | 0,03 | 0,01 |
| Indeno(123-cd)pireno | N.D.* | 0,03 | 0,01 | N.D.* | 0,03 | 0,01 |
| Dibenzo(a, h)antraceno | N.D.* | 0,03 | 0,01 | N.D.* | 0,03 | 0,01 |

| Parâmetro | Amostra: B1 | | | Amostra: B2 | | |
|--------------------|------------------------------------|---|--|------------------------------------|---|--|
| | Resultados (μgL^{-1}) | Limite de quantificação (μgL^{-1}) | Limite de detecção (μgL^{-1}) | Resultados (μgL^{-1}) | Limite de quantificação (μgL^{-1}) | Limite de detecção (μgL^{-1}) |
| Benzo(ghi)perileno | N.D.* | 0,03 | 0,01 | N.D.* | 0,03 | 0,01 |

*N.D. – Não detectado

Tabela 5.1.1.10. Resultados dos ensaios de HTP obtidos a partir dos efluentes B1 e B2.

| Metodologia: EPA 8260 / EPH / VPH / Atlantic RBCA (Risk based Corrective Action) | | | | |
|--|------------------------------------|--|------------------------------------|--|
| Parâmetro | Amostra: B1 | | Amostra: B2 | |
| | Resultados (μgL^{-1}) | Limite de detecção (μgL^{-1}) | Resultados (μgL^{-1}) | Limite de detecção (μgL^{-1}) |
| Aromáticos > C08-C10 | N.D.* | 100 | N.D.* | 100 |
| Aromáticos > C10-C12 | 2562 | 100 | N.D.* | 100 |
| Aromáticos > C12-C16 | 1483 | 100 | 466 | 100 |
| Aromáticos > C16-C21 | N.D.* | 100 | N.D.* | 100 |
| Aromáticos > C21-C32 | N.D.* | 100 | N.D.* | 100 |
| Alifáticos > C6 –C8 | N.D.* | 100 | N.D.* | 100 |
| Alifáticos > C08-C10 | N.D.* | 100 | N.D.* | 100 |
| Alifáticos > C10-C12 | N.D.* | 100 | N.D.* | 100 |
| Alifáticos > C12-C16 | N.D.* | 100 | 417 | 100 |
| Alifáticos > C16-C21 | N.D.* | 100 | 308 | 100 |
| Alifáticos > C21-C32 | N.D.* | 100 | N.D.* | 100 |

*N.D. – Não detectado

Os resultados encontrados para os 16 HPA prioritários da EPA, apresentados na Tabela 5.1.1.9 apresentaram valores acima do LQ para naftaleno e criseno na amostra B1 e naftaleno, acenafteno e fluoranteno na amostra B2. Já para os hidrocarbonetos totais do petróleo (HTP) podem-se observar valores expressivos para as faixas C10-C12 e C12-C16. Os demais parâmetros não foram detectados.

Com relação à diferença entre os resultados obtidos para as análises de HTP e HPA, é importante esclarecer primeiramente que os métodos utilizados para cada análise apresentam particularidades analíticas distintas.

A análise de HTP foi realizada pelo método EPA 8260/ EPH/ VPH/ Atlantic RBCA (*Risk-Based Corrective Action*), por cromatografia gasosa associada a detecção de ionização de chama (GC/FID). Este método tem como

objetivo principal a quantificação dos hidrocarbonetos presentes na amostra; a concentração de HTP é obtida pela quantificação do teor de hidrocarbonetos totais (aromáticos e alifáticos) por faixa de massa e o valor final é obtido pela soma das áreas dos picos em cada faixa encontrada.

Por se tratar de um método quantitativo e não qualitativo, quando o tempo de retenção dos picos encontrados na amostra coincide com os padrões de referência utilizados, não é possível determinar quais compostos estão efetivamente presentes na amostra. Comparando os cromatogramas dos padrões (Figura 5.1.1.11 e 5.1.1.12) e das amostras analisadas (Figura 5.1.1.13 e 5.1.1.14), observa-se que os tempos de retenção não foram iguais. Desta forma, os valores reportados ($2.562 \mu\text{gL}^{-1}$ para faixa C10-C12 e $1.483 \mu\text{gL}^{-1}$ para faixa C12-C16) referem-se, respectivamente, à interferência entre os picos de acenaftileno e acenafteno (ambos na faixa > C10-C12) e fluoreno e fenantreno (ambos na faixa > C12-C16).

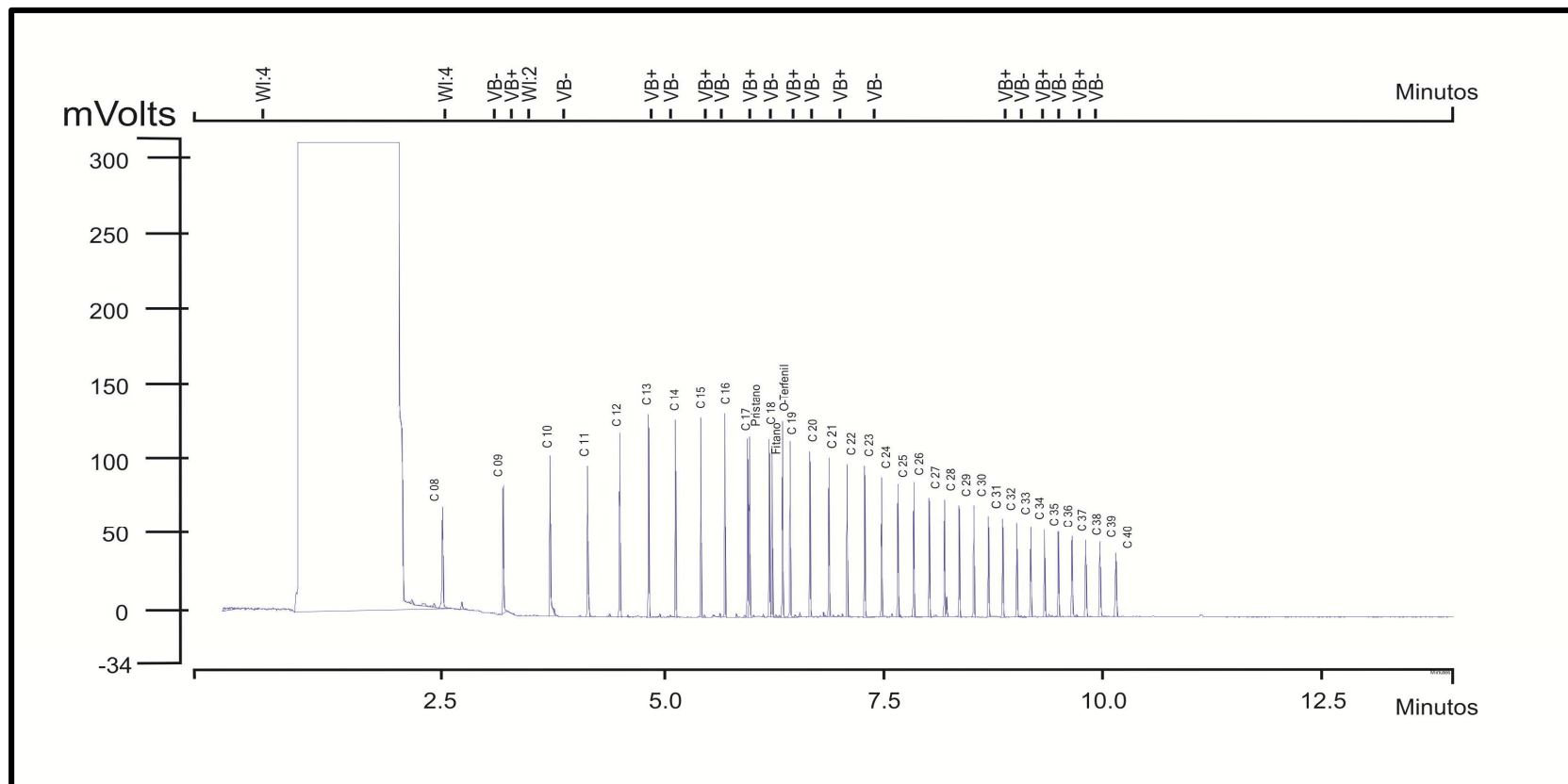


Figura 5.1.1.11. Cromatogramas padrão das análises do Teor de Hidrocarbonetos Totais Alifáticos.

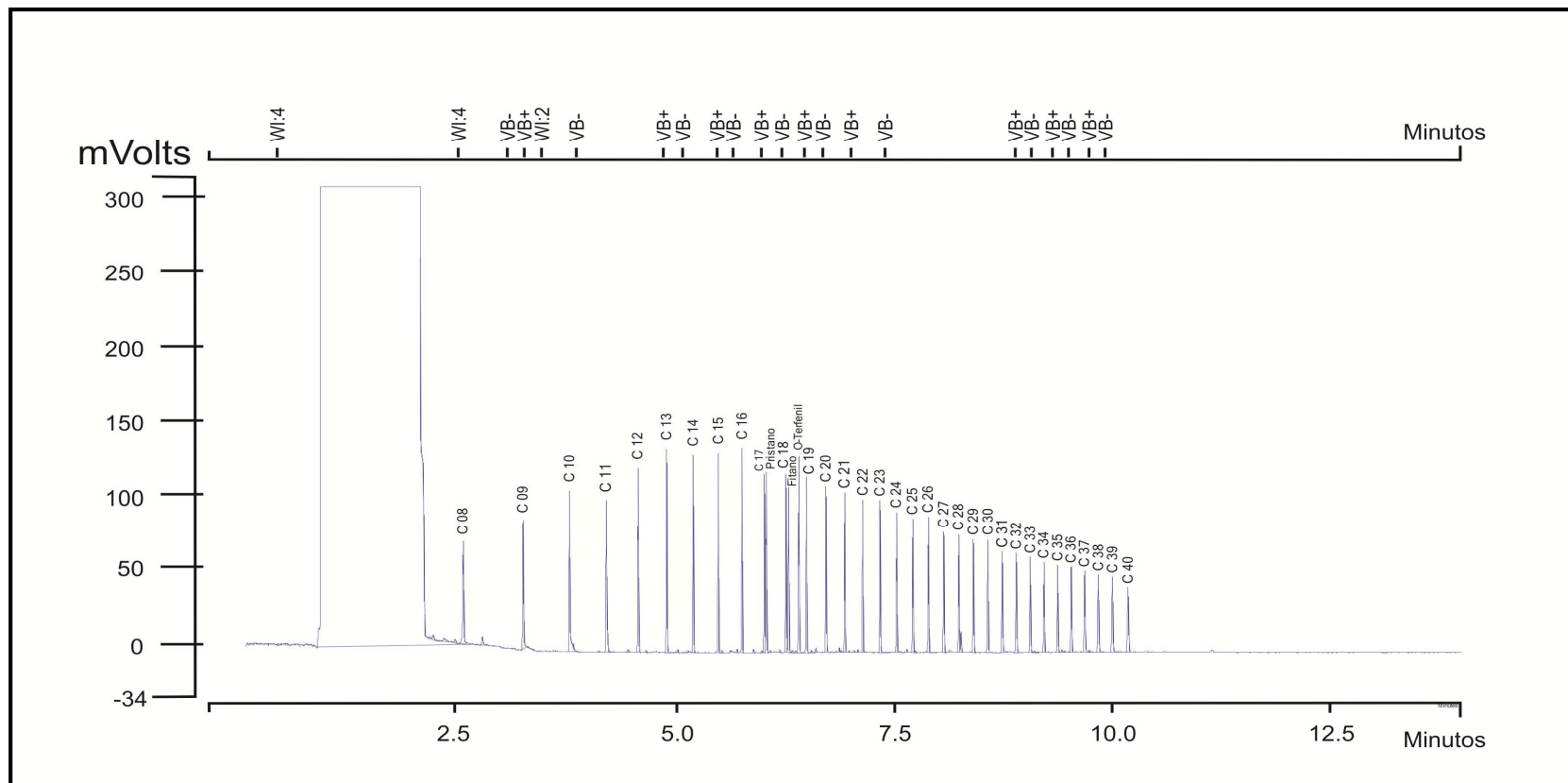


Figura 5.1.1.12. Cromatogramas padrão das análises do Teor de Hidrocarbonetos Totais Aromáticos.

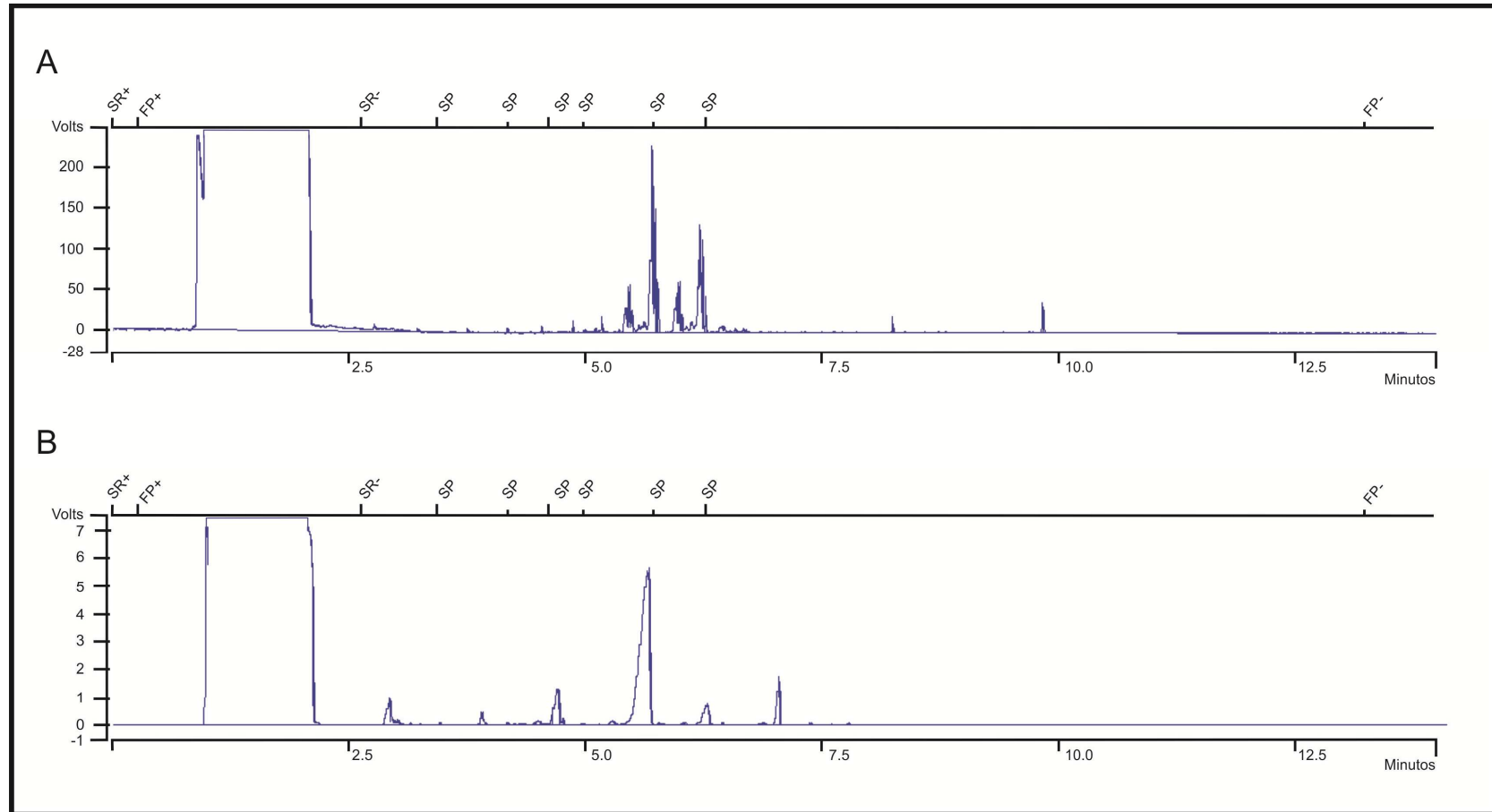


Figura 5.1.1.13. Cromatogramas das análises de HTP obtidos a partir do efluente B1. (A) Teor de Hidrocarbonetos Totais Alifáticos; (B) Teor de Hidrocarbonetos Totais Aromáticos.

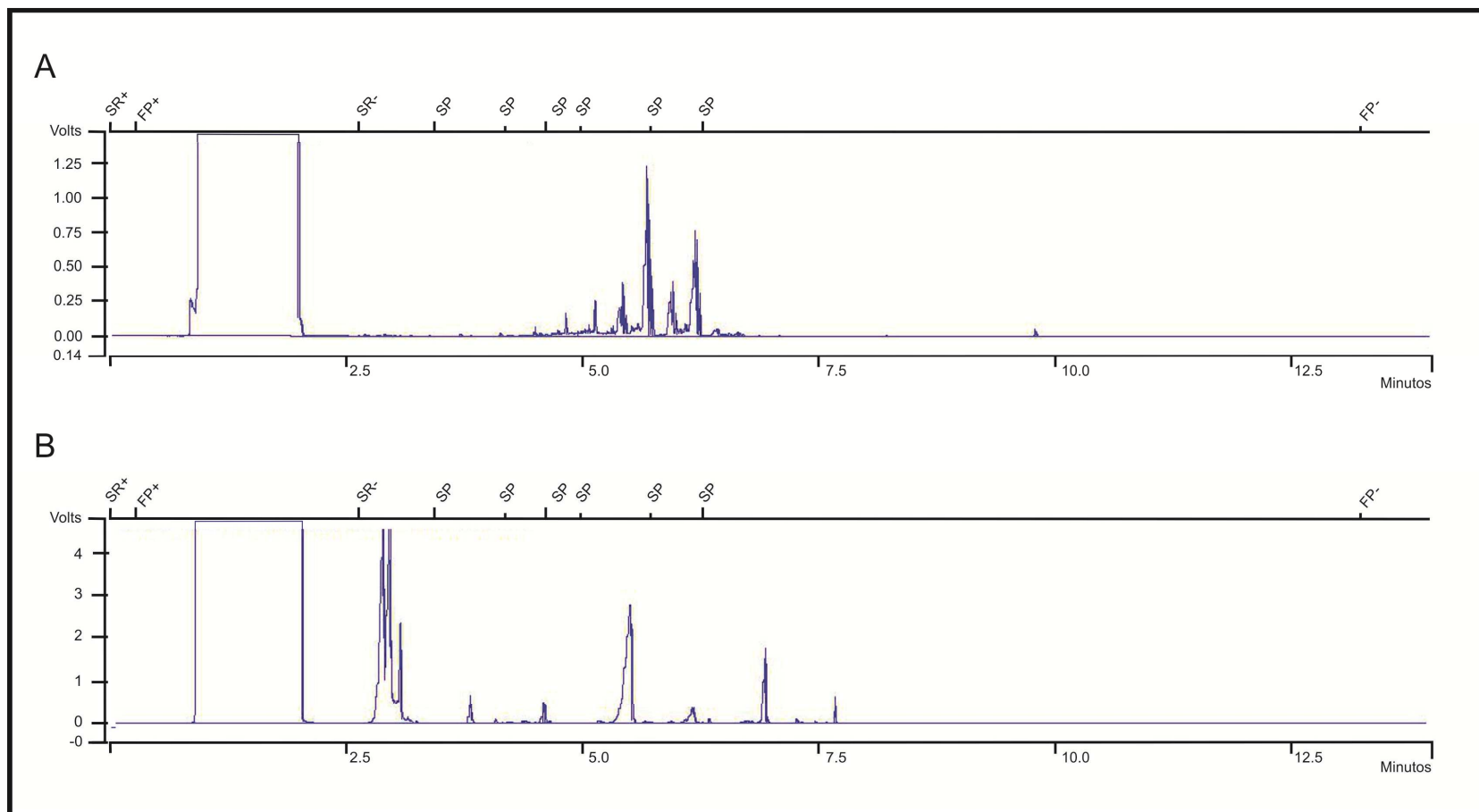


Figura 5.1.1.14. Cromatogramas das análises de HTP obtidos a partir do efluente B2. (A) Teor de Hidrocarbonetos Totais Alifáticos; (B) Teor de Hidrocarbonetos Totais Aromáticos.

Já a análise de HPA foi realizada pelo método EPA 8270 (D):2007 / EPA 3510 (C):1996, por CG/MS (cromatografia de gasosa associada a espectrometria de massas), que além da quantificação dos compostos presentes, realiza o isolamento de compostos orgânicos específicos, no caso os hidrocarbonetos poliaromáticos, de forma quali-quantitativa.

Na análise de HTP as interferências encontradas não são identificadas, pois o detector do método empregado (FID – *Flame Ionization Detector*) é bem menos seletivo do que aquele utilizado na análise de HPA (detector de massas). A diferença na seletividade dos detectores está na forma de caracterização dos picos encontrados. Enquanto com o FID não é possível afirmar quais compostos são representados pelos picos encontrados, já que a única informação é o tempo de retenção, com o detector de massas, além do tempo de retenção, a massa do composto é fornecida, o que permite a identificação da molécula. A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) detecta todos os hidrocarbonetos poliaromáticos e é capaz de diferenciá-los de outros compostos apolares, o que não é possível a partir da cromatografia gasosa com detector FID.

O fato de os resultados obtidos na análise de HPA terem sido em sua maioria não detectáveis significa que a análise de HTP identificou outros compostos (que não hidrocarbonetos poliaromáticos) já que o detector utilizado na análise de HPA, que é mais seletivo e permite identificação de moléculas, não identificou a presença representativa desses compostos, apenas em concentrações muito baixas. Caso houvesse uma correlação direta entre os valores de HTPs encontrados para as faixas identificadas, o tempo de retenção obtido na análise de HPAs teria que evidenciar a presença quali-quantitativa destes compostos, o que não foi o caso.

Desta forma, pode-se afirmar que os valores de HTPs detectados pelo método para a faixa C12-C16 referem-se a outros compostos apolares que não são hidrocarbonetos poliaromáticos. O mesmo se aplica para os alifáticos.

Ao se comparar os resultados encontrados com os limites considerados adequados para descarte de HPAs em águas marinhas, segundo o NOAA (2004) e ADEC (1998), é possível verificar que todos os compostos cujos resultados

apresentaram valores acima do LQ (naftaleno, criseneno, acenafteno e fluoranteno), atendem às concentrações máximas estabelecidas.

No que diz respeito aos índices internacionais de qualidade de água marinha para os níveis de HTPs, não foram encontrados níveis de descarte para o efluente bruto na literatura pesquisada. Foram verificados apenas níveis restritivos para a fração aquosa após a filtração, correspondendo ao óleo emulsionado, coloidal ou sem a presença de surfactantes (ADEC, 1998) e águas pluviais, segundo o *Environmental Guidelines for Water Discharges from Petroleum Industry sites in New Zealand* (1998). Cabe destacar, que a medição de HTPs é utilizada primordialmente como medida complementar à análise de Óleos e Graxas. A utilização dos demais parâmetros, conhecidamente mais tóxicos, como HPAs, BTEX e Óleos e Graxas se mostra eficiente na detecção de contaminantes.

○ Parâmetros Inorgânicos

Os resultados das análises de metais obtidos nas amostras B1 e B2, cuja preservação seguiu a Referência “Capítulo 3 do SW-846 da US EPA – Revisão 4 de 2007” (HNO_3 até $\text{pH} < 2$) e os métodos analíticos internos do laboratório, acreditados pelo INMETRO, cujo protocolo segue recomendações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SM) (APHA, AWWA, AEF, 2005) são apresentados na Tabela 5.1.1.11 a seguir.

Tabela 5.1.1.11. Resultados dos ensaios de metais obtidos a partir dos efluentes B1 e B2.

| Parâmetro | Limites CONAMA n° 357/05 e 430/11 | Amostra: B1 | | | Amostra: B2 | | |
|---|-----------------------------------|----------------------------------|---|--|----------------------------------|---|--|
| | | Resultados (mgL^{-1}) | Limite de quantificação (mgL^{-1}) | Limite de detecção (mgL^{-1}) | Resultados (mgL^{-1}) | Limite de quantificação (mgL^{-1}) | Limite de detecção (mgL^{-1}) |
| Alumínio Total | - | 1,03 | 0,02 | 0,01 | 0,87 | 0,02 | 0,01 |
| Arsênio Total | $0,5 \text{ mgL}^{-1}$ | N.D.* | 0,01 | 0,007 | 0,041 | 0,01 | 0,007 |
| Antimônio Total | - | 0,058 | 0,004 | 0,002 | 0,066 | 0,004 | 0,002 |
| Bário total | $5,0 \text{ mgL}^{-1}$ | 0,18 | 0,04 | 0,02 | 0,18 | 0,04 | 0,02 |
| Boro Total (não aplicável para descarte em águas) | $5,0 \text{ mgL}^{-1}$ | 1,48 | 0,04 | 0,02 | 1,92 | 0,04 | 0,02 |

| Parâmetro | Limites CONAMA n° 357/05 e 430/11 | Amostra: B1 | | | Amostra: B2 | | |
|---------------------|---|------------------------------------|--|---|------------------------------------|--|---|
| | | Resultados (mgL ⁻¹) | Limite de quantificação (mgL ⁻¹) | Limite de detecção (mgL ⁻¹) | Resultados (mgL ⁻¹) | Limite de quantificação (mgL ⁻¹) | Limite de detecção (mgL ⁻¹) |
| salinas | | | | | | | |
| Cádmio Total | 0,2 mgL ⁻¹ | N.D.* | 0,002 | 0,001 | 0,005 | 0,002 | 0,001 |
| Chumbo Total | 0,5 mgL ⁻¹ | 0,081 | 0,006 | 0,004 | 0,097 | 0,006 | 0,004 |
| Cobalto Total | - | 0,024 | 0,002 | 0,001 | 0,009 | 0,002 | 0,001 |
| Cobre Total | 1,0 mgL ⁻¹ | 0,401 | 0,002 | 0,001 | 1,402 | 0,002 | 0,001 |
| Cromo Total | 0,5 mgL ⁻¹ | 0,037 | 0,003 | 0,001 | 0,057 | 0,003 | 0,001 |
| Ferro Total | 15 mgL ⁻¹ | 0,84 | 0,03 | 0,02 | 3,27 | 0,03 | 0,02 |
| Manganês Total | - | 0,522 | 0,005 | 0,003 | 0,167 | 0,005 | 0,003 |
| Molibdênio Total | - | 0,06 | 0,02 | 0,01 | 0,11 | 0,02 | 0,01 |
| Mercúrio Total | 0,01 mgL ⁻¹ | 0,0006 | 0,0005 | 0,0002 | 0,08 | 0,0005 | 0,0002 |
| Níquel total | 2,0 mgL ⁻¹ | 0,255 | 0,006 | 0,004 | 0,301 | 0,006 | 0,004 |
| Prata Total | - | 0,016 | 0,002 | 0,001 | N.D.* | 0,002 | 0,001 |
| Selênio Total | 0,30 mgL ⁻¹ | 0,223 | 0,01 | 0,007 | 0,015 | 0,01 | 0,007 |
| Vanádio Total | - | N.D.* | 0,02 | 0,01 | N.D.* | 0,02 | 0,01 |
| Zinco Total | 5,0 mgL ⁻¹ | 0,150 | 0,008 | 0,004 | 0,155 | 0,008 | 0,004 |

*N.D. – Não detectado

A Tabela 5.1.1.11 lista os metais analisados nas amostras B1 e B2. Destaca-se que os limites de quantificação e detecção do método (valor mínimo que permite detectar a concentração do metal, porém com maior imprecisão na quantificação dessa concentração) foram inferiores ao limite máximo de concentração estabelecido pela Resolução CONAMA n° 430/11 para todos os padrões de lançamento de efluentes.

Os resultados das análises de metais realizadas nas amostras B1 e B2 apresentaram em sua maioria traços dos compostos avaliados, não sendo superiores aos limites estabelecidos pela CONAMA n° 430/11. Com exceção aos resultados dos metais cobre e mercúrio do efluente proveniente da batelada B2 (fluido de base não aquosa contaminado com água resultante do sistema de drenagem do convés de perfuração), cuja remoção pelo sistema não foi eficiente.

É destacado que metais pesados podem estar presentes em fluidos de perfuração por duas maneiras: muitos metais ocorrem naturalmente na maioria das

formações e através da incorporação nos fluidos de perfuração ao longo da perfuração de sólidos e fluidos da formação (REIS, 1996 & BLEIER *et al.*, 1992). Além disso, outros metais são adicionados ao fluido como aditivos (produtos químicos) utilizados para manutenção das propriedades do fluido.

Os metais mais comumente encontrados nos fluidos são o bário, oriundo da barita, aditivo adensante comumente utilizado em formulações, e cromo, dos defloculantes cromo-lignosulfunados (REIS, 1996). Segundo Trefry (2003) apesar da característica essencialmente não tóxica da barita, em sua composição são encontradas impurezas, como cádmio e mercúrio.

Devido à grande preocupação ao possível efeito negativo ao ambiente marinho em razão do descarte de metais pesados pela indústria petrolífera, a EPA propôs limites de concentração dos produtos cádmio e mercúrio, com base no pressuposto de que a principal fonte destes metais é este, componente da maioria dos fluidos de perfuração (CANDLER *et al.*, 1992).

Segundo apontado na literatura, a barita é um produto que não alcança grande fluidez, e também não é absorvido por plantas ou entra na cadeia alimentar (REIS, 1996). Trefry (2003) afirma em seu estudo que a exposição de organismos e sedimentos marinhos a fluidos compostos por barita, não mostraram absorção significativa.

Comparando-se os resultados encontrados nas amostras B1 e B2 com os principais guias de qualidade internacionais, entre eles *Delaware Acute Criterion* (DDNREC, 1993), observa-se que a concentração de Hg encontrada para a amostra B2 também ultrapassa o limite de descarte de $0,0021 \mu\text{gL}^{-1}$ proposto.

Com relação ao Cobre (Cu), este metal tem uma grande afinidade pelo enxofre (isto é, é calcófilo) e, assim, forma uma grande quantidade de minerais sulfetados, sozinho ou em combinação com outros metais. A afinidade do Cu por compostos orgânicos é amplamente documentada e pode ser responsabilizada também pela presença de Cu na amostra B2 (ROBINSON, 1981; BGS, 1991). Contudo, a razão provável da presença de Cu no efluente tratado da amostra B2, se deve, provavelmente, à grande quantidade do mesmo nas formações perfuradas. Entretanto, as concentrações de Cu podem ser consideradas dentro do esperado,

visto que ultrapassaram brandamente o limite preconizado pela Resolução CONAMA n° 430/11.

No que diz respeito à normas internacionais de descarte, para o Cu, na versão mais restritiva, a *Guideline Australia* (ANZECC, 1998), estabelece um limite de $0,005 \mu\text{gL}^{-1}$, valor este inferior ao limite brasileiro e ao verificado na amostra B2.

O valor de $0,4 \text{ mgL}^{-1}$ de Cobre acima do limite preconizado pode ter sido influência da presença de teor mais elevado do Cu em alguma seção perfurada em função das formações rochosas, fazendo com que a retirada deste metal pelo sistema de tratamento proposto não tenha tido 100% de eficiência.

Outra fonte de metais é óleo cru, o qual naturalmente contém concentrações variadas de diversos metais (alumínio, boro, cálcio, cromo, cobalto, cobre, ouro, ferro, chumbo, magnésio, manganês, níquel, fósforo, planina, silício, prata, sódio, estanho, estrônio, urânio, vanádio). Segundo Reis (1996), estes podem entrar no fluido de perfuração durante a perfuração de uma formação contidora de óleo ou em caso de *kick* do poço - intrusão de fluidos da formação no poço, devido a um desequilíbrio da menor pressão da coluna hidrostática contra a pressão da formação, ou causada pelo efeito de pistoneio na retirada da broca. O fluido do *kick* pode ser água, óleo ou gás (IVENS-FERRAZ, 1998).

A identificação da origem/razão para os valores dos metais cobre e mercúrio do efluente proveniente da Batelada B2 é não é clara. Tendo em vista que o efluente da Batelada 2 é composto por fluido de base não aquosa contaminado com água resultante do sistema de drenagem do convés de perfuração, o qual é uma mistura complexa de diferentes compostos e substâncias utilizados nas operações e procedimentos da atividade de perfuração.

Considerando os resultados encontrados, o tratamento para remoção de metais foi otimizado pelo ajuste da quantidade de floculante adicionado nos tratamentos a serem realizados posteriormente (amostras B3, B4 e B5). Como a maior adição de floculante implica em geração de maior volume de resíduo sólido a ser enviado para terra, busca-se o equilíbrio entre a quantidade de floculante

adicionado e a eficiência de remoção de metais, de forma a gerar a menor quantidade de resíduos sólidos possível e alcançar teor de metais adequado.

o **Ecotoxicidade**

Os resultados dos ensaios de toxicidade aguda e crônica das amostras B1 e B2 são apresentados na Tabela 5.1.1.12.

Tabela 5.1.1.12. Resultados dos ensaios de toxicologia obtidos a partir dos efluentes B1 e B2.

| Metodologia | NBR 15.350 / NBR 15.469 | NBR 15.308 / NBR 15.469 |
|-------------|----------------------------------|-------------------------|
| Amostra | Toxicidade aguda | Toxicidade crônica |
| B1 | CL50; 96h: 644.685,15 ppm da FPS | CENO: 250.000 ppm |
| | | CEO: 500.000 ppm |
| | | VC: 353.553 ppm |
| B2 | CL50; 96h: >1.000.000 ppm da FPS | CENO: 62500 ppm |
| | | CEO: 125.000 ppm |
| | | VC: 88.388 ppm |

FPS: Frações de Particulados Suspensos; CL50: Concentração letal para 50% dos organismos; CENO: Concentração de efeito não observado; CEO: Concentração de Efeito Observado e; VC Valor Crônico.

Os testes de toxicidade auxiliam a observação de possíveis efeitos da qualidade do efluente na biota aquática, posto que o efeito sinérgico de poluentes pode representar uma ameaça não detectada na análise individual de determinados indicadores. Nas amostras B1 e B2 foram realizados testes de efeito agudo e crônico.

Cabe destacar que como não existem critérios de ecotoxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental para avaliar o efeito tóxico do efluente testado, para critério de discussão serão adotados os valores limites estabelecidos para fluidos de perfuração, tendo em vista a proximidade com a origem do efluente testado.

O teste de toxicidade aguda foi realizado segundo a metodologia NBR 15.308 (ABNT, 2006), através da exposição das cinco amostras ao microcrustáceo *Mysidopsis juniae*, por um período de 96 horas em um sistema estático com efeitos sobre a sobrevivência observados a cada 24 horas. Após este período é observado o percentual estimado de mortalidade de 50% dos organismos, sendo este denominado CL50_{96h} (concentração letal a 50% dos organismos) (RAND, 1995).

O teste de toxicidade crônica, por sua vez, seguiu a metodologia descrita em NBR 15.350 (ABNT, 2006). Logo, os ovos do ouriço *Lytechinus variegatus* foram expostos a diferentes diluições das cinco amostras, avaliando-se o retardamento no desenvolvimento embriolarval e/ou anomalias nos organismos expostos, nas condições de ensaio, durante a totalidade de um período de 24-28 horas. Os resultados apresentam o percentual de pluteus normais, sendo apresentados os valores de CENO (concentração de efeito não observado) e CEO (concentração de efeito observado).

Nos Estados Unidos, a EPA adota um limite de toxicidade para fluidos de perfuração base-água de 30.000 ppm da FPS – Fração Particulada Suspensa, em testes de toxicidade aguda com *Americamysis bahia* (antigo *Mysidopsis bahia*) (CL50_{96h}) (ou 3%, ou 3.000 ppm do fluido integral). De acordo com EPA (1999), “para um fluido passar no teste de toxicidade, de acordo com os requerimentos da indústria de extração marítima de óleo e gás, a CL50, ajustada para sensibilidade natural dos organismos, deve ser maior que 3 por cento (3%) da concentração da fração particulada suspensa (FPS) de uma diluição em volume de 1:9”. Essa limitação de toxicidade estimula a utilização de aditivos de baixa toxicidade nos fluidos de perfuração, evitando o descarte de contaminantes tóxicos no ambiente.

Segundo Veiga (1998), a espécie de misidáceo *Mysidopsis juniae*, que tem sua ocorrência descrita no litoral sudeste brasileiro, apresenta biologia semelhante a do misidáceo americano *Americamysis bahia*, além de ser da mesma família. De acordo com a mesma autora, a sensibilidade dessas espécies é semelhante, sendo então *Mysidopsis juniae* um organismo com potencial para ser utilizado em substituição a *Americamysis bahia*.

Como não há de limites de toxicidade estabelecidos na legislação brasileira e existe uma carência de estudos publicados sobre fluidos de perfuração com a espécie *Mysidopsis juniae*, o mesmo limite de 30.000 ppm da FPS (extrato na proporção de 1 parte de fluido para 9 partes de água) ou 3.000 ppm do fluido integral, vem sendo usado como referência para o teste de toxicidade aguda.

Além do limite estabelecido nos Estados Unidos e praticado no Brasil, para comparação com valores de toxicidade observados para fluidos de perfuração, também pode ser utilizada a classificação revisada do GESAMP (*Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection*) (GESAMP, 2002). Nessa classificação foram estabelecidos graus de toxicidade de acordo com os resultados dos testes agudos ou crônicos. As amostras podem ser consideradas “não tóxicas” quando apresentam valores de CL50 superiores a 1.000 ppm (toxicidade aguda) e/ou CENO superior a 1,0 ppm (toxicidade crônica). Vale ressaltar que esses valores devem ser comparados com a toxicidade do fluido integral e não com a FPS.

Desta forma, ao compararmos os resultados obtidos (Tabela 7.11) com os graus de toxicidade preconizados pela EPA e GESAMP (2002), verifica-se que as amostras testadas a partir dos efluentes B1 e B2, não são tóxicos, em termos de toxicidade aguda (CL50 > 30.000 ppm da FPS e CL50 > 1.000 ppm do fluido integral, respectivamente) e toxicidade crônica (CENO > 1,0 ppm).

5.1.2. Bateladas B3, B4 e B5

○ Parâmetros Orgânicos

A Tabela 5.1.2.13 apresenta os resultados das análises dos parâmetros orgânicos referentes aos tratamentos dos efluentes das bateladas B3, B4 e B5. Reitera-se que as análises nas amostras dos parâmetros orgânicos testados seguiram métodos cujo protocolo segue as recomendações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SM) (APHA, AWWA, AEF, 2005) apresentados nos Item 5.1.1.

Tabela 5.1.13. Resultados dos ensaios dos parâmetros orgânicos obtidos a partir dos efluentes B3, B4 e B5.

| Metodologia: MA-013-L2; MA-015-L2; 5210D; 2540F; EPA 8260 (C):2006/ EPA 5021 (A):2003 | | | | | | |
|---|---|---|--|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Parâmetros Orgânicos | Limites para descarte CONAMA n° 357/05 e 430/11 | Limite de Quantificação (μgL^{-1}) | Limite de Detecção (μgL^{-1}) | Amostra B3 | Amostra B4 | Amostra B5 |
| | | | | Resultados (mgL^{-1}) | Resultados (mgL^{-1}) | Resultados (mgL^{-1}) |
| Benzeno | $1,2 \text{ mgL}^{-1}$ | 1,0 | 0,1 | N.D.* | N.D.* | N.D.* |
| Clorofórmio | $1,0 \text{ mgL}^{-1}$ | 1,0 | 0,1 | 0,002 | N.D.* | N.D.* |
| Dicloroetano (soma de 1.1 + 1.2cis + 1.2trans) | $1,0 \text{ mgL}^{-1}$ | 1,0 | 0,1 | N.D.* | N.D.* | N.D.* |
| Estireno | $0,07 \text{ mgL}^{-1}$ | 1,0 | 0,1 | N.D.* | N.D.* | N.D.* |
| Etilbenzeno | $0,84 \text{ mgL}^{-1}$ | 1,0 | 0,1 | N.D.* | 0,002 | < 0,001 |
| Fenóis Totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina) | $0,5 \text{ mgL}^{-1}$ C ₆ H ₅ OH | 0,001 mgL^{-1} | 0,0005 mgL^{-1} | < 0,021 | < 0,001 | < 0,131 |
| Tetracloroeto de Carbono | $1,0 \text{ mgL}^{-1}$ | 1,0 | 0,1 | N.D.* | N.D.* | N.D.* |
| Tricloroetano | $1,0 \text{ mgL}^{-1}$ | 1,0 | 0,1 | N.D.* | N.D.* | N.D.* |
| Tolueno | $1,2 \text{ mgL}^{-1}$ | 1,0 | 0,1 | N.D.* | N.D.* | 0,0052 |
| Xileno | $1,6 \text{ mgL}^{-1}$ | 1,0 | 0,1 | N.D.* | N.D.* | < 0,002 |
| pH | 5 a 9 | - | - | 7,1 | 7,3 | 7,0 |
| Sólidos Suspensos Totais | $1,0 \text{ mL}^{-1}$ | $0,2 \text{ mgL}^{-1}$ | $0,1 \text{ mgL}^{-1}$ | < 0,1 | < 0,02 | < 0,2 |
| Óleos Minerais | 20 mgL^{-1} | 3 mgL^{-1} | 2 mgL^{-1} | 4 | < 3 | N.D.* |
| DBO | Pelo menos 60% de redução | 17 mgL^{-1} | 5 mgL^{-1} | Antes: 170.136 Depois: 3.425 | Antes: 170.136 Depois: 1.625 | Antes: 170.136 Depois: 320 |

Pode-se observar que para todos os parâmetros orgânicos testados nos efluentes B3, B4 e B5, os resultados demonstraram que a maioria dos parâmetros não foi encontrada em concentrações quantificáveis – concentrações efetivas. A exceção ocorreu com o clorofórmio e óleos minerais da amostra B3, no entanto ambos os valores apresentados foram inferiores aos máximos recomendados pela legislação.

No que diz respeito aos valores de pH medidos nos efluentes tratados das bateladas B3, B4 e B5, é possível observar que os valores atendem ao estabelecido pela Resolução CONAMA n° 430/11, estando entre os valores preconizados (5 e 9). O mesmo é observado com os resultados da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), onde todas as amostras apresentaram taxa de redução superior a 60%.

○ Parâmetros Inorgânicos

Os resultados das análises dos parâmetros inorgânicos referentes aos tratamentos das bateladas de ensaios das três últimas atividades - B3, B4 e B5 são apresentados na Tabela 5.1.2.14.

Os parâmetros inorgânicos testados seguiram os métodos cujos protocolos seguem recomendações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (SM) (APHA, AWWA, AEF, 2005) e da *U.S. Environmental Protection Agency* (USEPA) apresentados nos Item 5.1.1.

Cabe ressaltar que para as análises de metais, a preservação das amostras seguiu a Referência “Capítulo 3 do SW-846 da US EPA – Revisão 4 de 2007” (HNO₃ até pH < 2).

Tabela 5.1.2.14. Resultados dos ensaios dos parâmetros inorgânicos obtidos a partir dos efluentes B3, B4 e B5.

| Parâmetros Inorgânicos | Limites para descarte CONAMA n° 357/05 e 430/11 | Limite de Quantificação (mgL ⁻¹) | Limite de Detecção (mgL ⁻¹) | Amostra B3 | Amostra B4 | Amostra B5 |
|---|---|--|---|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | | | | Resultados (mgL ⁻¹) | Resultados (mgL ⁻¹) | Resultados (mgL ⁻¹) |
| Arsênio Total | 0,5 mgL ⁻¹ | 0,01 | 0,007 | 0,077 | N.D.* | N.D.* |
| Bário Total | 5,0 mgL ⁻¹ | 0,04 | 0,02 | 0,22 | 0,46 | 0,17 |
| Boro Total (não aplicável para descarte em águas salinas) | 5,0 mgL ⁻¹ | 0,04 | 0,02 | 0,44 | 0,23 | 0,23 |
| Cádmio Total | 0,2 mgL ⁻¹ | 0,002 | 0,001 | 0,002 | N.D.* | N.D.* |
| Cromo Total | 0,5 mgL ⁻¹ | 0,003 | 0,001 | 0,095 | N.D.* | 0,004 |
| Chumbo Total | 0,5 mgL ⁻¹ | 0,006 | 0,001 | 0,022 | N.D.* | 0,006 |

| Parâmetros Inorgânicos | Limites para descarte CONAMA n° 357/05 e 430/11 | Limite de Quantificação (mgL ⁻¹) | Limite de Detecção (mgL ⁻¹) | Amostra B3 | Amostra B4 | Amostra B5 |
|--|---|--|---|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | | | | Resultados (mgL ⁻¹) | Resultados (mgL ⁻¹) | Resultados (mgL ⁻¹) |
| Cianeto Total | 1,0 mgL ⁻¹ | 0,17 | 0,05 | N.D.* | N.D.* | N.D.* |
| Cianeto Livre (destilável por ácidos fracos) | 0,2 mgL ⁻¹ | 0,17 | 0,05 | N.D.* | N.D.* | N.D.* |
| Cobre Dissolvido | 1,0 mgL ⁻¹ | 0,002 | 0,001 | 0,005 | 0,005 | 0,008 |
| Cromo Hexavalente | 0,1 mgL ⁻¹ | 0,017 | 0,005 | <0,038 | <0,017 | N.D.* |
| Cromo Trivalente | 1,0 mgL ⁻¹ | 0,017 | 0,005 | 0,057 | N.D.* | N.D.* |
| Estanho Total | 4,0 mgL ⁻¹ | 0,03 | 0,01 | 0,05 | N.D.* | N.D.* |
| Ferro Dissolvido | 15,0 mgL ⁻¹ | 0,03 | 0,02 | 2,49 | 0,20 | 0,08 |
| Fluoreto Total | 10,0 mgL ⁻¹ | 1,0 | 0,3 | N.D.* | N.D.* | < 1 |
| Magnésio Dissolvido | 1,0 mgL ⁻¹ | 0,005 | 0,003 | 0,092 | 0,008 | N.D.* |
| Mercúrio Total | 0,01 mgL ⁻¹ | 0,0005 | 0,0002 | N.D.* | N.D.* | < 0,0005 |
| Níquel Total | 2,0 mgL ⁻¹ | 0,006 | 0,004 | 0,073 | <0,006 | 0,029 |
| Nitrogênio Amoniacal Total | 20,0 mgL ⁻¹ | 0,02 | 0,01 | 0,08 | 0,77 | 1,38 |
| Prata Total | 0,1 mgL ⁻¹ | 0,002 | 0,001 | 0,112 | N.D.* | 0,008 |
| Selênio Total | 0,30 mgL ⁻¹ | 0,01 | 0,007 | N.D.* | N.D.* | N.D.* |
| Sulfeto | 1,0 mgL ⁻¹ | 0,003 | 0,001 | <0,465 | <0,003 | 0,476 |
| Zinco Total | 5,0 mgL ⁻¹ | 0,008 | 0,004 | 1,15 | 0,027 | N.D.* |

Com relação aos resultados encontrados para as amostras B3, B4 e B5 é possível verificar que todos os parâmetros analisados apresentaram valores inferiores ao estabelecido pela CONAMA n° 430/11 (100% de eficiência), com exceção da Prata, (Ag) a qual apresentou um valor de 0,112 mgL⁻¹, estando 0,012 mgL⁻¹ acima do padrão de descarte permitido na amostra B3. É possível considerar que este resultado corresponda a um *outlier* desta amostra, visto que somente esta apresentou tal condição dentre o total de cinco bateladas testadas.

A norma internacional mais restritiva de qualidade da água marinha para proteção da vida aquática (ODEQ, 1996) preconiza $0,0023 \mu\text{gL}^{-1}$ de Ag Total, bem inferior ao identificado na única amostra B3.

Destaca-se que não foram realizados ensaios de toxicidade aguda e crônica para as amostras das bateladas B3, B4 e B5.

É importante mencionar que os valores internacionais utilizados para comparação apresentados ao longo da discussão do presente estudo tratam-se conjunto de critérios e guias de qualidade da água marinha para a proteção da vida aquática. Ou seja, apresentam valores muito restritivos para a concentração final do parâmetro no corpo receptor e levam em consideração estudos de toxicidade crônica e agudos. Não se tratam dos padrões de lançamento de efluentes, sendo apenas complementares, visto que não existe legislação internacional que determine padrões de lançamento deste tipo de efluente industrial.

Além disso, as legislações que regem a manutenção da qualidade das águas tanto nacionais quanto internacionais utilizam níveis normativos para corpos d'água receptores marinhos – costeiros, oceânicos ou geral (somente águas salinas generalizadas), desconsidera o efeito da diluição imediata que o efluente sofrerá logo após ser descartado ao mar.

De forma sumarizada, é ratificado que, mesmo com alguns parâmetros encontrados acima do limite da CONAMA n° 430/11 nas cinco bateladas de amostras testadas, pode-se sugerir que o efeito da diluição em águas marinhas (devido à difusão e às correntes – NETO *et al.*, 2008) levará as concentrações destes contaminantes para níveis inferiores aos preconizados em tais legislações, sendo esperado um impacto de pequena magnitude ao corpo hídrico receptor ou a biota marinha, devido ao acentuado hidrodinamismo, típico de ambientes oceânicos abertos (NEFF, 2005). Esta comprovação, no entanto, apenas seria comprovada através de realizações de modelagem de dispersão dos compostos avaliados, de forma a avaliar a curva de diluição gerada pelo descarte dos efluentes.

Corroborando com o exposto no parágrafo anterior, Neff (1987) menciona a respeito do descarte de água produzida ao mar que os compostos contidos neste

efluente passam por uma série de efeitos de intemperismo. As principais alterações que afetam o destino dos compostos da água produzida são: diluição, evaporação ou volatilização, adsorção/precipitação, biodegradação e foto-oxidação. Individualmente ou coletivamente, estes processos tendem a reduzir as concentrações de compostos no meio receptor, e assim, diminuir a sua potencial toxicidade em organismos marinhos.

Cabe destacar a necessidade de ter uma legislação própria para o descarte de fluidos ao mar no Brasil de modo a subsidiar as permissividades e caracterizações adequadas.

5.2. Análise da eficiência do tratamento – Benefícios Ambientais

Segundo Moura (2013), em comunicação privada, em teoria um efluente contaminado ideal, com razão óleo e água de 20/80, seria composto 50 a 70% de água; 20 a 40% de fluido de base não aquosa ou óleo e 10% de sólidos, conforme apresentado na Figura 5.2.15, a seguir.

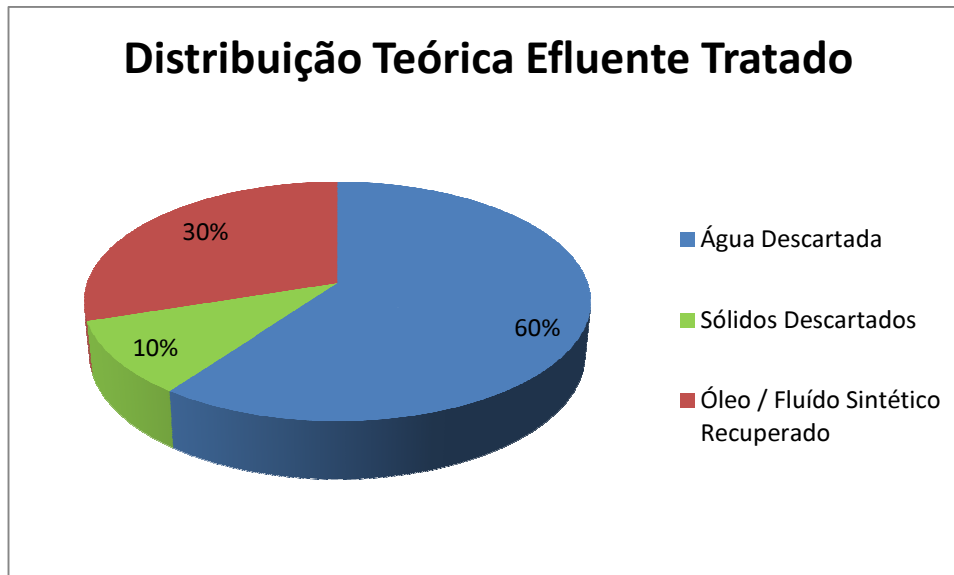


Figura 5.2.15. Distribuição teórica de tratamento de um efluente contaminado ideal.

Essas porcentagens podem variar de acordo com o tipo de efluente que está sendo tratado e a razão óleo e água do mesmo. Se for um efluente com maior parcela de água (razão óleo e água 5/95 - 10/90), como água de limpeza de

tanques, a parcela de água tratada será maior, a de fluido de base não aquosa/óleo menor e a de sólidos levemente maior. Num efluente contaminado com maior concentração de fluido base óleo (razão 25/75 a 35/65) a parcela de fluido de base não aquosa/óleo recuperado seria maior, a parcela de água menor e a parcela de sólidos, por sua vez, levemente menor.

A parcela sólida e proveniente da floculação da água tratada tem percentual normalmente em torno de 10%, variando para mais ou menos 5% de acordo com o tipo de efluente tratado devido à quantidade de floculante adicionado no tratamento.

Do total de 1078,20 m³ de efluente tratado é possível observar na Figura 5.2.16, que a parcela de água foi maior e a parcela de fluido de base não aquosa/óleo recuperado foi menor, o que pode ser explicado devido a 74% de todo o efluente tratado ser composto por água de limpeza de tanques (com parcela reduzida de fluido de base não aquosa/óleo) ao contrário do mostrado na Figura 5.2.15, que apresenta um efluente contaminado com razão de óleo e água maior, sendo composto por mais fluido.

No caso dos tratamentos realizados, a parcela de sólidos foi de 13%, também devido a maior parcela de água e conseqüentemente maior quantidade de floculante necessário no processo de tratamento.

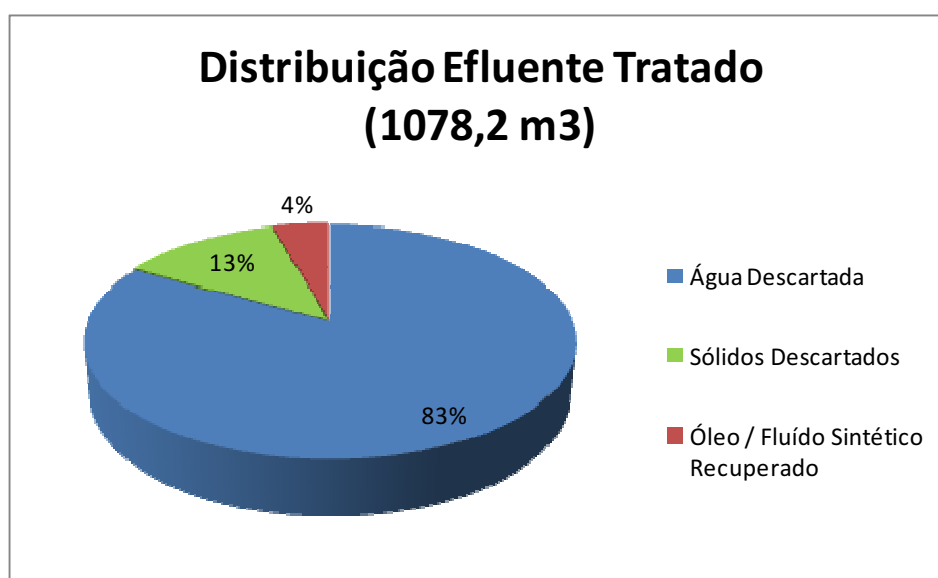


Figura 5.2.16. Distribuição do efluente tratado.

Dessa forma, observa-se que o percentual de redução em disposição em terra, isto é, em aterros sanitários ou industriais (parcela de água + óleo), no presente estudo, seria de 87%. No entanto, conforme informado anteriormente, é destacado para o estudo em questão, não foram descartados ao mar nenhum produto dos efluentes tratado.

Cabe destacar que, este percentual de redução na destinação de efluente em terra possui um grande valor ambiental, considerando-se as possíveis poluições ao meio ambiente oriundas da destinação de resíduos em aterros (contaminação do solo e a qualidade dos lençóis freáticos e/ou aquíferos, conforme apresentado por Oliveira, 2004).

5.3. Análise da eficiência do tratamento – Benefícios Econômicos

Em teoria, um efluente contaminado com razão óleo e água ideal (20/80) tem custo de tratamento em torno de U\$ 200,00 por m³. Esse valor irá variar de acordo com os consumíveis utilizados dependendo do tipo de efluente.

O ganho econômico da utilização da unidade de tratamento móvel é a redução de custos com descarte em terra (em média variando de U\$ 500,00 a U\$ 1000,00 por m³, podendo ser maior de acordo com a gerenciadora de resíduo utilizada) desses efluentes contaminados além da redução de custos de transporte (tanto embarcação, quanto transporte terrestre) e os custos com limpeza de tanques nas embarcações que serão responsáveis pelo transporte desse material. O resíduo sólido proveniente será descartado da mesma forma que outros resíduos sólidos da operação de perfuração marítima sendo armazenado em *cutting boxes* (caçambas de cascalho) e enviado para terra para destinação final.

Para o processo ser eficiente o custo total de tratamento (incluindo equipamento, mão de obra especializada, consumíveis e o descarte do material sólido proveniente do tratamento) tem que ser menor do que os custos de descarte em terra do mesmo efluente tratado. Mais uma vez salientando que além dessas reduções existem outros custos logísticos conforme acima mencionado.

5.4. Avaliação Geral

A partir da análise conjunta do resultado da eficiência operacional do tratamento pela unidade de tratamento móvel com o da verificação dos custos, reforça-se a conclusão de que os benefícios ambientais e econômicos do uso da unidade de tratamento se apresentam como uma possível solução para as algumas questões ambientais envolvendo o descarte de resíduos atualmente enfrentadas nas atividades de perfuração marítima.

Além da minimização dos impactos ambientais associados ao gerenciamento de resíduos e ao descarte de fluidos no mar, a utilização da unidade de tratamento móvel reduz também as emissões de CO₂ geradas pelo transporte marítimo do resíduo até a destinação final em terra bem como pelos tratamentos térmicos dados a estes resíduos.

Adicionalmente, o uso do sistema diminui os riscos associados ao içamento de cargas bem como ao descarregamento dos resíduos da unidade para as embarcações de apoio e desta para as instalações em terra.

5.5. Proposta complementar ao trabalho

Considerando as discussões realizadas até o momento sobre a operação da unidade e a eficiência de tratamento dos efluentes propostos (fluidos de perfuração, complementares, interfaces de mistura e águas residuárias contaminadas), e tendo em vista os resultados encontrados, é sugerido que seja realizado de um monitoramento dos efluentes tratados em todas as atividades que venham a utilizar a unidade de tratamento móvel.

São sugeridos os seguintes ensaios para análise dos efluentes tratados pela unidade de tratamento móvel: densidade, salinidade, pH, toxicidade aguda, toxicidade crônica, teste de iridescência estática, teste de retorta, teor de óleo, HPA, HTP, BTEX, Fenóis e Metais (Fe, Al, Ba, Cu, Cr, Pb, Cd, Zn, Ni, V, Hg e Mn). A Tabela 5.5.15 apresenta os parâmetros e metodologias a serem analisados nos efluentes tratados.

Tabela 5.5.15. Parâmetros a serem avaliados no monitoramento dos efluentes da unidade de tratamento móvel e respectivas metodologias.

| PARÂMETRO | METODOLOGIA |
|---|--|
| Densidade | Não aplicável |
| Salinidade | Não aplicável |
| pH | Não aplicável |
| Toxicidade aguda | NBR 15308 e NBR 15469 |
| Toxicidade crônica | NBR 15350 e NBR 15469 |
| Teste de iridescência estática (<i>Static Sheen Test</i>) | EPA 40 CFR Subpart A, Appendix 1 to Subpart A |
| Teste de retorta | API Recommended Practice 13-B1 (Second Edition, Sep-1997) e API Recommended Practice 13-B2 (Third Edition, Feb-1998) |
| Teor de óleos e graxas (TOG) | InfraCal ou MA-015-L2. |
| HPA | EPA 8270D |
| HTP | CG-FID |
| BTEX | CG-EM |
| Fenóis | CG-EM |
| Metais (Fe, Al, Ba, Cu, Cr, Pb, Cd, Zn, Ni, V, Hg e Mn) | 3030F/3120B utiliza ICP-OES |

Os resultados das análises serão comparados aos valores preconizados pela Resolução CONAMA nº 430/11, a fim de confirmar o atendimento à Resolução.

Tendo em vista as características da operação da unidade de tratamento móvel, propõe-se que as coletas e análises dos parâmetros sejam realizadas com periodicidade mensal, com exceção do parâmetro toxicidade (aguda e crônica), para o qual se propõe periodicidade bimensal, tendo em vista a duração dos ensaios ecotoxicológicos (cerca de 30-45 dias). O ponto de coleta das amostras deverá ser no próprio sistema, antes do descarte do efluente tratado.

Antes de cada descarte dos efluentes deverão ser feitas medições de TOG. Caso as amostras atendam ao critério ambiental aplicável (TOG óleos minerais < 15 ppm), o efluente poderá ser descartado ao mar.

As análises propostas serão realizadas em uma amostra do tipo composta (amostragem de três bateladas e mistura da amostra composta 1:1:1), ou seja, uma mistura representativa dos efluentes tratados no período.

6 Conclusões

Na presente dissertação foi estudado o tratamento pioneiro de fluidos de perfuração de base não aquosa contaminado com água de lavagem e águas residuárias da perfuração de cinco atividades de perfuração de desenvolvimento na Bacia de Campos, Rio de Janeiro, Brasil. Foram utilizados os efluentes tratados pela unidade de tratamento móvel de propriedade de uma empresa de serviços para realização de ensaios físicos, químicos e toxicológicos de modo a testar a eficácia do tratamento pelo sistema.

Os parâmetros analisados foram determinados a partir das características do corpo receptor (ambiente oceânico de mar aberto) onde é pretendida a ocorrência da operação contínua da unidade de tratamento móvel (unidades de perfuração marítima). Como não existem leis que regulamentem o descarte de fluidos de perfuração e cascalhos ao mar no Brasil, considerou-se a classificação Águas Salinas Classe 1 e os resultados obtidos foram comparados os limites de descarte de efluentes estabelecidos nas Resoluções CONAMA n° 357/05 e 430/11 e mostraram uma grande potencialidade no tratamento.

Durante a execução dos testes e evolução da pesquisa, foram realizadas diversas melhorias e ajustes nos procedimentos de tratamento pela unidade de tratamento móvel. Ao avaliar os valores aplicados para os parâmetros internacionais de qualidade da água marinha para a proteção da vida aquática, foi possível subsidiar a discussão comparativa, no entanto, por não se tratar de padrões de lançamento de efluentes, foi ratificada a necessidade de uma legislação específica que determine padrões de lançamento deste tipo de efluente (fluido de perfuração ou produtos do seu tratamento).

Os resultados encontrados, no geral atenderam aos limites preconizados pela Resolução CONAMA 430/11. Em alguns casos foram encontrados apenas

alguns contaminantes-traço. De forma geral, o sistema mostrou-se eficiente tanto economicamente quanto ambientalmente para o tratamento dos fluidos de perfuração de base não aquosa contaminado com água de lavagem e águas residuárias oriundos das atividades testadas.

De modo a melhor compreender e rastrear a qualidade do efluente tratado que futuramente poderá ser descartado ao mar, é sugerido que, em atividades futuras, em que for utilizada a unidade de tratamento móvel, sejam realizados ensaios de densidade, salinidade, pH, toxicidade aguda, toxicidade crônica, teste de iridescência estática, teste de retorta, teor de óleo, HPA, HTP, BTEX, Fenóis e Metais (Fe, Al, Ba, Cu, Cr, Pb, Cd, Zn, Ni, V, Hg e Mn) nos efluentes tratados pela unidade de tratamento móvel, de modo a monitorar o andamento do tratamento.

6.1. Sugestões para Trabalhos Futuros

De forma a dar continuidade ao estudo iniciado no presente trabalho, abaixo são indicadas algumas sugestões de temas a serem avaliados em trabalhos futuros.

- Realizar novos ensaios com amostras de fluidos de base não aquosa contaminados e águas residuárias oriundos de atividades de perfuração marítimas que possam vir a utilizar a unidade de tratamento móvel no Brasil.
- Realizar a avaliação dos impactos ambientais e econômicos ao se utilizar a unidade de tratamento móvel.
- Realizar ensaios com amostras fluidos de base não aquosa contaminados e águas residuárias de tratamentos feitos com a unidade de tratamento móvel localizadas em terra, de modo a avaliar os benefícios ambientais e econômicos no neste novo cenário de instalação.
- Realizar trabalhos com enfoque no Estudo da Arte das diretrizes de descarte de fluidos e cascalhos ao redor do mundo e fazer um comparativo com as características ambientais e produtivas do Brasil, de modo a fornecer informações técnicas que possam subsidiar a elaboração de uma legislação brasileira específica para o descarte de fluidos e cascalhos da perfuração ao mar.

7 Referências Bibliográficas

ABNT (2009). **NBR-14725-1** – Produtos Químicos – Informações sobre segurança, saúde e meio ambiente. Parte 4: Ficha de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ). Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro.

ABNT (2006). **NBR 15.350** – Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade Crônica – Método de ensaio com ouriço-do-mar (Echinodermata, Echinoidea). Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro. p. 17.

ABNT (2006). **NBR 15.308** – Ecotoxicologia Aquática – Toxicidade Aguda – Método de ensaio com misidáceos (Crustacea). Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro. p. 17.

ABNT (2007). **NBR 15.469** – Ecotoxicologia Aquática – Preservação e Preparo de Amostras. Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro. p. 7.

ALASKA DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL CONSERVATION (ADEC). **Water quality standards: 18 AAC 70**. Register 145. Anchorage, Alaska. 1998. p. 49.

AL-ANSARY, M. S.; AL-TABBAA, A. Comparison of Stabilized/Solidified Mixed of Model Drill Cuttings Based on the North Sea and Red Sea Areas. Texas: **SPE Publication 106799**. SPE E&P Environmental and Safety Conference held in Galvesion, 5-7 March, 2007.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION (APHA;

AWWA; WEF). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21 ed. Washington, D.C, 2005.

AMUI, S. **Petróleo e gás natural para executivos**. Exploração de áreas, perfuração e completação de poços e produção de hidrocarbonetos. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2010. p. 183.

ARARUNA JR., J.; BURLINI, P. **Gerenciamento de resíduos na indústria de petróleo e gás**. 1 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013. p. 01-76.

AUSTRALIAN AND NEW ZEALAND ENVIRONMENTAL CONSERVATION (ANZECC). **Draft ANZECC guidelines for water quality in fresh and marine waters**. Australian and New Zealand Environment and Conservation Council. Canberra, Australia, 1998.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2011. p. 300.

BARBIERI, J. C.; Políticas públicas indutoras de inovações tecnológicas ambientalmente saudáveis nas empresas. **Revista Brasileira de Administração Pública**, v. 31, n. 2, p. 135-152, 1997.

BOURGOYNE Jr, A.T., MILLHEIM, K.K., CHENEVERT, M.E., YOUNG Jr, F.S. **Applied Drilling Engineering**. 2 ed. Richardson, Texas: Society of Petroleum Engineers, 1991.

BORGES, F. A. T. **Biodegradação de fluídos base e de cascalhos oriundos da perfuração de poços de petróleo e gás**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo, 2006.

BLEIER, R.; LEUTERMAN, A. J. J.; STARK, C. L. **Drilling Fluids: Making Peace with the Environment**. Annual Technical Conference and Exhibition of The Society Of Petroleum Engineers, 67, Washington, DC, 4-7 October, 1992.

BRAGA, E. S.; MIENCHESKI, L. F. H. **Composição das massas de água e seus potenciais produtivos na área entre o Cabo de São Tomé (RJ) e Chuí (RS)**. In: O ambiente oceanográfico da plataforma continental e do talude na região sudeste-sul do Brasil. ROSSI-WONGTSCHIWSKI, C. L.; MADUREIRA, L.S-P (org). Edusp. 466p.

BRASIL, 1989. Lei nº 7.735, de 22 de fevereiro de 1989. Dispõe sobre a extinção de órgão e de entidade autárquica, cria o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, 22 de fevereiro de 1989.

BRASIL, 2011. Ministério do Meio ambiente. IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Nota Técnica CGPEG/DILIC/IBAMA nº 01/11**, de 22 de março de 2011. Projeto de Controle da Poluição. 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.

BRASIL, 2005. Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA. Resolução CONAMA nº 357/2005, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, 18 de março de 2005.

BRASIL, 2011. Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA. Resolução CONAMA nº 430/ 2011, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Diário Oficial da União**, Brasília, 16 de maio de 2011.

BRITISH GEOLOGICAL SURVEY (BGS) 855. **Regional geochemistry of the East**. Grampians area. Londres, 1911. p. 95.

CAENN R.; DARLEY H. C. H., GRAY R. G. **Composition and properties of drilling and completion fluids**. 6 ed. Waltham, USA: Elsevier, 2011.

CAENN, R.; CHILLINGAR, G. V. Drilling fluids: State of the Art. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. USA: Westport technology Center; Civil engineering department, University of Southern California, 1995.

CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT. **Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life**. Canadian environmental quality guidelines. Ethylbenzene, 1999.

CANDLER, J. E.; LEUTERMAN, A.J.J.; WONG, S-Y. L.; STEPHENS, M. P. Sources of mercury and cadmium in offshore drilling discharges. **Journal of Society of Petroleum Engineers**, v. 7, n. 4, p. 279-283, 1992.

CORRÊA, L. S. O. **Petróleo** – Noções sobre exploração, perfuração, produção e microbiologia. Rio de Janeiro: Interciência, 2012. p. 46.

CUBERLO, F. D. da S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Pós-Graduação de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

DURRIEU, J., ZURDO, C., BENAÏSSA, S., CLARK, D. Environmentally friendly invert fluid systems with enhanced rate of biodegradation. **SPE Publication 61212**. SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production, held in Stavanger, Norway, 26-28 June, 2000.

ECONOMIDES, M. J., WATTERS, L. T., DUNN-NORMAN, S. **Petroleum Well Construction**. New York: John Wiley & Sons, 1998.

ENVIRONMENTAL GUIDELINES FOR WATER DISCHARGES FROM PETROLEUM INDUSTRY SITES IN NEW ZEALAND. Ministry for the Environment Manatū Mō Te Taiao. Wellington, New Zealand. 1998.

HERNES, J. H.; ROBINSON, A. C.; AUFDENKAMPE, A. K. Fractionation of lignin during leaching and sorption and implications for organic matter “freshness”. **Geophysical Research Letters**. 34:L17401. 2007.

INTERNATIONAL ASSOCIATION OF OIL & GAS PRODUCERS (OGP). **Environmental aspects of the use and disposal of non aqueous drilling fluids associated with offshore oil & gas operations**. Report No. 342. 2003.

IVENS-FERRAZ, A. **Novo Dicionário da Terminologia do Petróleo**. Rio de Janeiro: Tradexpress Tradutores, 1998.

GESAMP (2002). **The revised GESAMP hazard evaluation procedure for chemical substances carried by ships**. Disponível em: <http://www.dft.gov.uk/mca/gesamp_r_s_64_final_and_study_35.pdf>. Acesso em: 14 Jan. 2014.

KENNISH, M. J. **Practical Handbook of Marine Science**. 3rd Edition. ISBN 0-8493-2391-6. 2001.

KJELDSEN, P. I.; BARLAZ, M. A.; ROOKER, A. P.; BAUN, A.; LEDIN, A.; CHRISTENSEN, T. H. Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, n. 32, v. 4, p. 297-336, 2002.

LOMBA, R. **Fluidos de perfuração**. Apostila do Instituto de Pós-Graduação do Petróleo (IBP), 2010.

LUMMUS, J. L.; AZAR, J. J. **Drilling fluids optimization: a practical field approach**. 1 ed., Tulsa, Oklahoma: Penn Well Books, 1986.

LUSTOSA, M. C. J. **Meio ambiente, inovação e competitividade na indústria brasileira: a cadeia produtiva do petróleo.** Tese (Doutorado) – Instituto de Economia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002.

MOURA, D. Comunicação privada, dezembro de 2013.

NEFF, J. M. Biological effects of drilling fluids, drill cuttings, and produced waters. In: **Long-Term Environmental Effects of Offshore Oil and Gas Development**, D F Boesch & N N Rabalais, Eds. Elsevier Applied Science Publishers, London, 1987. p. 469-538.

NEFF, J. M. **Composition, environmental fates, and biological effects of water based drilling muds and cuttings discharged to the marine environment: A Synthesis and Annotated Bibliography.** Report prepared for Petroleum Environmental Research Forum (PERF) and American Petroleum Institute. Washington, DC, 2005.

NETO, J. A. B.; WALLNER-KERSANACH, M.; PATCHINEELAM, S. M. **Poluição Marinha.** Rio de Janeiro: Interciência, 2008. p. 84.

NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION (NOAA). **Screening Quick Reference Table for Inorganics in Water.** HAZMAT REPORT N° 99-1. 1999. p. 7

NEW YORK STATE DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL SERVICES (NYSDEC). **Ambient water quality standards and guidance values and groundwater effluent limitations.** New York: New York Department of Environmental Conservation, 1998.

NEW HAMPSHIRE DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL SERVICES (NHDES). **State of New Hampshire surface water quality regulations.** Env-WS 430. New Hampshire: New Hampshire Department of Environmental Services. Concord, 1996.

OLIVEIRA, S. Avaliação de parâmetros indicadores de poluição por efluente líquido de um aterro sanitário. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. Vol. 9 – n° 3. Jul/Set, 2004. P. 240-249.

OREGON DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL QUALITY (ODEQ). **State-wide water quality management plan: Beneficial uses, policies, standards, and treatment criteria for Oregon**. Regulations Relating to Water Quality Control – Oregon Administrative Rules Chapter 340, Division 41. Portland, Oregon. 1996. p.178.

ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT (OECD). **OECD Guideline for Testing of Chemicals**. Adopted by the Council. Biodegradability in Seawater. 1992.

OSLO AND PARIS CONVENTIONS FOR THE PROTECTION OF THE MARINE ENVIRONMENT OF THE NORTH-EAST ATLANTIC (OSPAR). **Use of Organic-Phase Drilling Fluids (OPF) and the Discharge of OPF-Contaminated Cuttings**. Convention for the Protection of the Marine Environment in the North-East Atlantic, Meeting of the OSPAR Commission. Copenhagen, 26- 30 Jun. 2000.

PAMPILI, C. **Disposição de Cascalhos e Fluidos**. Seminário sobre Proteção Ambiental na Exploração e Produção de Petróleo, I, 29 e 30 Out. 2001, Rio de Janeiro, Brasil.

PEREIRA, M. S. **Caracterização de cascalho e lama de perfuração ao longo do processo de controle de sólidos em sondas de petróleo e gás**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Pós-Graduação de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, Minas Gerais, 2010.

PEREIRA, R. C.; SOARES-GOMES, A. **Biologia Marinha**. Rio de Janeiro: Interciência, 2002. p. 17.

PETROBRAS. **O Petróleo e a Petrobras em Perguntas e Respostas**. Serviço de Comunicação Institucional. Rio de Janeiro, Brasil, 1997.

PETROBRAS, 2012. Disponível em: <http://fatosedados.blogspot.com.br/2012/08/15/bacia-de-campos-comemora-35-anos-pronta-para-os-desafios-do-futuro/>. Acesso em: 15 Jan. 2014.

PILSON, M. E. Q. **An Introduction to the Chemistry of Sea**. Prentice-Hall, Inc. Upper Saddle River, N.J. 431p.

PIRES, P. J. M. **Utilização de cascalho de perfuração de poços de petróleo para a produção de cerâmica vermelha**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da PUC-Rio, 2009.

POLLIS, A. M. **Avaliação das emissões de gases de efeito estufa através da comparação dos métodos de destinação final de resíduos gerados na atividade de produção de petróleo offshore**. Dissertação (Mestrado em Sistemas de Gestão). Programa de Pós-Graduação em Sistemas de Gestão da Universidade Federal Fluminense, 2008.

RAND, G. M. **Fundamentals of Aquatic Toxicology: Effects, Environmental Fate and Risk Assessment**. 2 ed. CRC Press. Boca Raton, Florida. 1995. p. 30.

REIS, C. J. **Environmental control in petroleum engineering**. Houston, Texas: Gulf Publishing Company, 1996. p.19-20.

ROBINSON, G. D. Adsorption of Cu, Zn and Pb near sulfide deposits by hydrous Manganese-iron coatings on stream Alluvium. **Chemical Geology**. 1981. 33: 65-79.

SCHAFFEL, S. S. **Questão ambiental na etapa de perfuração de poços marítimos de óleo e gás no Brasil**. 2002. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2002.

SINGH, A.; KUMAR, V.; SRIVASTAVA, JN. Assesment of bioremediation of oil and phenol contents in refinery waste water via bacterial consortium. **J Pet Environ Biotechnol** 4: 145. Doi: 10.4172/2157-7463.1000145. 2013.

TREFRY, J. H. **Forms of mercury in drilling fluid barite and their fate in the marine environment**. Exploration and Production Environmental Conference, SPE/EPA/DOE, held in San Antonio, Texas, 10-12 March, 2003.

THOMAS, J. E. **Perfuração: Fundamentos de Engenharia do Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2002. p. 81-87.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **U.S. EPA Method 3510C** – Separatory Funnel Liquid-Liquid Extraction, 1996.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Effluent Limitation Guidelines and New Source Performance Standards for Synthetic-Based and Other Non-Aqueous. **40 CFR Part 435**. Drilling fluids in the Oil and Gas Extraction Point Source Category: Proposed Rule, February 3, 1999.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Profile of the Oil and Gas Extraction Industry. **40 CFR Part 435**. Sector Notebook Project, EPA/310-R-99-006, October 2000.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Effluent Limitation Guidelines for the Oil and Gas**. Extraction Point Source Category: Proposed Rule. April 21, 2000.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **U.S. EPA Method 8270D** – Semivolatic Organic Compounds by GC/Ms, 2007.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **U.S. EPA Method 5021A** – Volatile Organic Compounds in Various Sample Matrices Using Equilibrium Headspace Analysis, 2003.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Analytic Methods for the Oil and Gas Extraction Point Source Category**, 2011.

VEIGA, L.F. **Estudo de toxicidade marinha de fluidos de perfuração de poços de óleo e gás**. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, 1998.

VEIL A. J.; BURKE J. C.; MOSES O. D. **Synthetic drilling fluids**. A Pollution Prevention Opportunity for the Oil and Gas Industry. ANNUAL CONFERENCE AND EXPOSITION OF THE WATER ENVIRONMENT FEDERATION, Miami Beach, Florida, 1995.