4 TRATAMENTO DE ÁGUA DE PRODUÇÃO: ESTUDO DE CASO

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

Objetivo

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

Objetivos Específicos do Capítulo

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

4.1 Abordagem Metodológica

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

4.1.1 Seleção das plataformas do estudo de caso

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

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

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

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

4.1.2 Tratamento dos dados - análises estatísticas

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

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

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

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

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

4.2 Resultados e Discussão

Sistema de Tratamento e Características da Água de Produção Tratada

4.2.1 Plataforma P-31

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

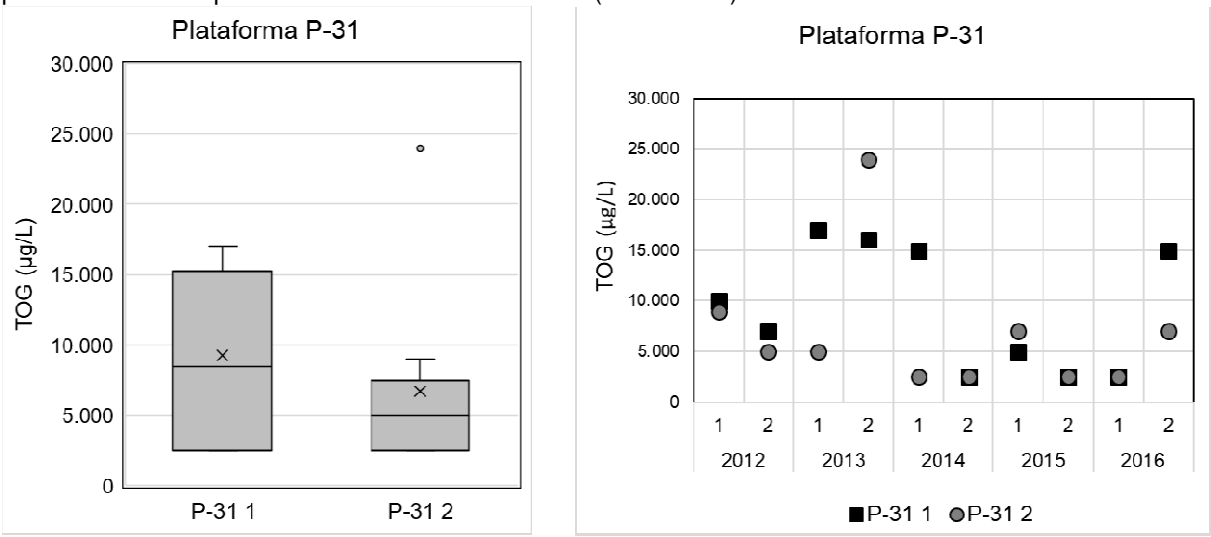
Para o presente estudo foram analisadas 10 amostras de água de produção (N=10) descartada no mar proveniente de cada tratamento, uma para cada semestre no período de 2012 a 2016. Para HTP foram analisadas apenas 8 amostras de cada tratamento (N=8), pois no ano de 2016 os resultados de HTPs foram apresentados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

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

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

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

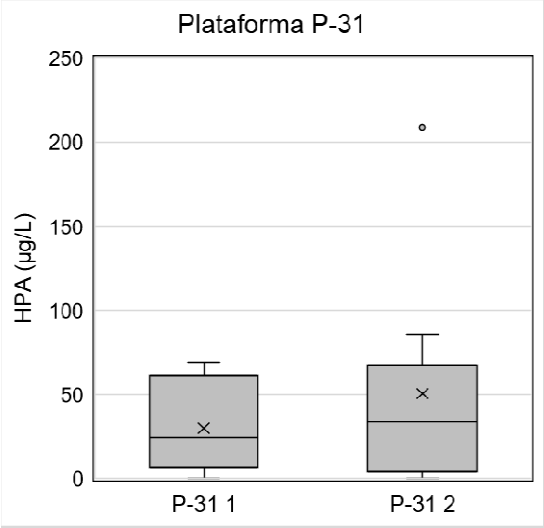
Figura 4.1 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de TOG: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016).



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

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

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



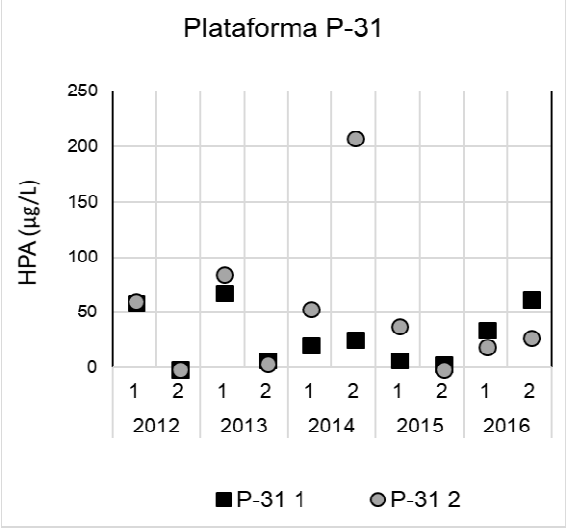
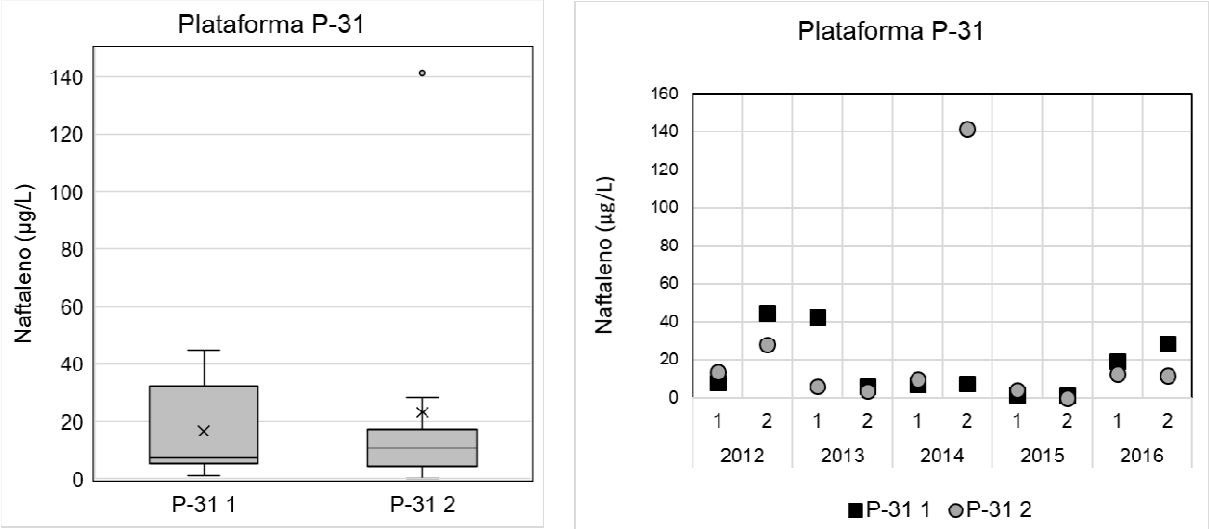
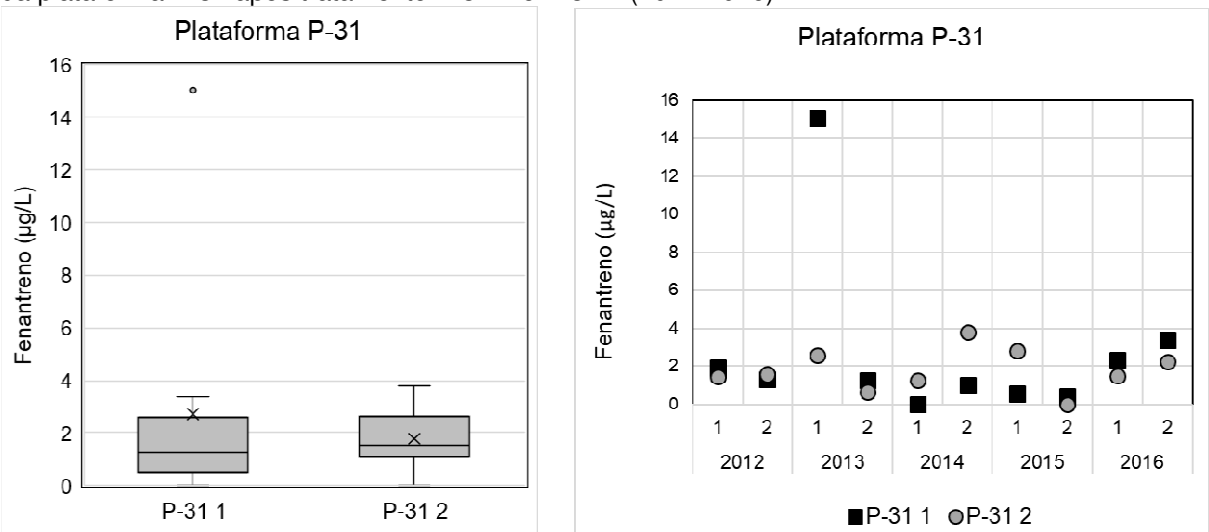


Figura 4.3 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Naftaleno: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016).



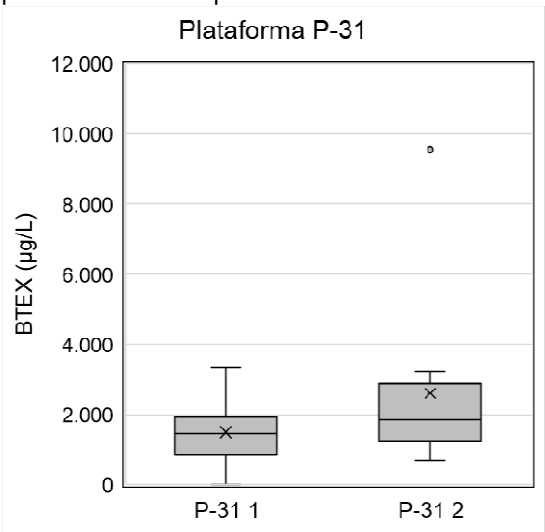
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Naftaleno	**P-31 1**	**10**	1,08	4,95	7,635	32,15	44,66	8,82	0,371
(µg/L)	**P-31 2**	**10**	0,001	4,59	10,71	17,10	141,28		

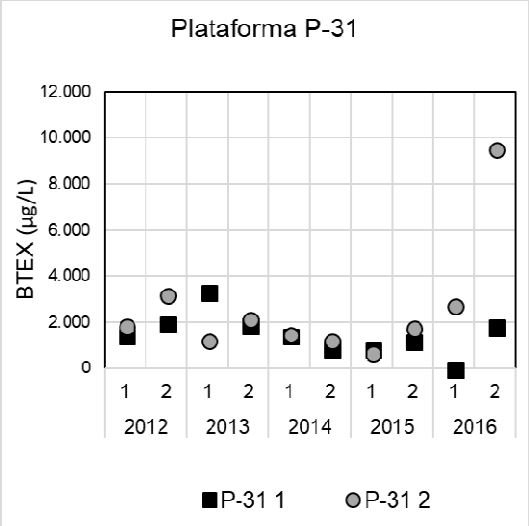
Figura 4.4 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Fenantreno: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016).



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

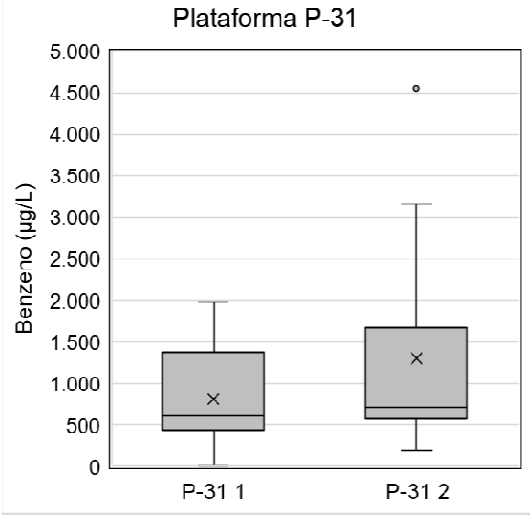
Figura 4.5 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de BTEX: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016).

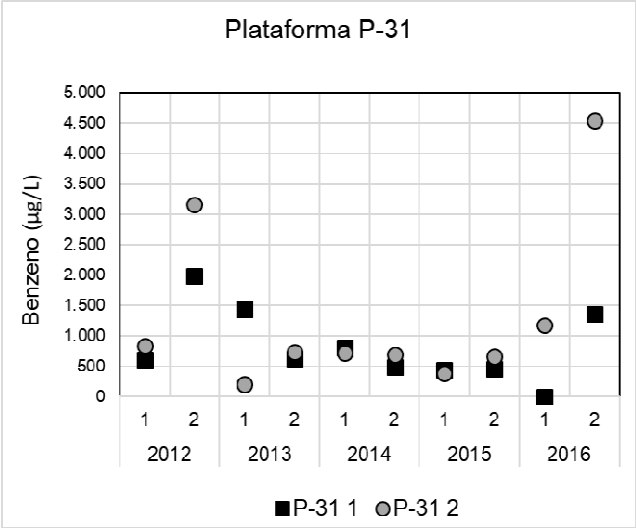




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
BTEX	**P-31 1**	**10**	1	944,19	1.447,70	1.905,08	3.338,90	1.654,38	0,371
(µg/L)	**P-31 2**	**10**	693,05	1.325,23	1.831,87	2.634,25	9.552,85		

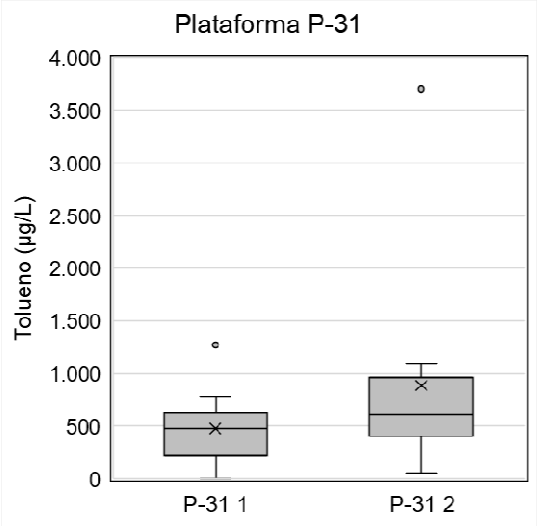
Figura 4.6 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Benzeno: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016).

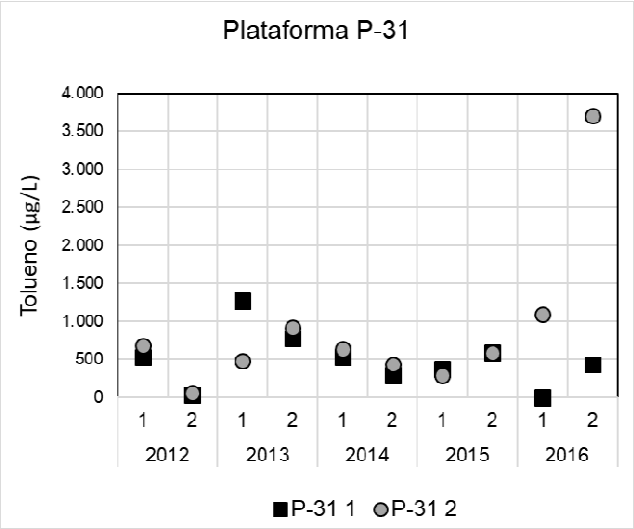




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Benzeno	**P-31 1**	**10**	0,5	439,56	605,8	1.369,58	1.976	697,45	0,371
(µg/L)	**P-31 2**	**10**	193,2	579,53	715,72	1.668,95	4.544,65		

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

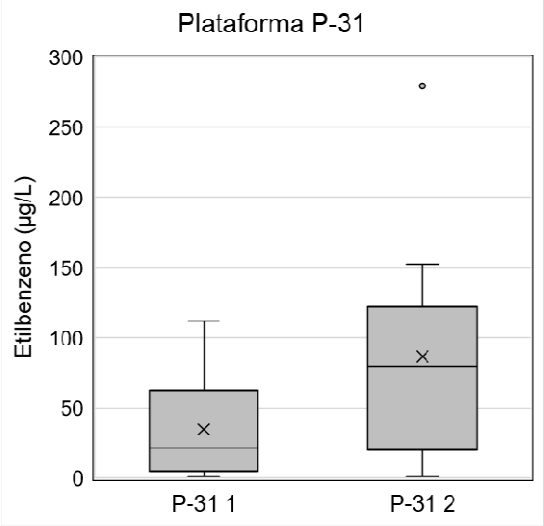




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Tolueno (µg/L)	**P-31 1**	**10**	0,15	226,71	478,42	626,54	1.267,10	522,305	0,371
	P-31 2	**10**	56	398,81	608,21	958,1	3.702,98		

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

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



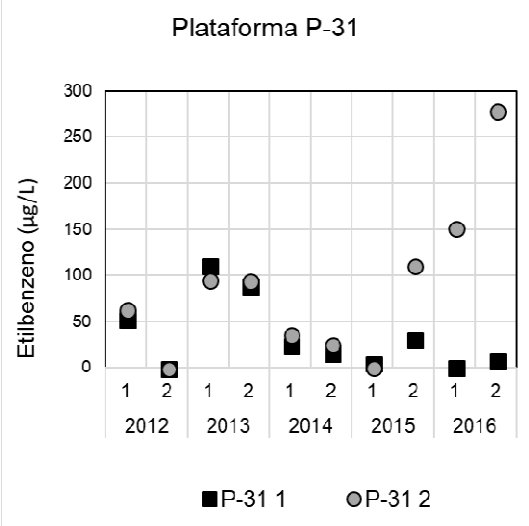
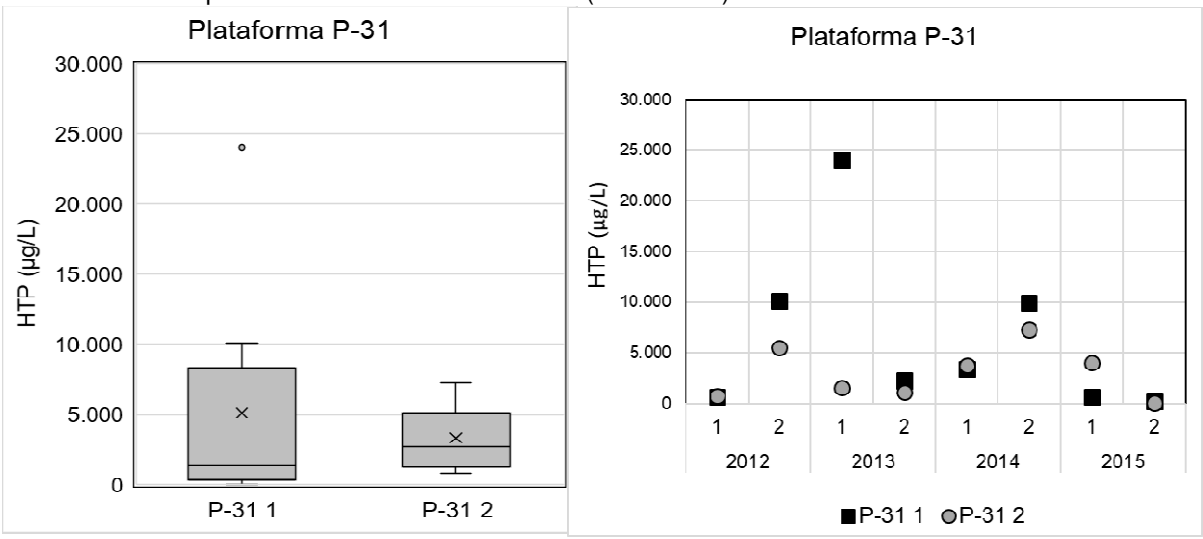
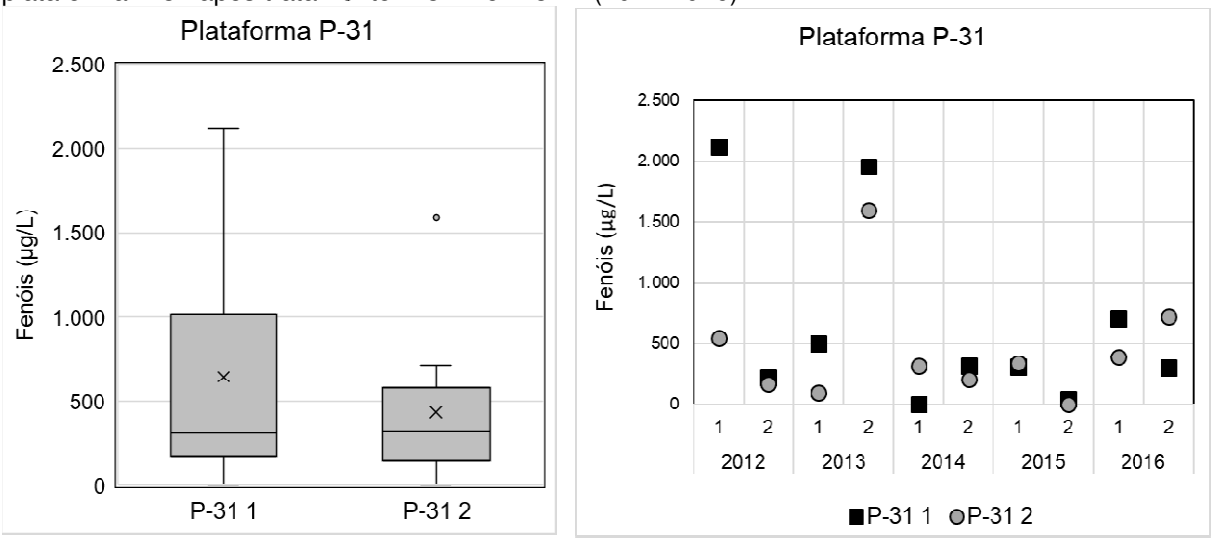


Figura 4.9 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de HTP: Água de produção da plataforma P-31 após tratamento P-31 1 e P-31 2 (2012-2016).



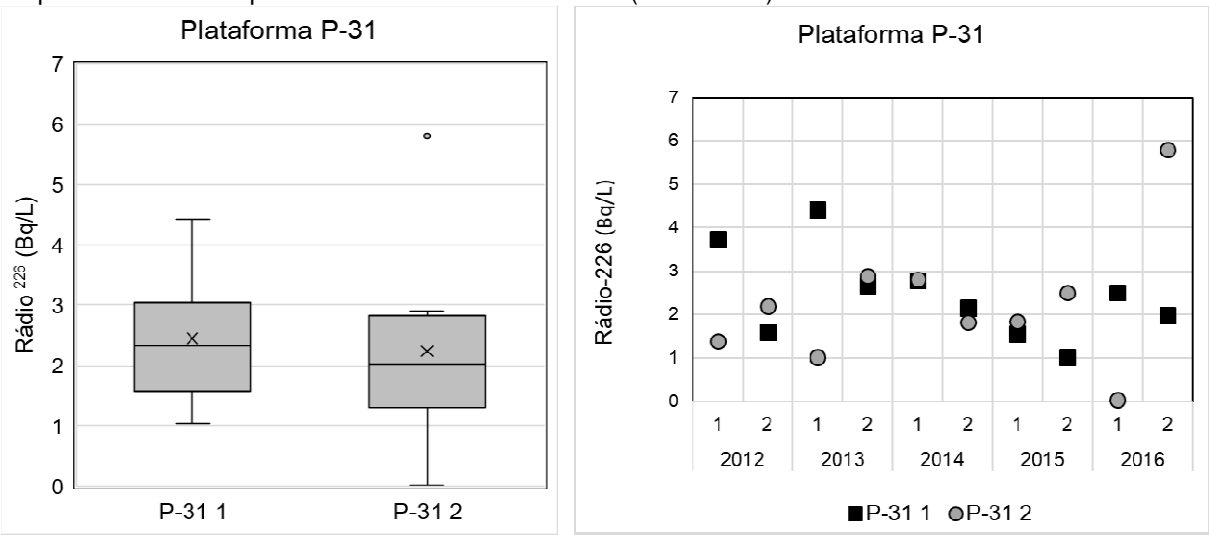
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
HTP	**P-31 1**	**8**	252,01	644	2.815,49	10.058	24.035,0	2.815,5	1
(µg/L)	**P-31 2**	**8**	10	841	2.663,00	5.170	7.277,4		

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



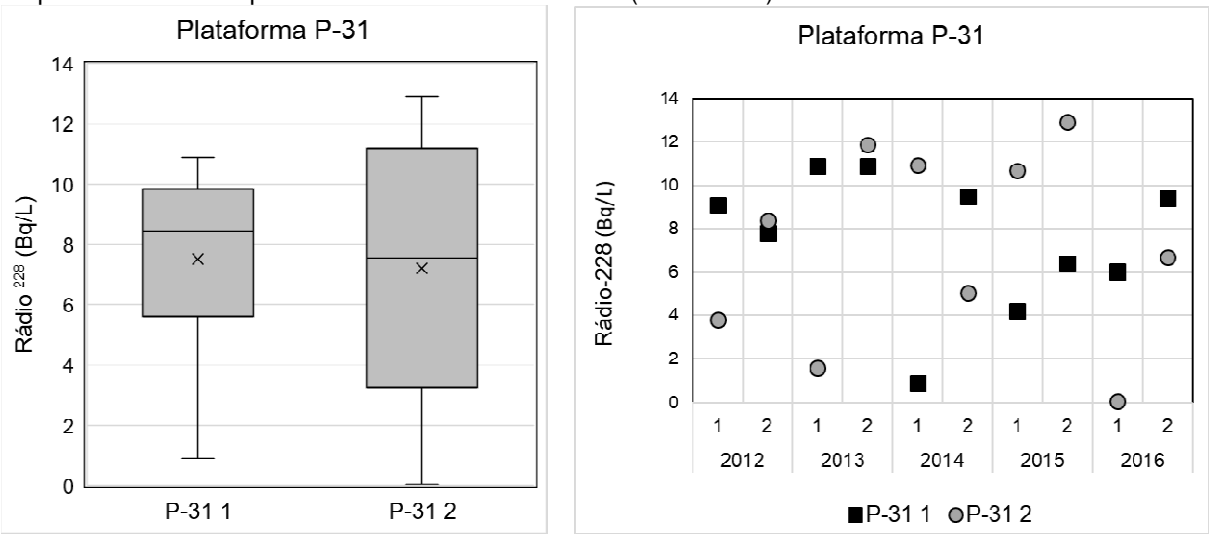
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Fenóis	**P-31 1**	**10**	0,100	170,49	310,60	1.014,49	2117,4	310,98	1
(µg/L)	**P-31 2**	**10**	0,015	145,38	322,08	582,78	1.590,6		

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



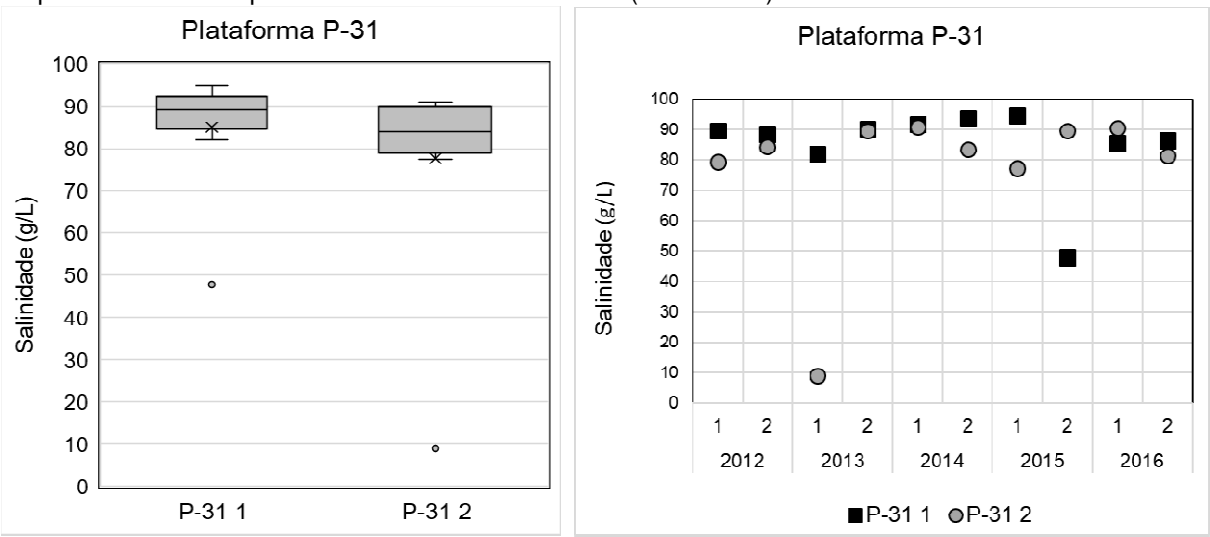
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Rádio-226	**P-31 1**	**10**	1,03	1,58	2,33	2,33	4,42	2,175	1
(Bq/L)	**P-31 2**	**10**	0,03	1,3	2,03	2,03	5,8		

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



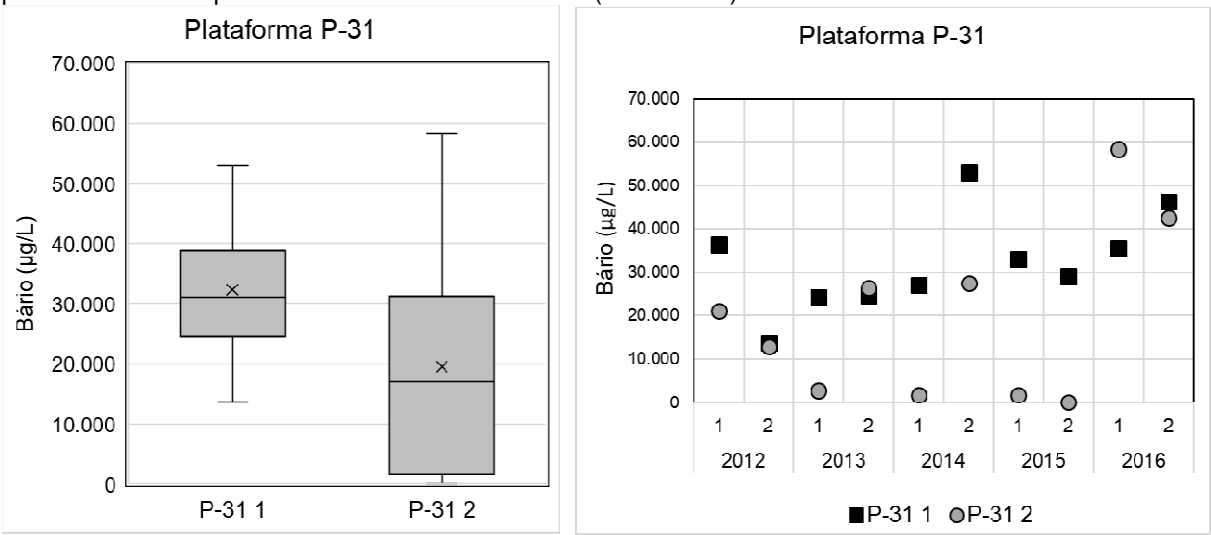
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Rádio-228	**P-31 1**	**10**	0,89	5,59	8,46	9,48	10,9	8,105	1
(Bq/L)	**P-31 2**	**10**	0,05	3,24	7,56	11,2	12,9		

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



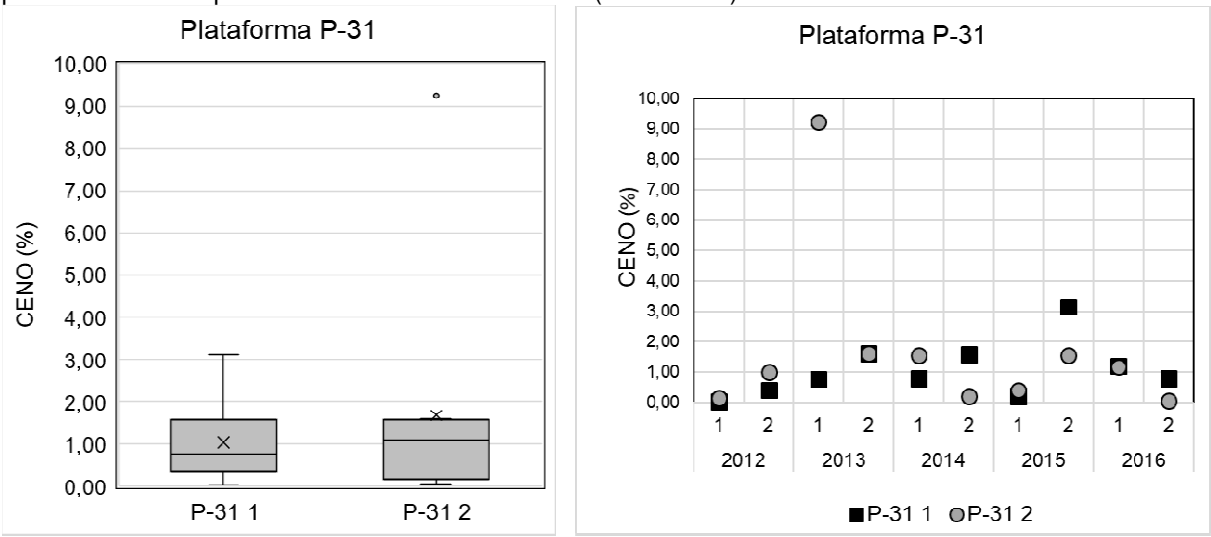
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Salinidade (g/L)	**P-31 1**	**10**	47,72	84,56	89,05	92,21	94,77	87,431	0,371
	P-31 2	**10**	8,88	78,89	83,99	89,83	90,92		

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



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

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



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

4.2.2 Plataforma P-57

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

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

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

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

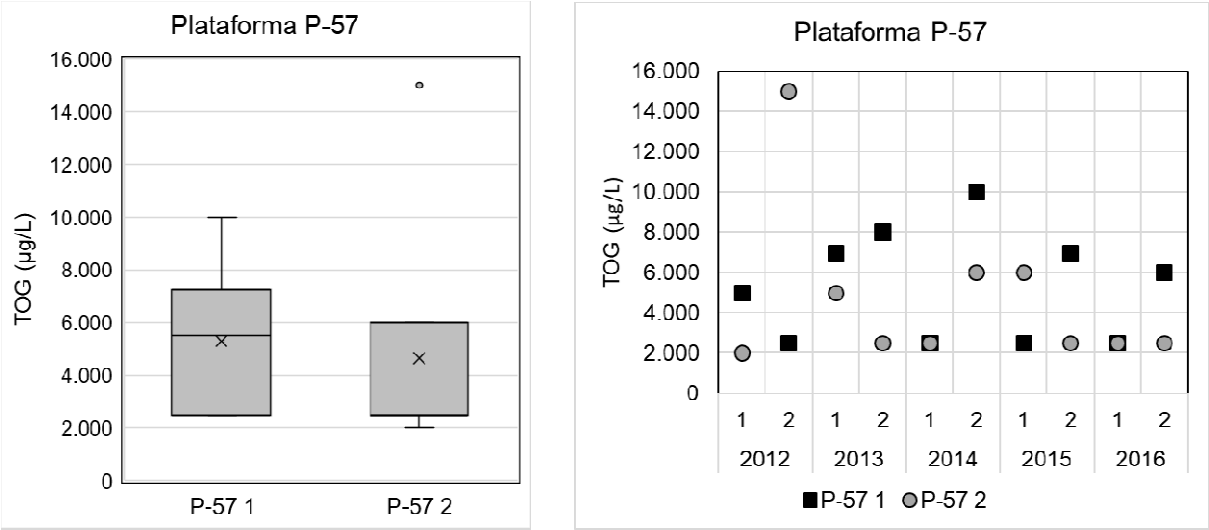
A salinidade foi o parâmetro de maior variação de concentração na água de produção entre os dois sistemas de tratamento de água de produção da P-57 (Figura 28).

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

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

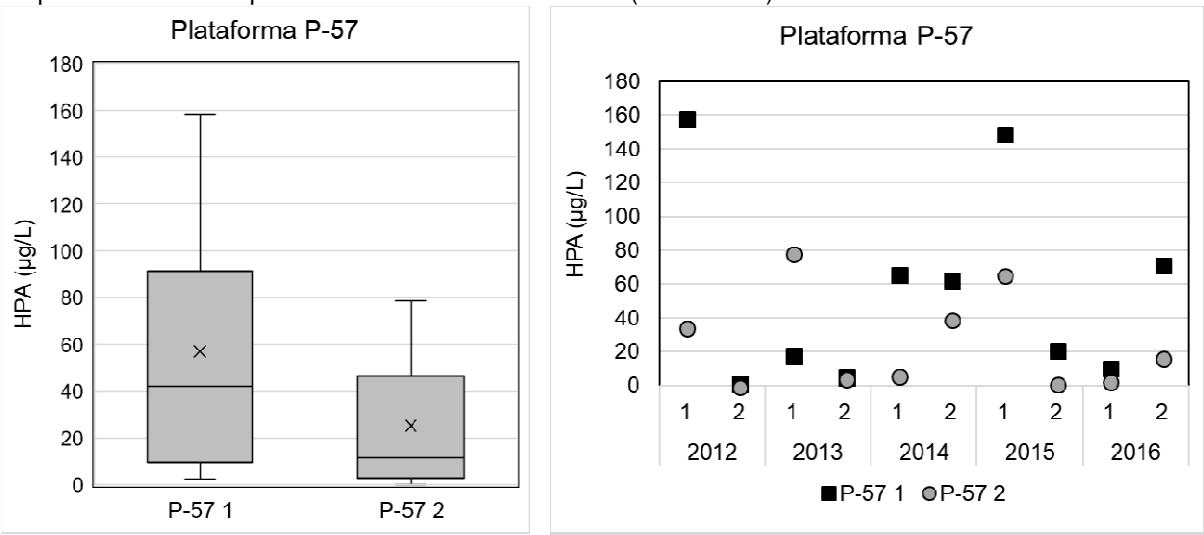
Especificamente sobre a toxicidade do efluente, verificou-se que mesmo com as reduções significativas das concentrações de algumas variáveis químicas, estas reduções não foram suficientes para a diminuição da toxicidade do efluente descartado pelo sistema P-57 2.

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



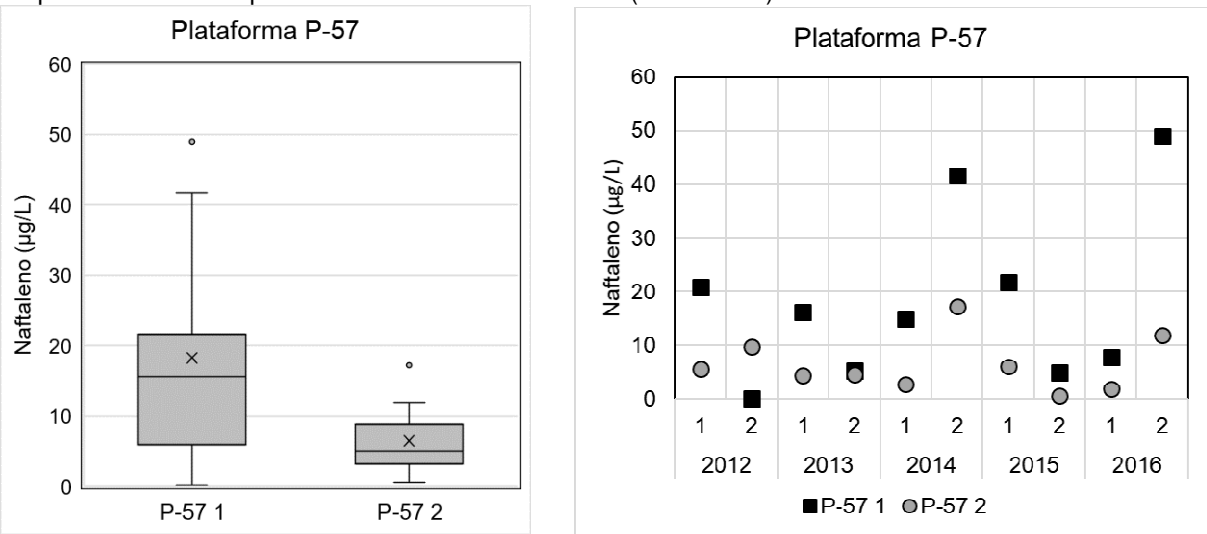
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
TOG (µg/L)	**P-57 1**	10	2.500	2.500	5.500	7.000	10.000	3.750	1
	P-57 2	10	2.000	2.500	2.500	5.750	15.000		

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



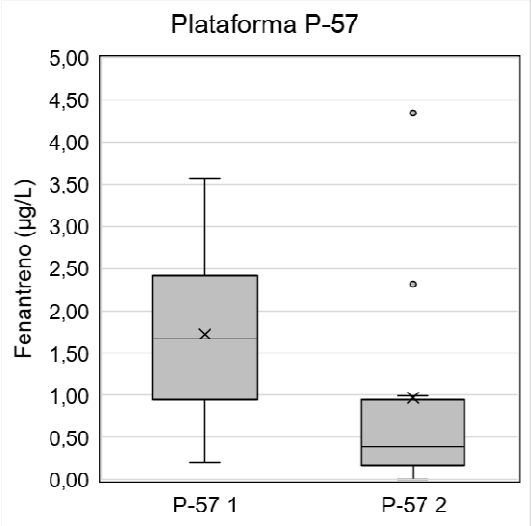
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
HPA	**P-57 1**	**10**	2,32	12,95	42,35	70,57	158,42	21,60	0,809
(µg/L)	**P-57 2**	**10**	1,60	4,80	16,96	39,59	78,57		

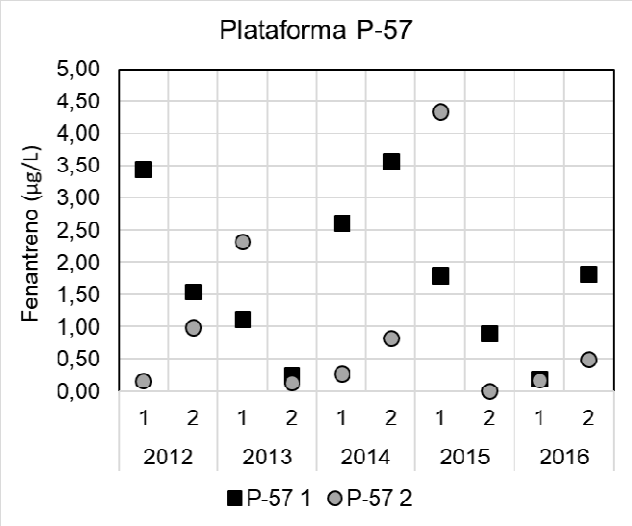
Figura 4.18 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Naftaleno: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016).



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

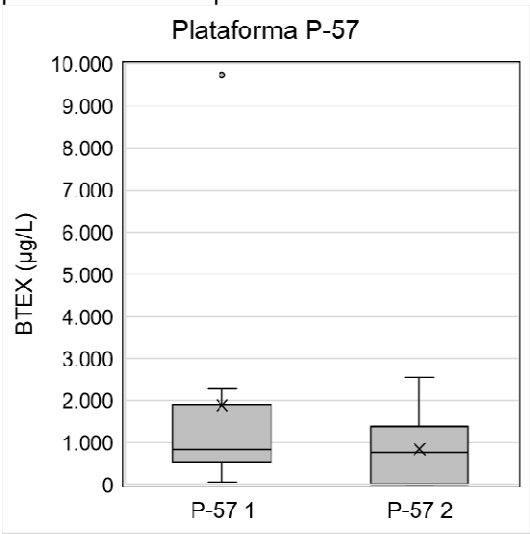
Figura 4.19 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Fenantreno: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016).

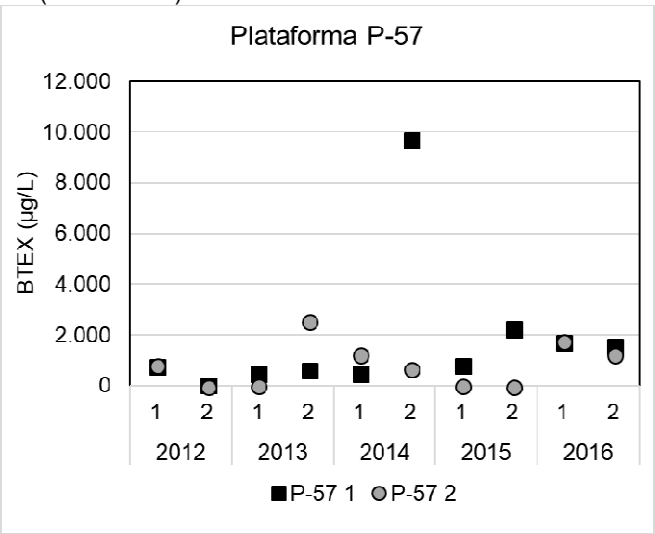




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Fenantreno	**P-57 1**	**10**	0,19	0,95	1,67	2,41	3,57	0,94	0,074
(µg/L)	**P-57 2**	**10**	0,001	0,16	0,38	0,95	4,35		

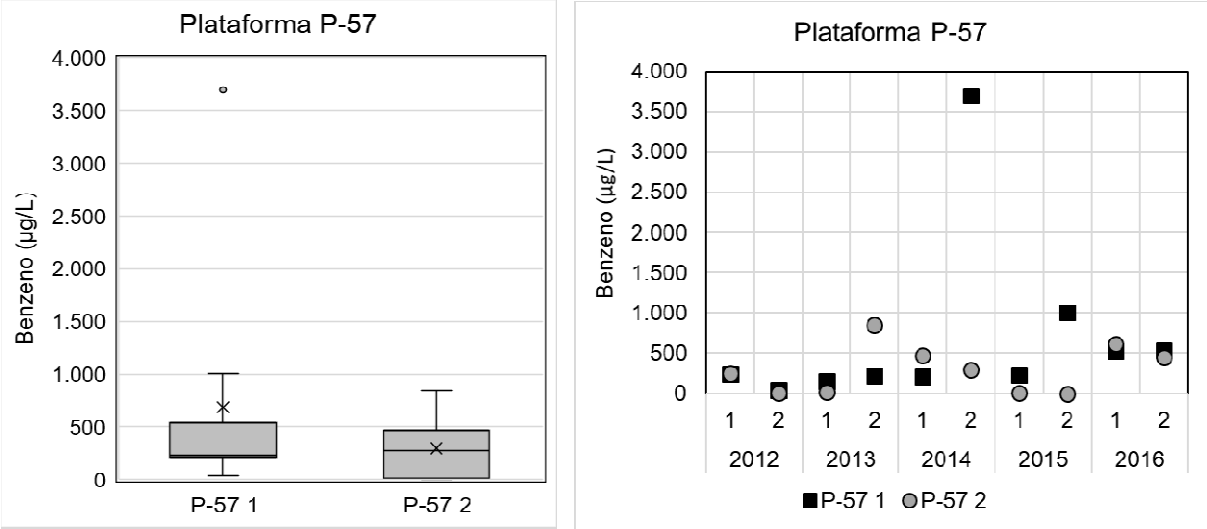
Figura 4.20 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de BTEX: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016).





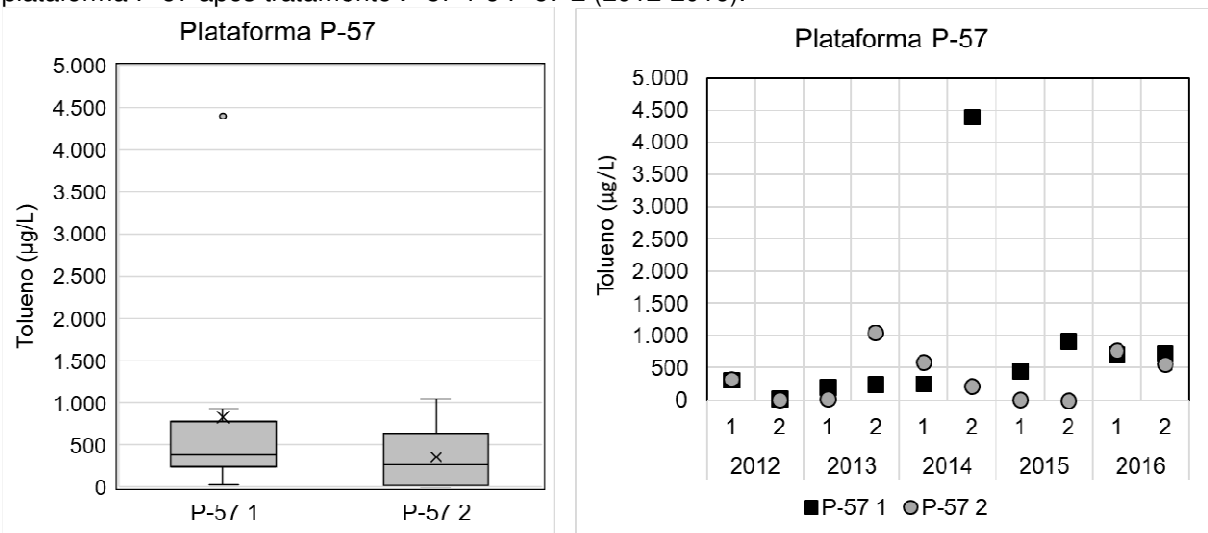
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
BTEX	**P-57 1**	**10**	68,4	570,45	826,30	1.727,83	9.736,07	823,2	1
(µg/L)	**P-57 2**	**10**	1	22,98	762,46	1.262,30	2.563,10		

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



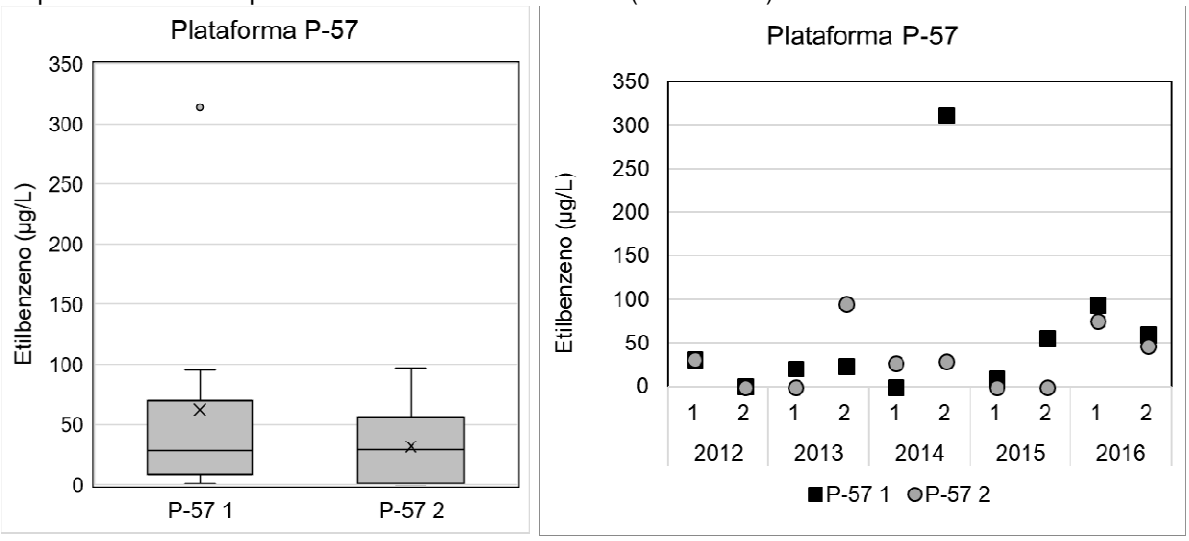
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Benzeno (µg/L)	**P-57 1**	**10**	37,00	210,89	233,02	539,91	3.696,67	244,45	0,371
	P-57 2	**10**	0,50	10,58	273,87	465,44	846,30		

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



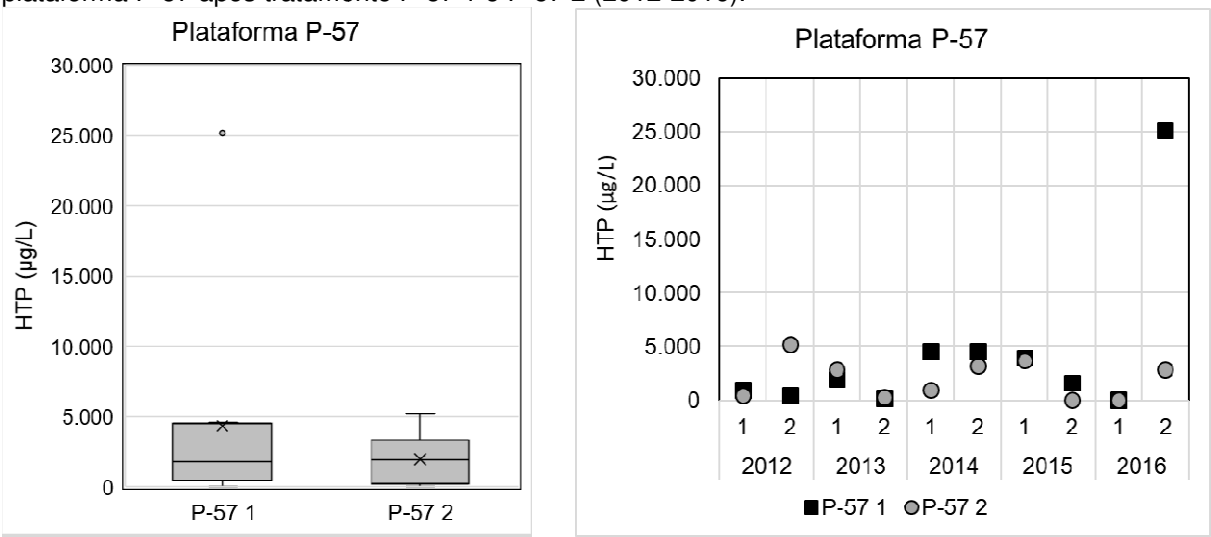
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Tolueno (µg/L)	**P-57 1**	**10**	20,80	249,13	382,79	723,55	4.395,70	321,55	1
	P-57 2	**10**	0,15	11,59	268,72	579,10	1.044,90		

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



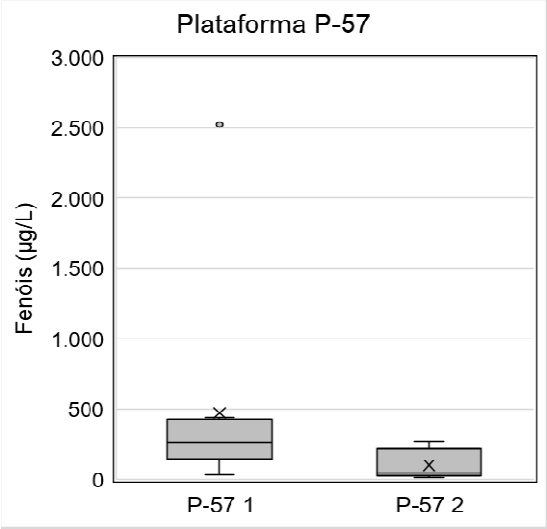
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Etilbenzeno	**P-57 1**	**10**	1,00	3,87	28,70	60,88	313,61	29,315	1
(µg/L)	**P-57 2**	**10**	0,50	1,00	29,32	44,39	96,90		

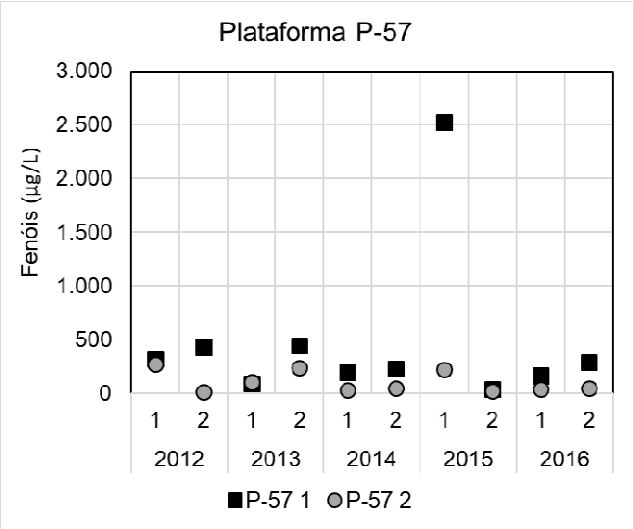
Figura 4.24 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de HTP: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016).



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

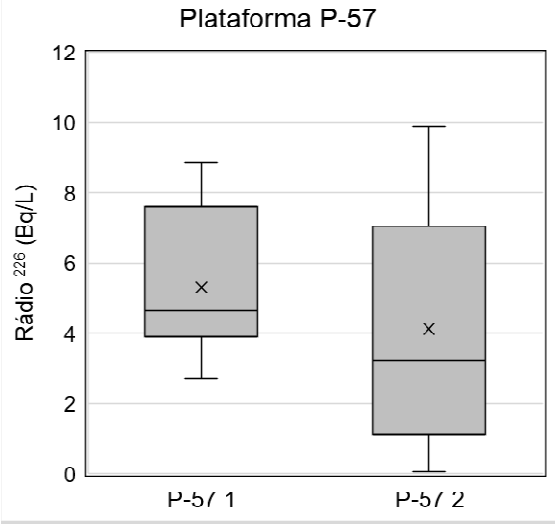
Figura 4.25 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Fenóis: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016).

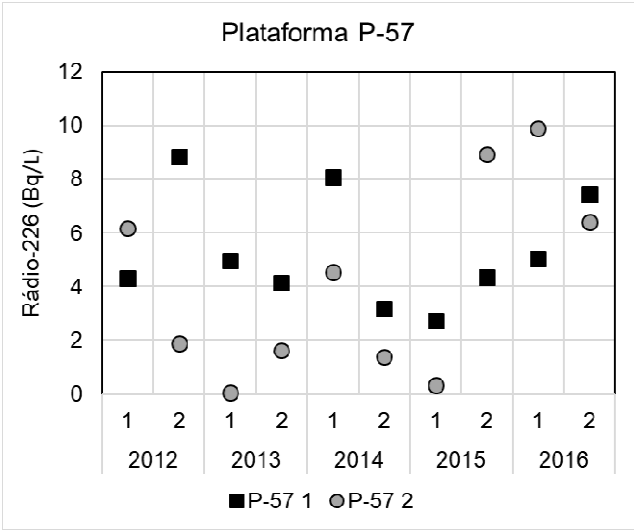




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Fenóis	**P-57 1**	**10**	35,06	172,85	260,71	399,41	2.522,58	181,22	0,074
(µg/L)	**P-57 2**	**10**	16,16	30,70	46,62	188,69	267,11		

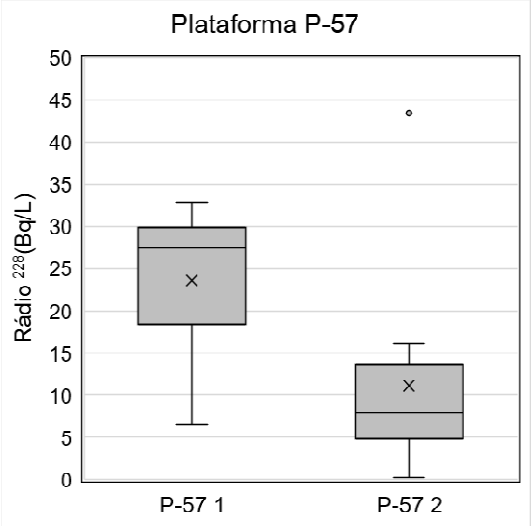
Figura 4.26: Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Rádio-226: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016).

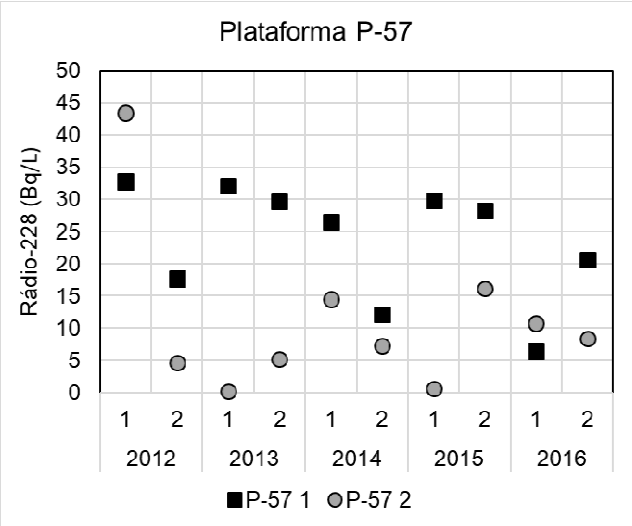




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Rádio-226	**P-57 1**	**10**	2,70	4,19	4,65	6,84	8,84	4,44	1
(Bq/L)	**P-57 2**	**10**	0,06	1,45	3,21	6,34	9,90		

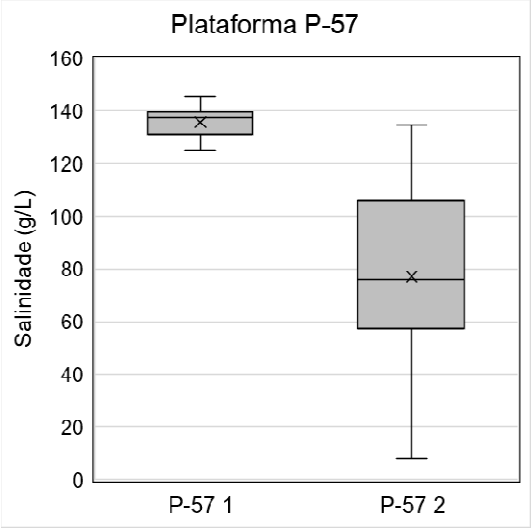
Figura 4.27 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Rádio-228: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016).

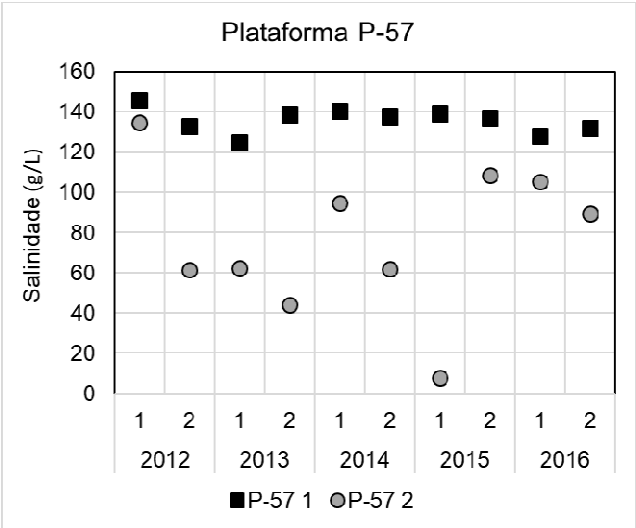




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Rádio-228	**P-57 1**	**10**	6,50	18,43	27,40	29,85	32,80	15,295	**0,007**
(Bq/L)	**P-57 2**	**10**	0,21	4,78	7,88	13,58	43,50		

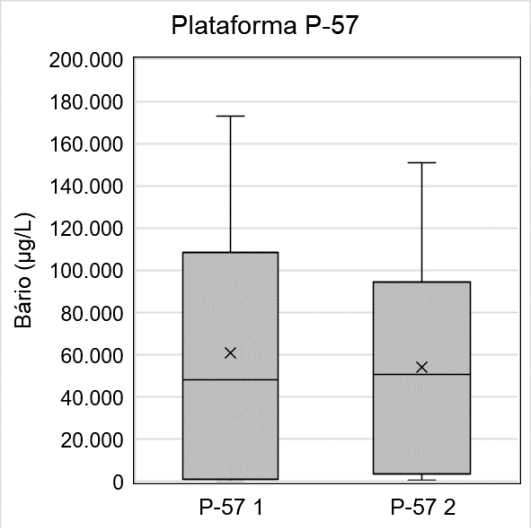
Figura 4.28 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Salinidade: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016).

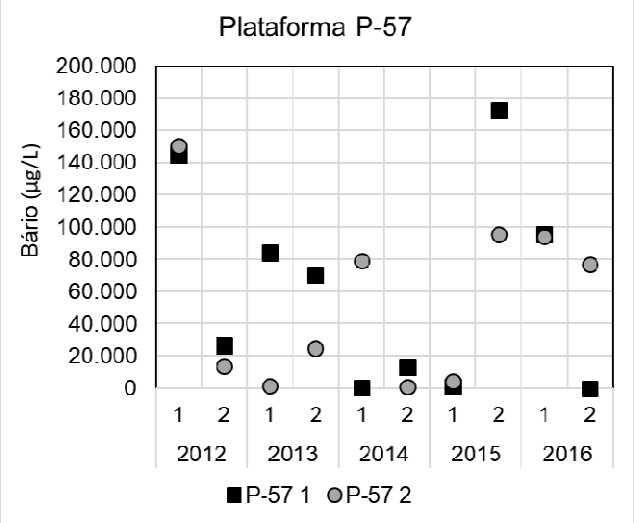




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Salinidade	**P-57 1**	**10**	125,05	132,05	137,48	139,11	145,65	126,60	**0,00**
(g/L)	**P-57 2**	**10**	7,90	61,58	76,03	102,64	134,82		

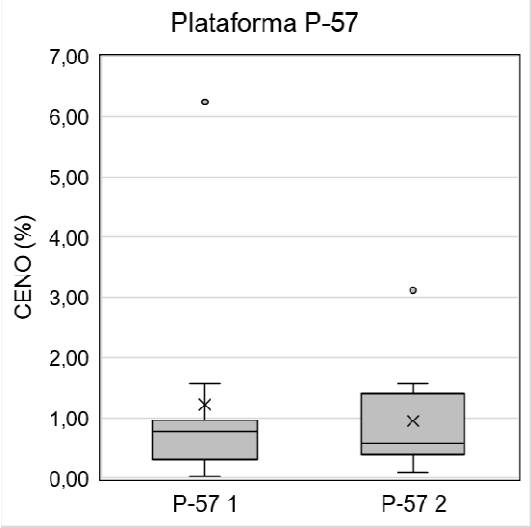
Figura 4.29 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Bário: Água de produção da plataforma P-57 após tratamento P-57 1 e P-57 2 (2012-2016).

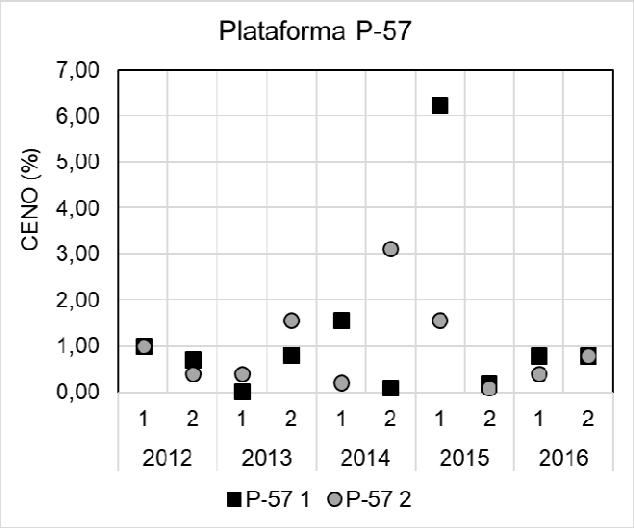




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Bário	**P-57 1**	**10**	1	3.968	48.270	92.900	173.000	48.270	1
(µg/L)	**P-57 2**	**10**	720	6.340	50.655	90.257	150.850		

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





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

4.2.3 Plataforma FPSO Espírito Santo

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

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

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

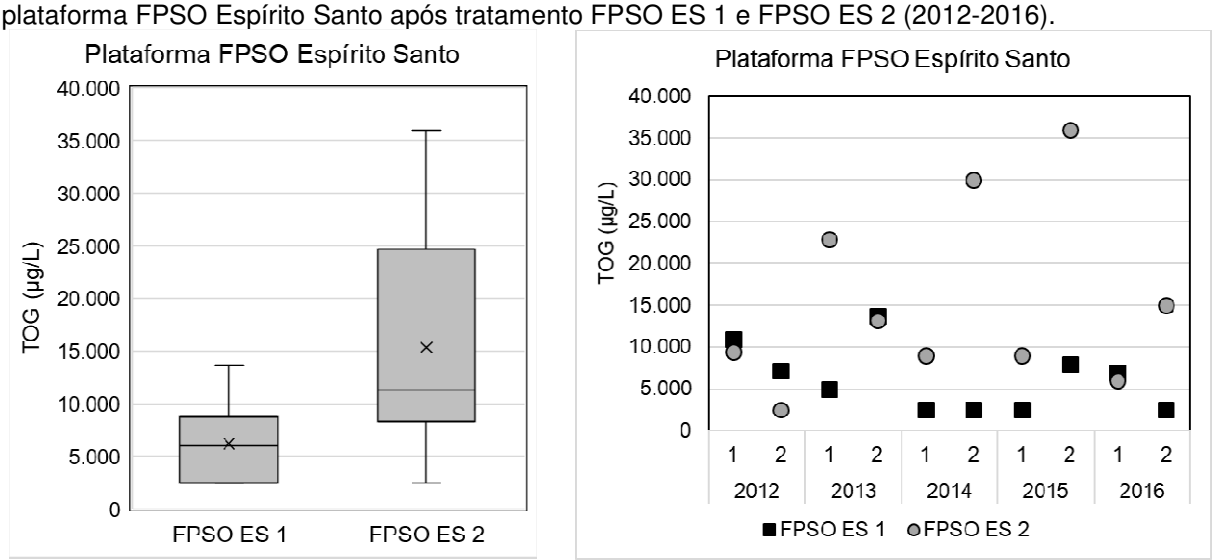
A Figura 4.31 indica que os teores de óleos e graxas da água de produção descartada por FPSO ES 1 foram inferiores aos descartados pelo tanque, FPSO ES 2. O teste de mediana de Mood para o TOG indicou que existiu diferença significativa entre a água de produção proveniente de cada um dos dois pontos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

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

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

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

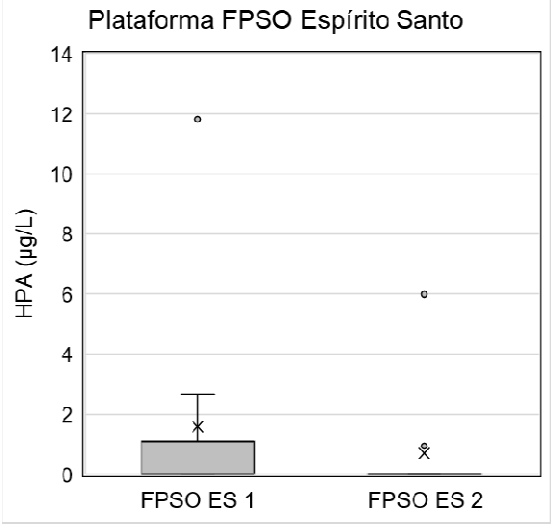
Figura 4.31 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de TOG: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016).



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

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

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



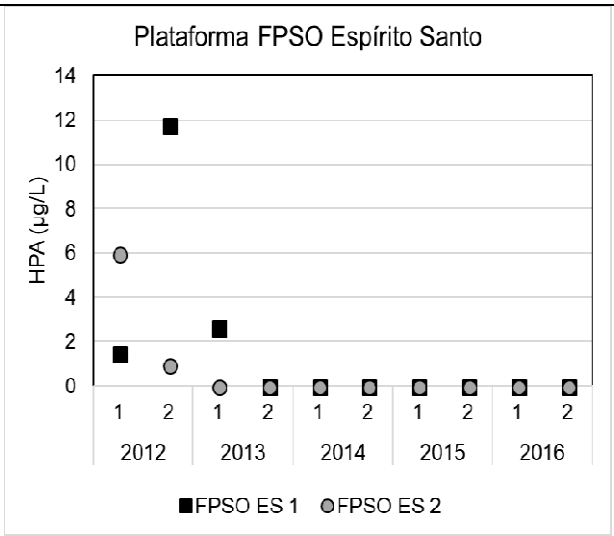
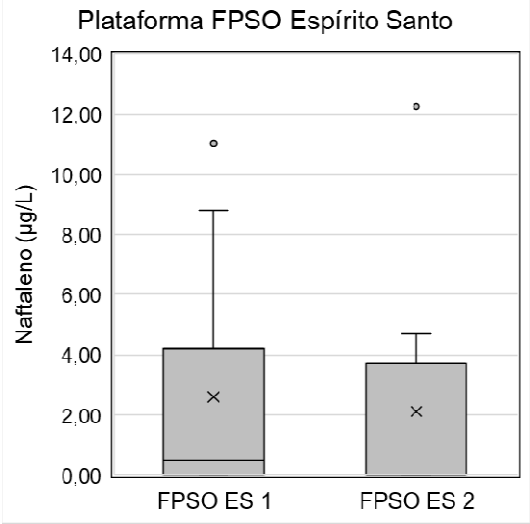
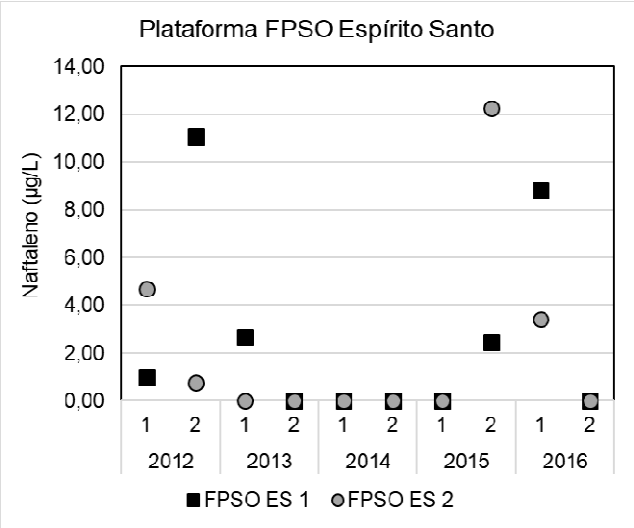


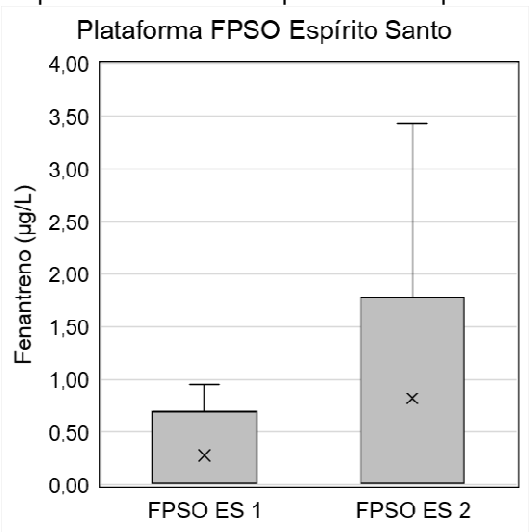
Figura 4.33 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Naftaleno: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016).

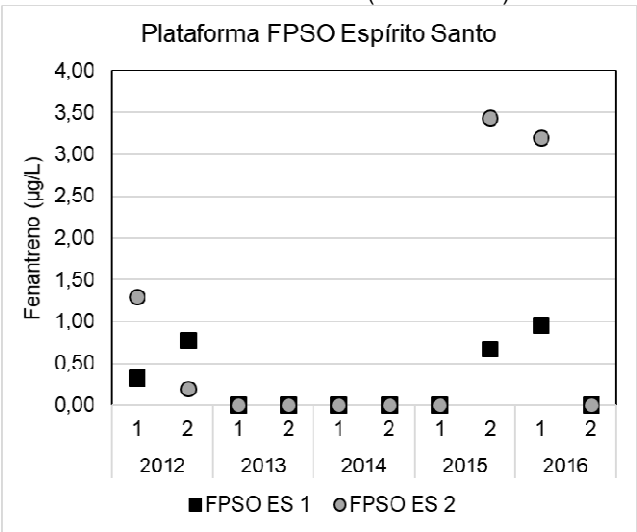




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Naftaleno	**FPSO ES 1**	10	0,009	0,009	0,50	4,20	11,05	0,009	0,653
(µg/L)	**FPSO ES 2**	10	0,009	0,009	0,009	3,73	12,25		

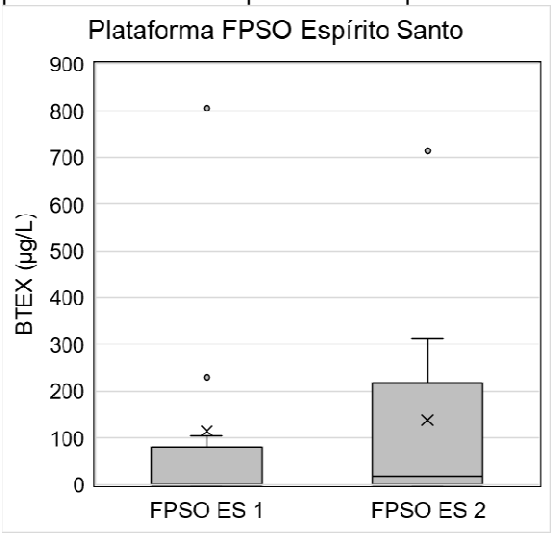
Figura 4.34 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Fenantreno: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016).

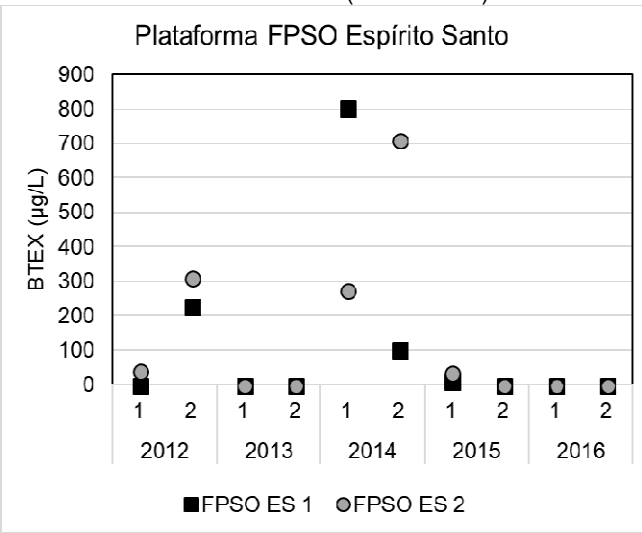




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Fenantreno (µg/L)	**FPSO ES 1**	10	0,009	0,009	0,009	0,70	0,96	0,009	1
	FPSO ES 2	10	0,009	0,009	0,009	1,78	3,43		

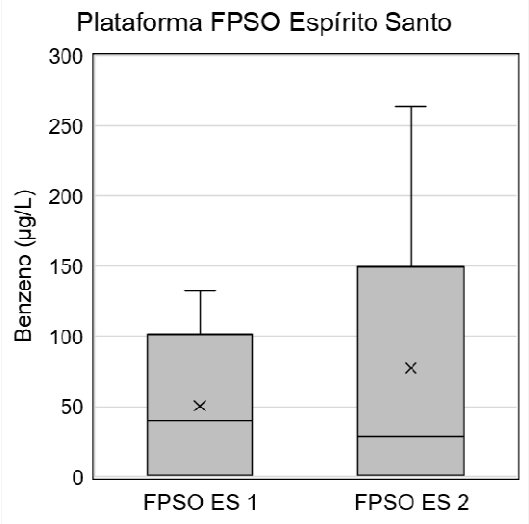
Figura 4.35 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de BTEX: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016).

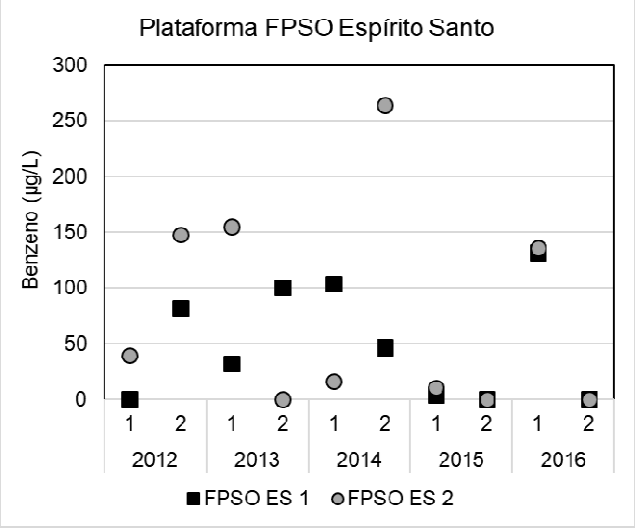




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
BTEX (µg/L)	**FPSO ES 1**	**10**	0,05	5,38	89,265	517,78	132,00	89,265	1
	FPSO ES 2	**10**	0,05	27,08	159,88	412,55	263,73		

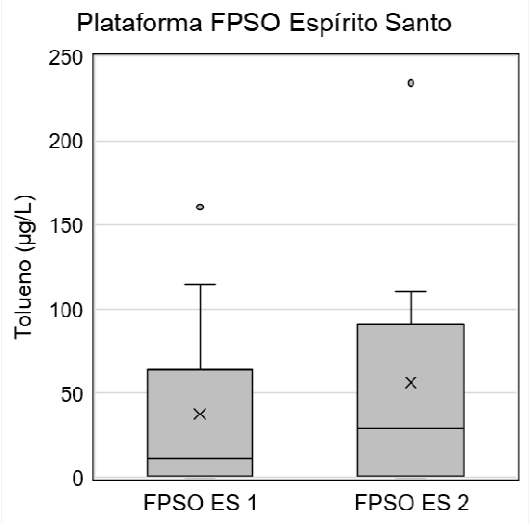
Figura 4.36 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Benzeno: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016).

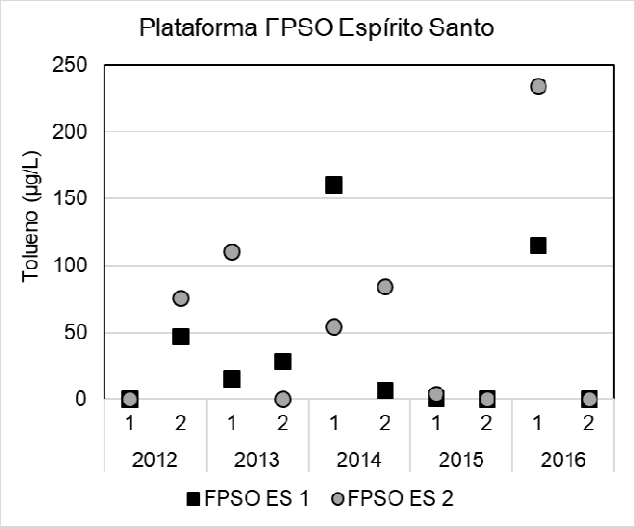




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Benzeno	**FPSO ES 1**	**10**	0,50	0,50	39,82	101,66	132,00	36,35	1
(µg/L)	**FPSO ES 2**	**10**	0,50	0,50	28,31	149,45	263,73		

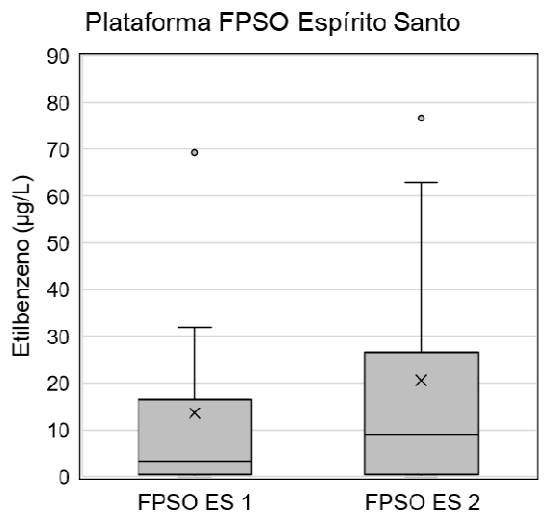
Figura 4.37 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Tolueno: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016).

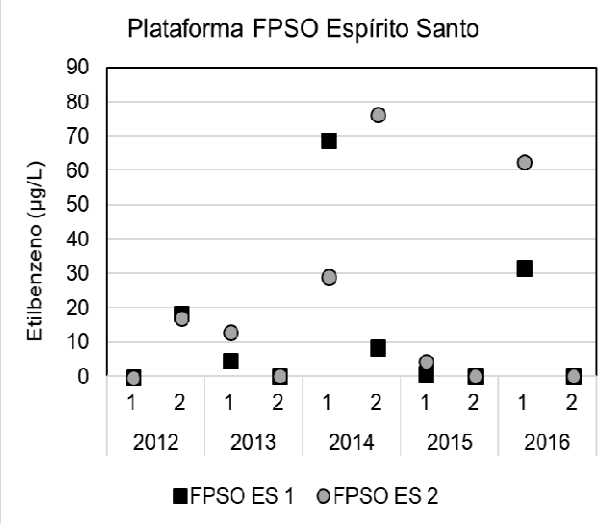




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Tolueno	**FPSO ES 1**	**10**	0,001	0,50	11,48	63,85	160,38	11,475	1
(µg/L)	**FPSO ES 2**	**10**	0,01	0,50	29,55	90,82	234,00		

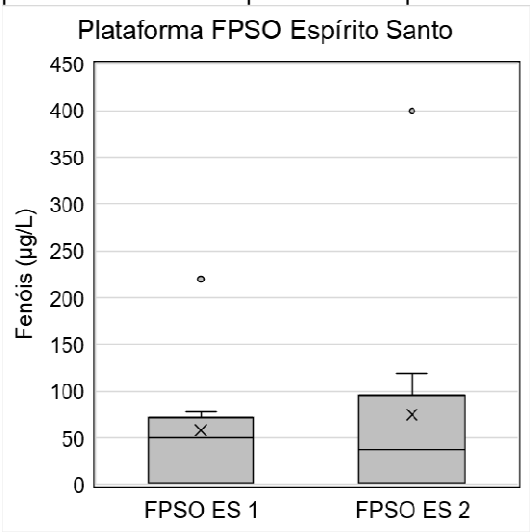
Figura 4.38 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Etilbenzeno: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016).

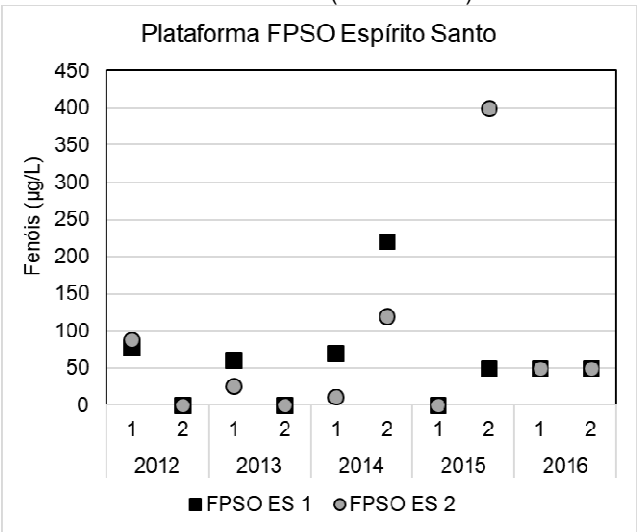




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Etilbenzeno (µg/L)	**FPSO ES 1**	**10**	0,001	0,50	3,03	22,18	69,18	4,830	1
	FPSO ES 2	**10**	0,01	0,50	8,94	37,93	76,77		

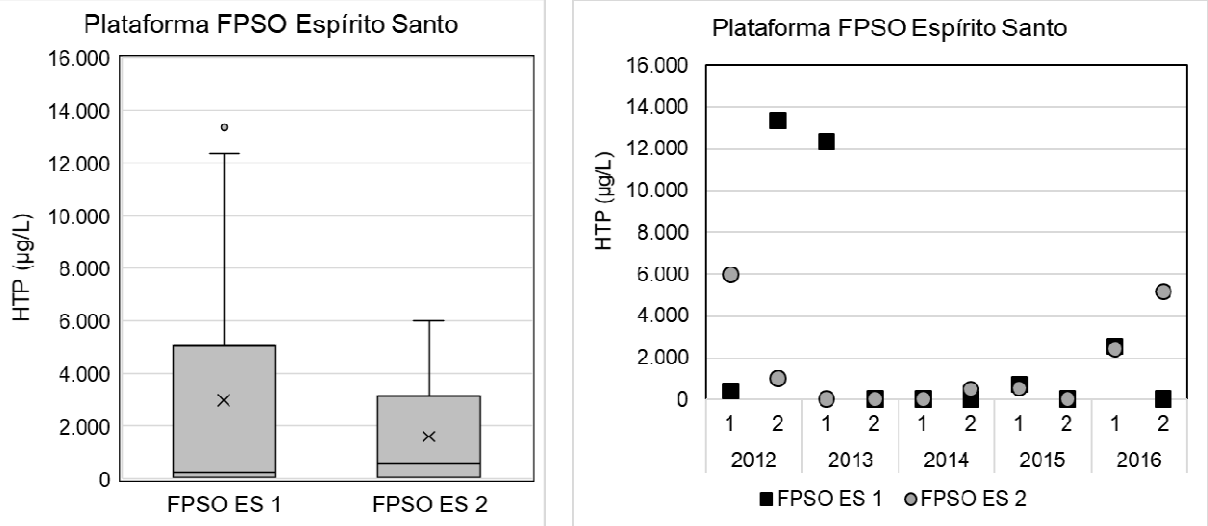
Figura 4.39 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Fenóis: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016).





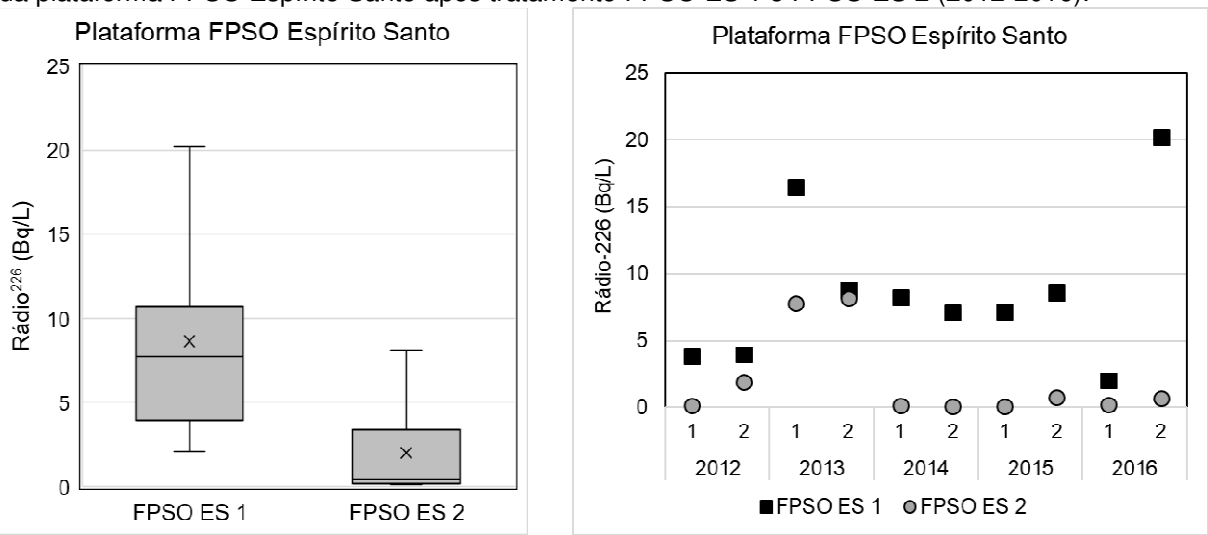
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Fenóis (µg/L)	**FPSO ES 1**	**10**	1,00	1,00	50,00	72,00	220,00	50	0,639
	FPSO ES 2	**10**	1,00	1,00	38,00	95,75	400,00		

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



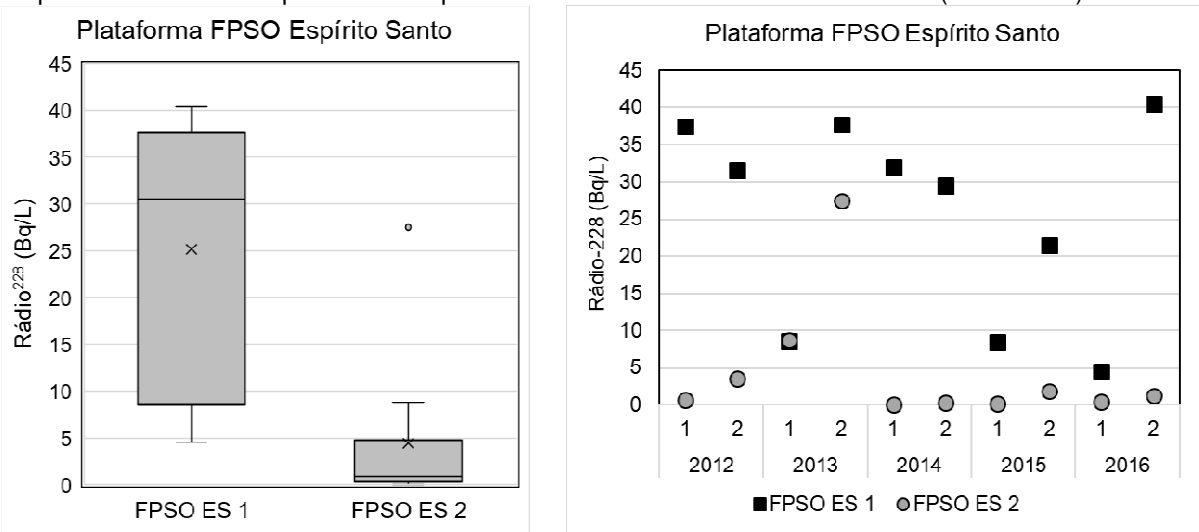
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
HTP (µg/L)	**FPSO ES 1**	10	60,00	60,00	250,00	5.037,75	13.350,80	485,8	0,371
	FPSO ES 2	10	60,00	60,00	559,00	3.147,75	6.000,00		

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



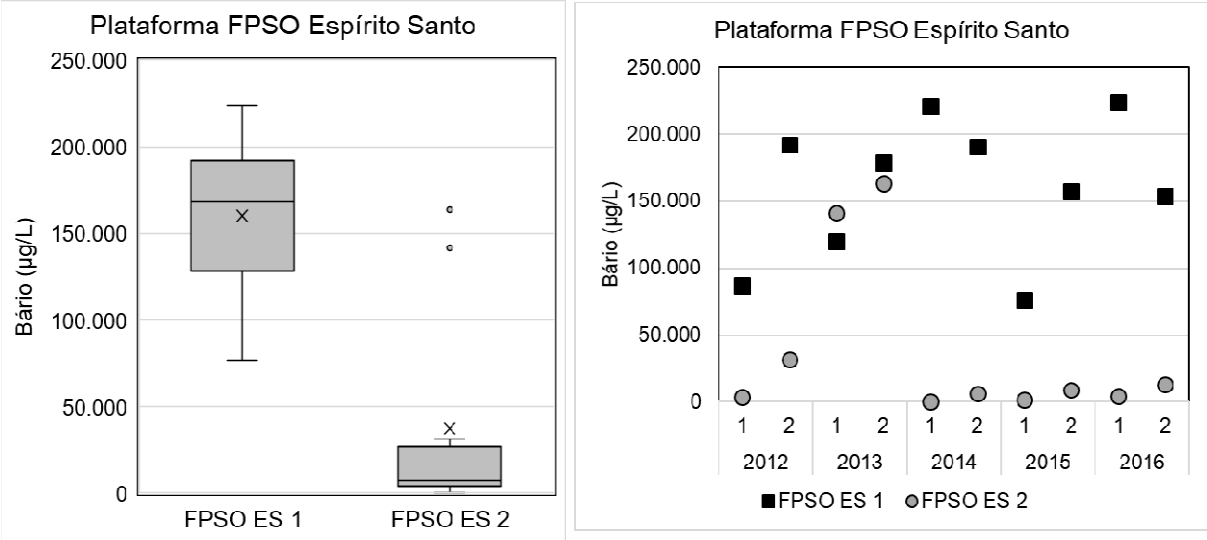
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Rádio-226 (Bq/L)	**FPSO ES 1**	10	2,06	3,93	7,72	10,68	20,20	3,9	**0,007**
	FPSO ES 2	10	0,10	0,15	0,45	3,36	8,15		

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



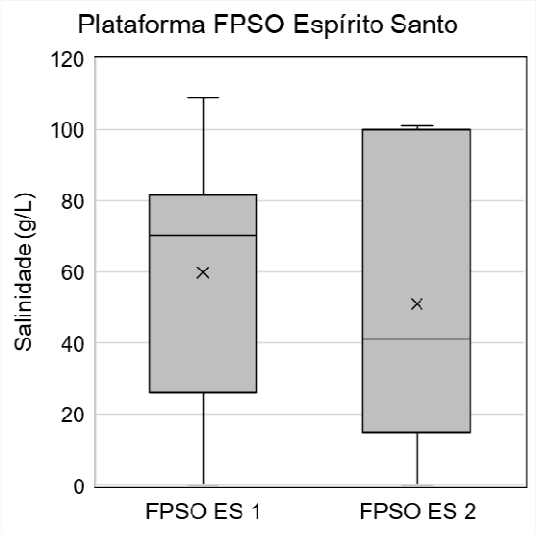
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Rádio-228	**FPSO ES 1**	10	4,48	8,53	30,55	37,55	40,40	8,52	**0,007**
(Bq/L)	**FPSO ES 2**	10	0,05	0,28	0,93	4,79	27,50		

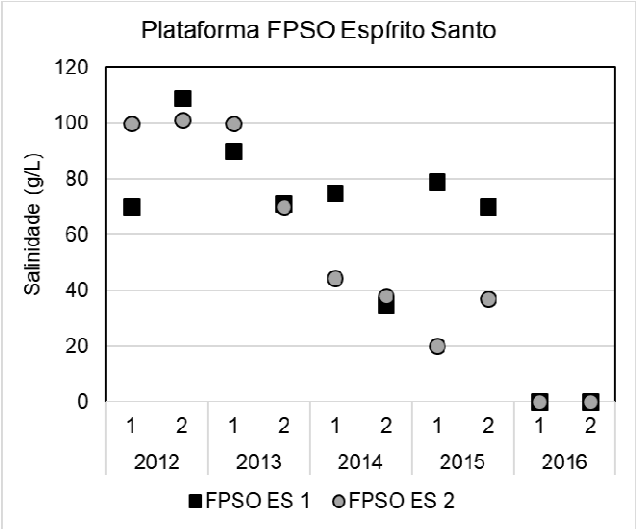
Figura 4.43 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Bário: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016).



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

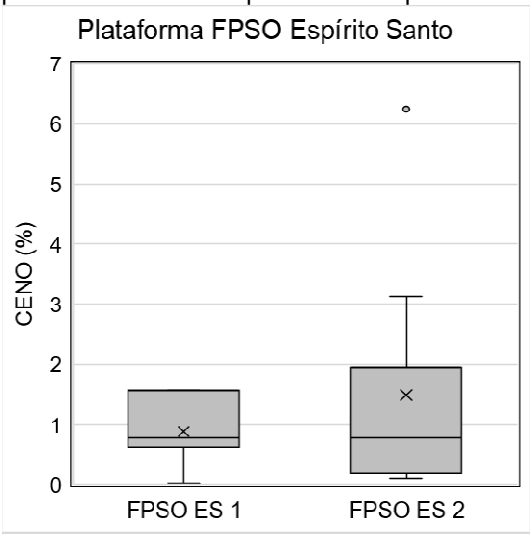
Figura 4.44 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Salinidade: Água de produção da plataforma FPSO Espírito Santo após tratamento FPSO ES 1 e FPSO ES 2 (2012-2016).

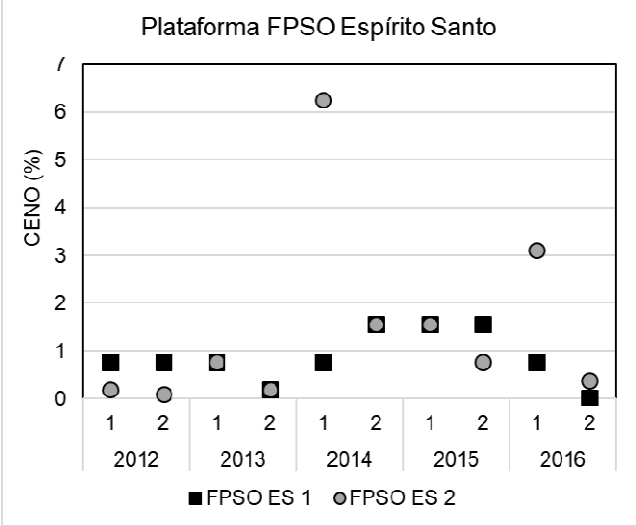




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Salinidade (g/L)	**FPSO ES 1**	**10**	0,06	26,06	70,50	81,75	109,00	70	0,361
	FPSO ES 2	**10**	0,03	15,01	41,13	100,00	101,00		

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





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

4.2.4 Plataforma FPSO Fluminense

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

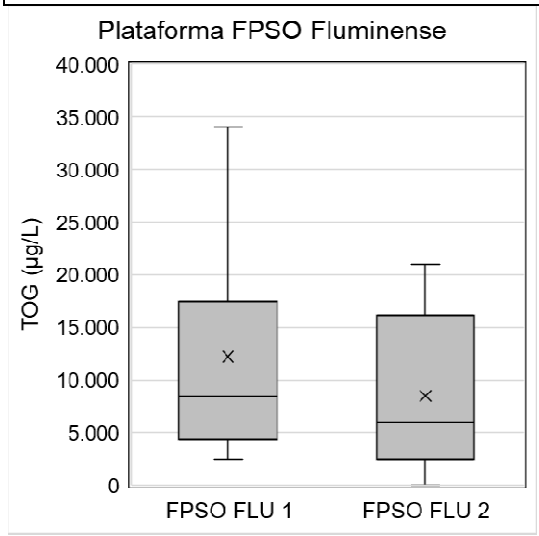
Embora as diferenças tenham sido estatisticamente significativas apenas para os parâmetros fenóis, rádio-226, rádio-228 e bário, observou-se que as concentrações dos contaminantes analisados na água de produção provenientes do sistema de tratamento que utilizou filtros foram aparentemente inferiores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

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

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

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

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



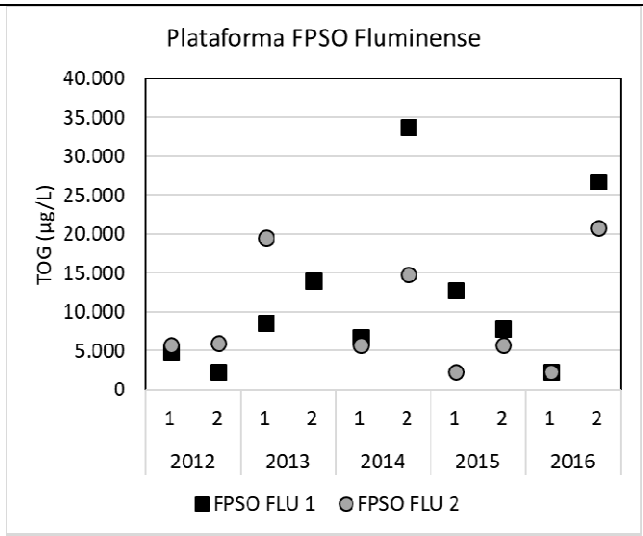
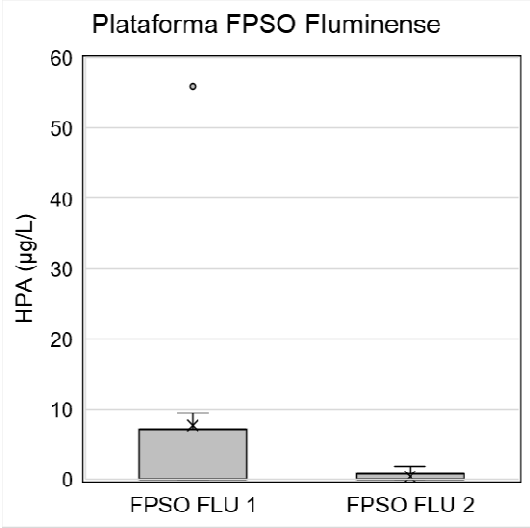
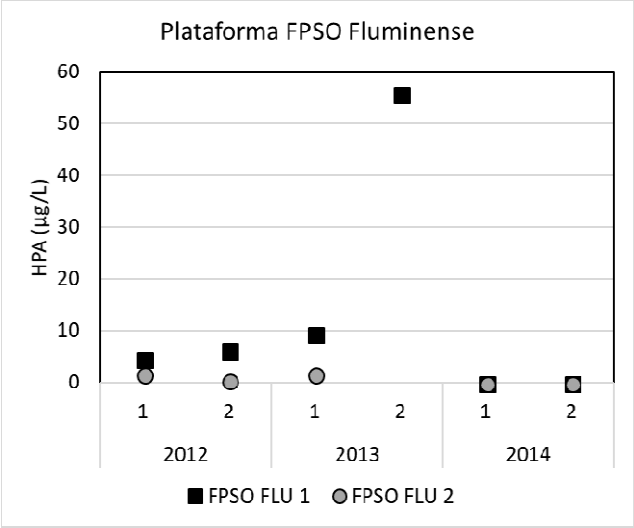


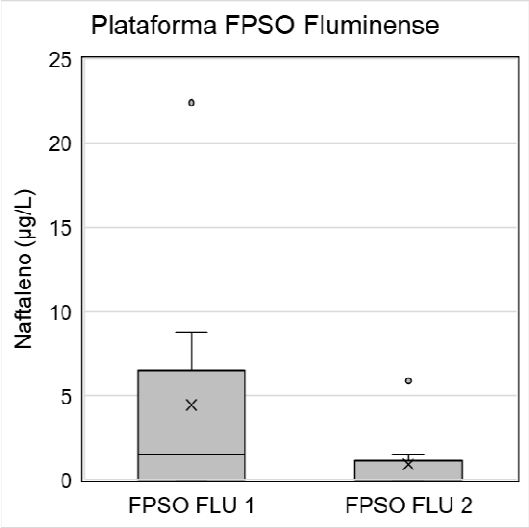
Figura 4.47 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de HPA (totais): Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016).

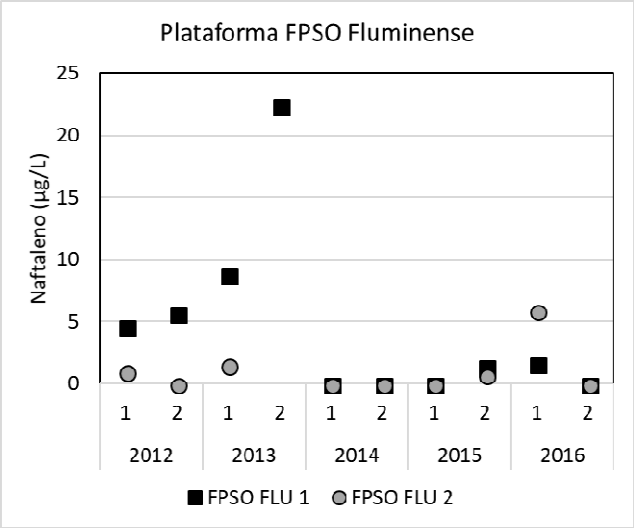




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
HPA	**FPSO FLU 1**	**6**	0,009	0,009	5,59	21,08	55,90	1,73	0,122
(µg/L)	**FPSO FLU 2**	**5**	0,009	0,009	0,44	1,77	1,81		

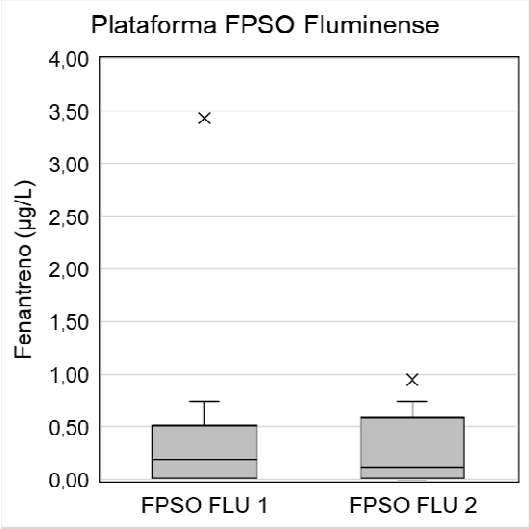
Figura 4.48 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Naftaleno: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016).

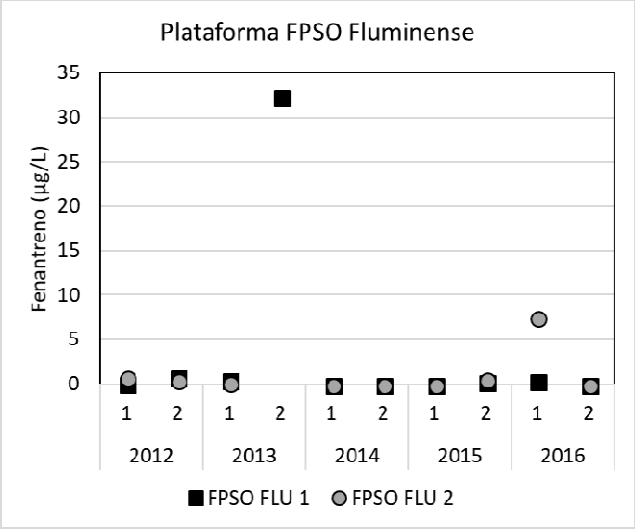




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Naftaleno (µg/L)	**FPSO FLU 1**	**10**	0,009	0,009	1,490	6,48	22,39	0,736	0,245
	FPSO FLU 2	**9**	0,009	0,009	0,009	1,25	5,88		

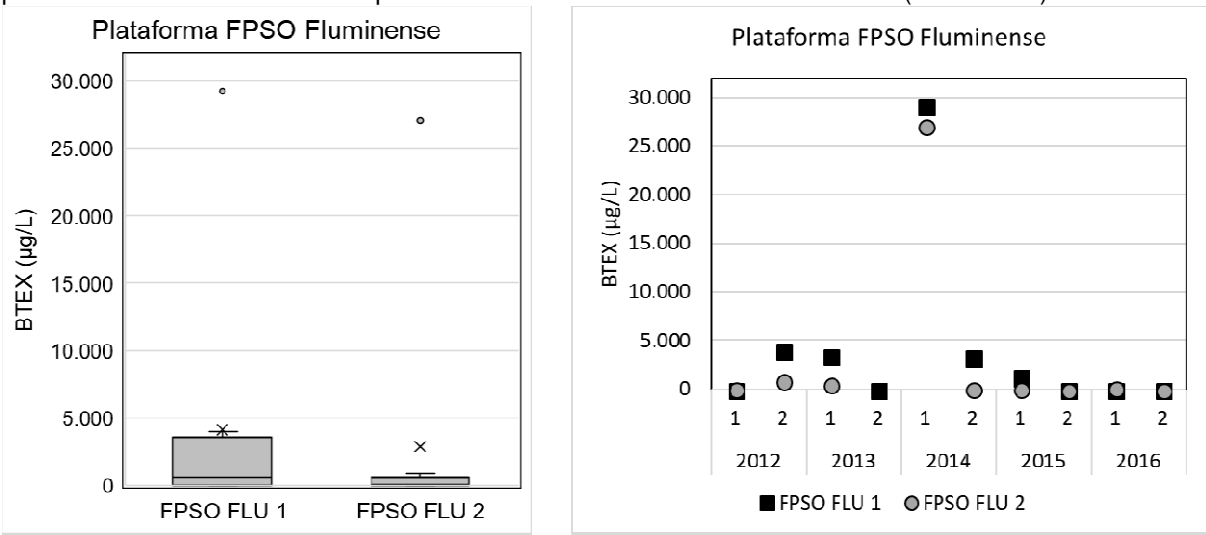
Figura 4.49 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Fenantreno: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016). (sem valores atípicos no Boxplot).





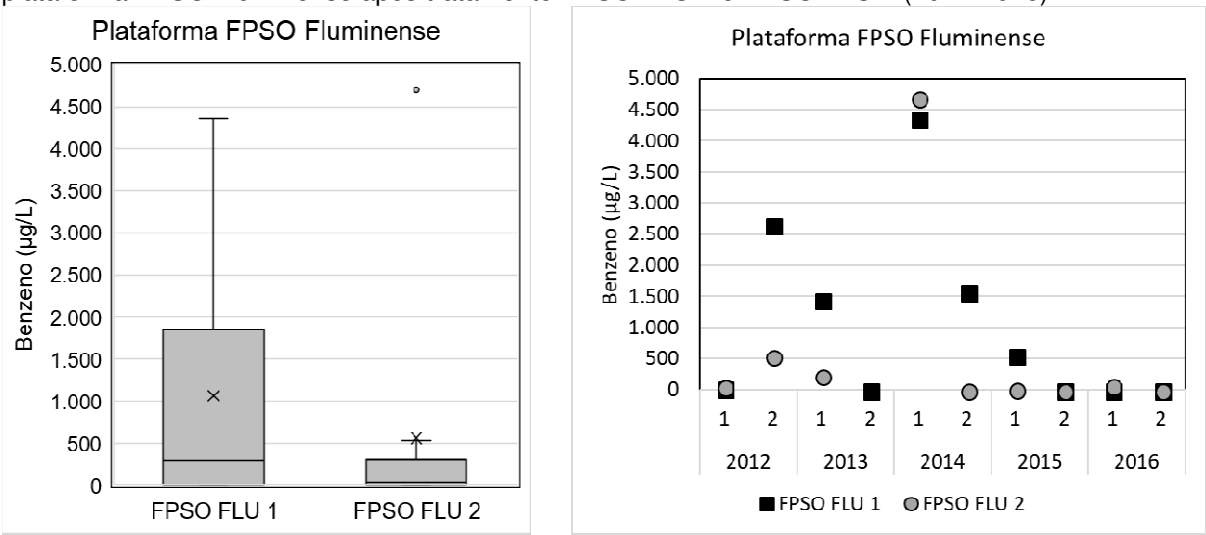
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Fenantreno (µg/L)	**FPSO FLU 1**	**10**	0,009	0,009	0,19	0,52	32,40	0,22	0,809
	FPSO FLU 2	**9**	0,009	0,009	0,22	0,64	7,50		

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



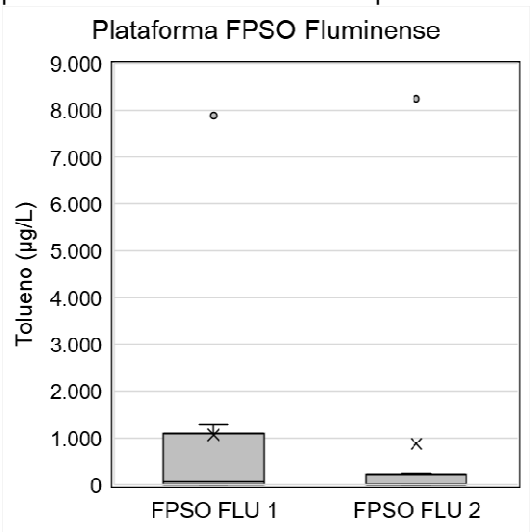
		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
BTEX	**FPSO FLU 1**	**10**	2,5	2,5	622,78	1.845,76	29.227,74	65,845	0,809
(µg/L)	**FPSO FLU 2**	**9**	2,5	14,55	65,80	697,26	27.091,15		

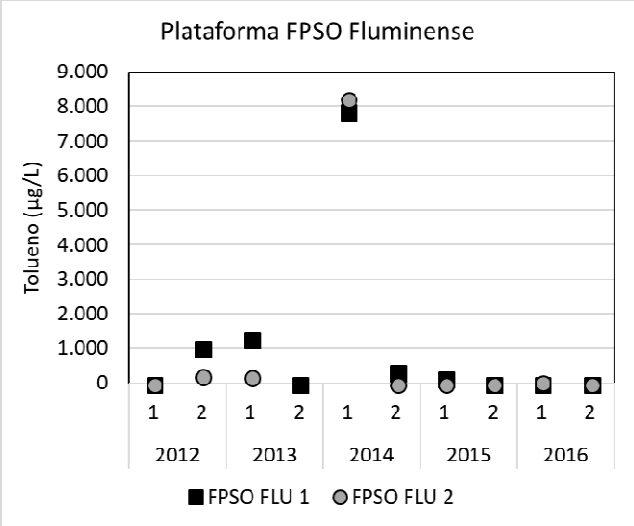
Figura 4.51 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Benzeno: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016).



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

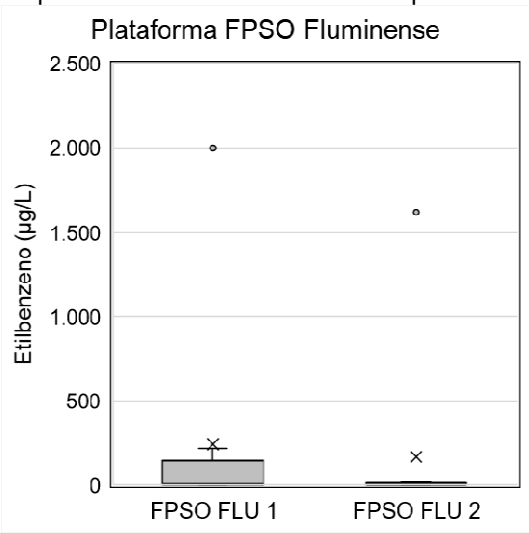
Figura 4.52 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Tolueno: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016).

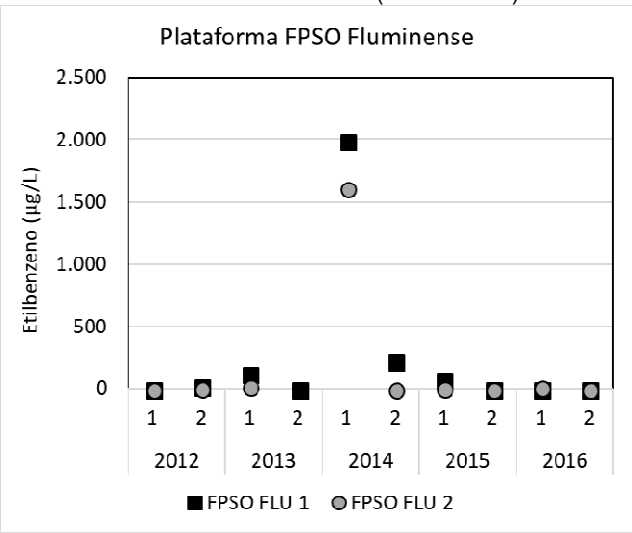




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Tolueno (µg/L)	**FPSO FLU 1**	**10**	0,01	0,5	71,13	1.103,50	7.892,35	2,09	0,809
	FPSO FLU 2	**9**	0,03	0,5	2,09	216,50	8.252,09		

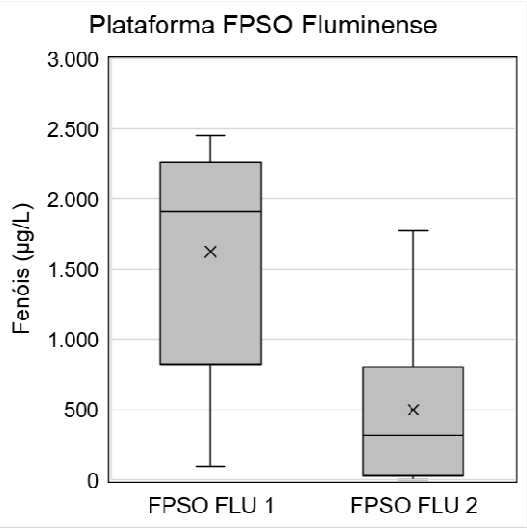
Figura 4.53 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Etilbenzeno: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016).

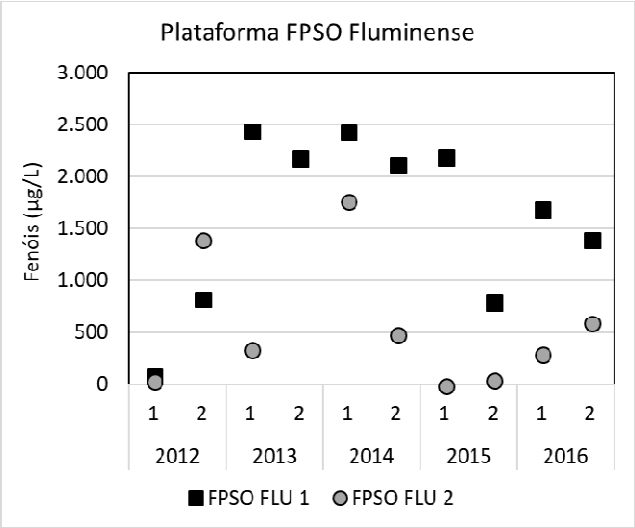




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Etilbenzeno (µg/L)	**FPSO FLU 1**	**10**	0,01	0,5	8,60	146,43	1.996,01	2,53	0,809
	FPSO FLU 2	**9**	0,03	0,5	2,53	14,85	1.616,05		

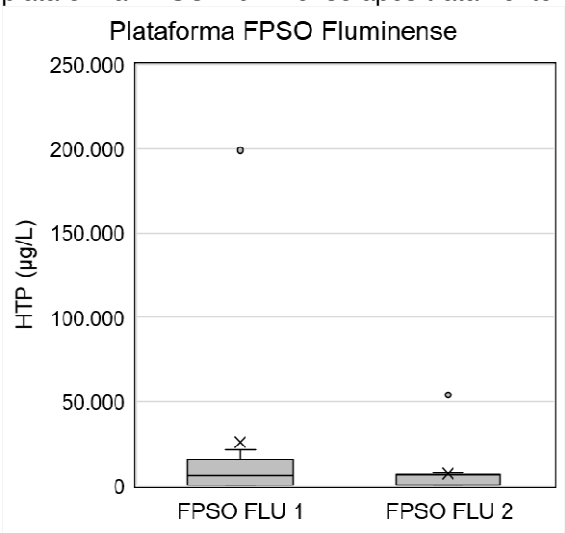
Figura 4.54 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Fenóis: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016).

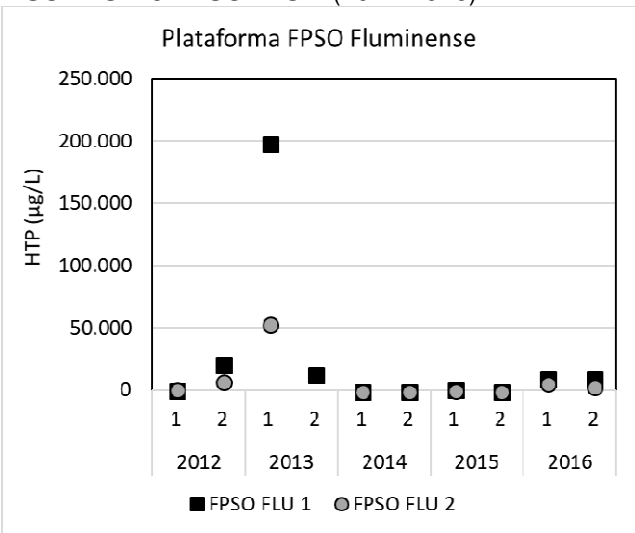




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Fenóis	**FPSO FLU 1**	**10**	94,00	824,75	1.915,00	2.261,50	2.452,00	833	**0,037**
(µg/L)	**FPSO FLU 2**	**9**	1,00	43,50	344,00	1.003,00	1.773,00		

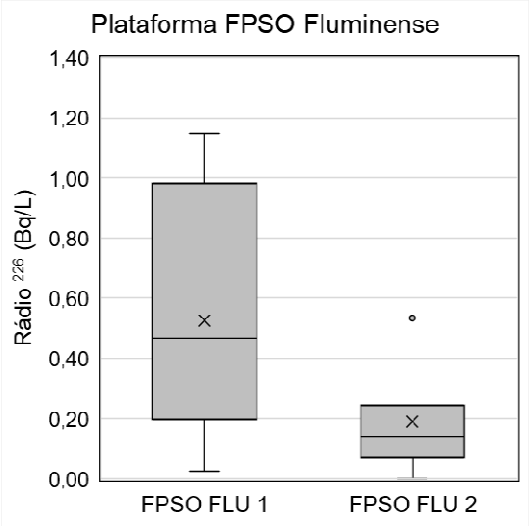
Figura 4.55 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de HTP: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016).

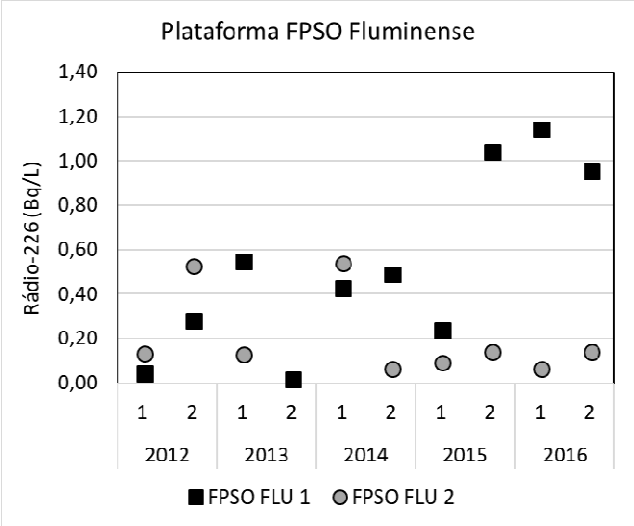




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
HTP	**FPSO FLU 1**	10	60,00	60,00	5.862,25	15.663,95	199.043,0	1573,5	0,809
(µg/L)	**FPSO FLU 2**	9	60,00	60,00	1.100,00	6.992,70	53.818,0		

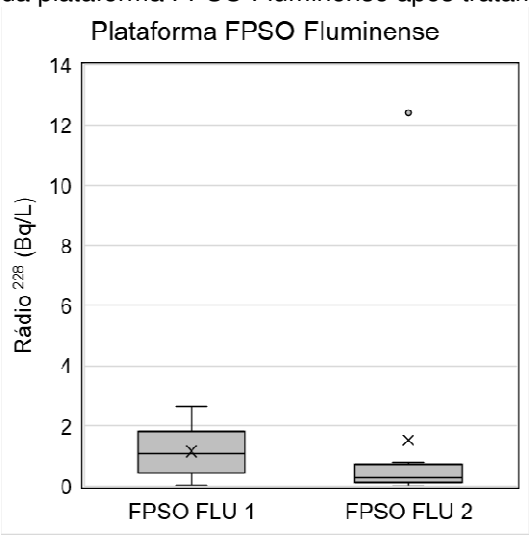
Figura 4.56 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Rádio-226: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016).

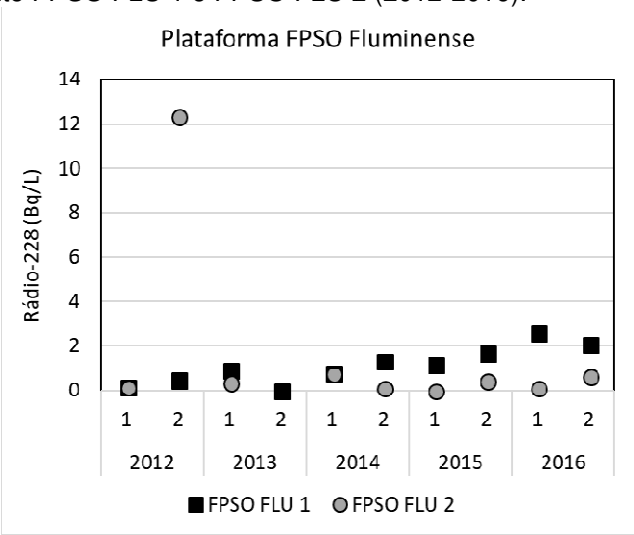




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Rádio-226	**FPSO FLU 1**	**10**	0,03	0,20	0,47	0,98	1,15	0,246	**0,037**
(Bq/L)	**FPSO FLU 2**	**9**	0,07	0,09	0,14	0,34	0,55		

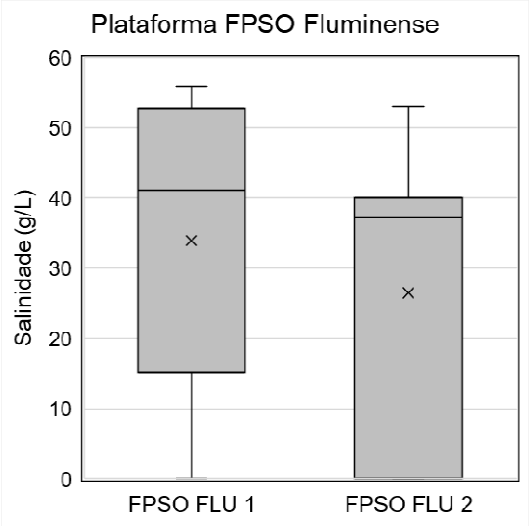
Figura 4.57 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Rádio-228: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016).

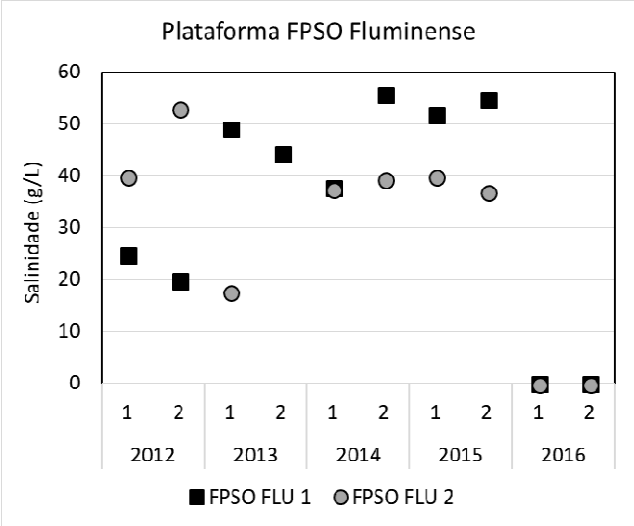




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Rádio-228	**FPSO FLU 1**	**10**	0,05	0,44	1,07	1,82	2,65	0,685	**0,037**
(Bq/L)	**FPSO FLU 2**	**9**	0,05	0,15	0,39	0,74	12,40		

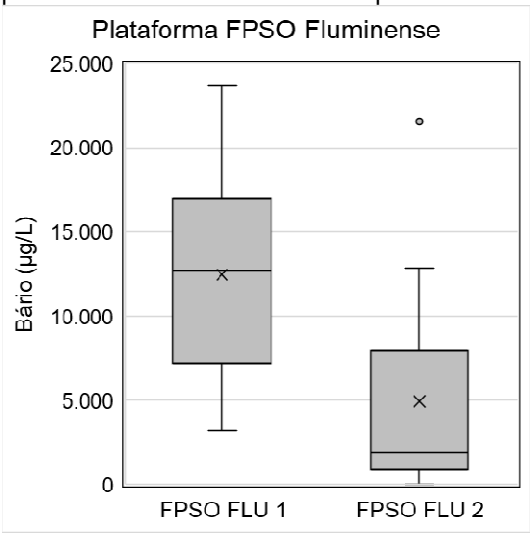
Figura 4.58 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Salinidade: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016).

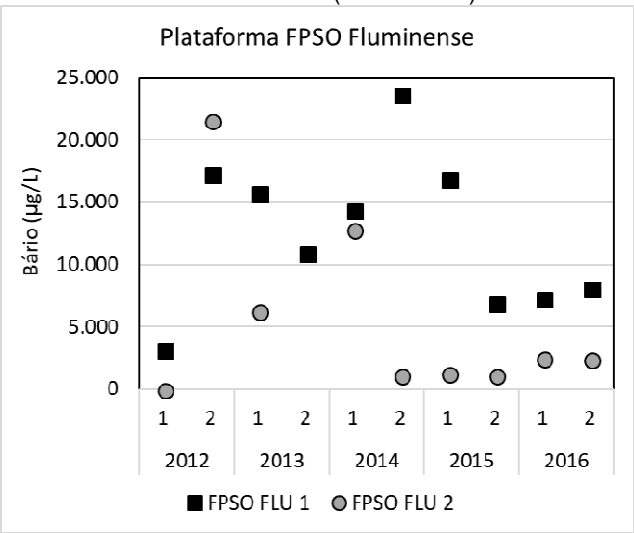




		N	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Mediana Global	Valor-p do Teste Mood
Salinidade (g/L)	**FPSO FLU 1**	**10**	0,05	15,02	41,12	52,75	55,85	37,85	0,809
	FPSO FLU 2	**9**	0,04	8,92	37,58	40,00	53,00		

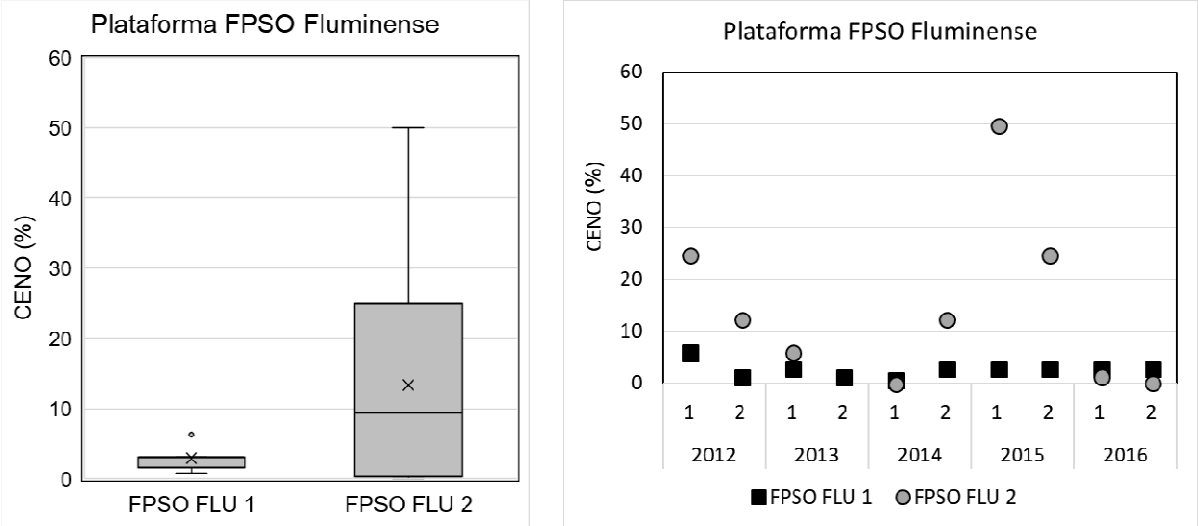
Figura 4.59 - Boxplots e gráfico de distribuição individual de dados de Bário: Água de produção da plataforma FPSO Fluminense após tratamento FPSO FLU 1 e FPSO FLU 2 (2012-2016).





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

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



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

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

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

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

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

4.3 Conclusões

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

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

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

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

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

Objetivo

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

Objetivos Específicos do Capítulo

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

5.1 Abordagem Metodológica

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

5.1.1 Regressão simples

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

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

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

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

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

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

5.1.2 Regressão múltipla

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

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

5.2 Resultados e Discussão

5.2.1 Análises de Regressão Simples

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5.2.2 Análise de Regressão Múltipla

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5.3 Conclusões

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

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

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

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

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

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

6 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS (PCA)

Objetivo

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

Objetivos Específicos do Capítulo

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

6.1 Abordagem Metodológica

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

6.2 Resultados e Discussão

6.2.1 Simulação 1 (dezessete variáveis)

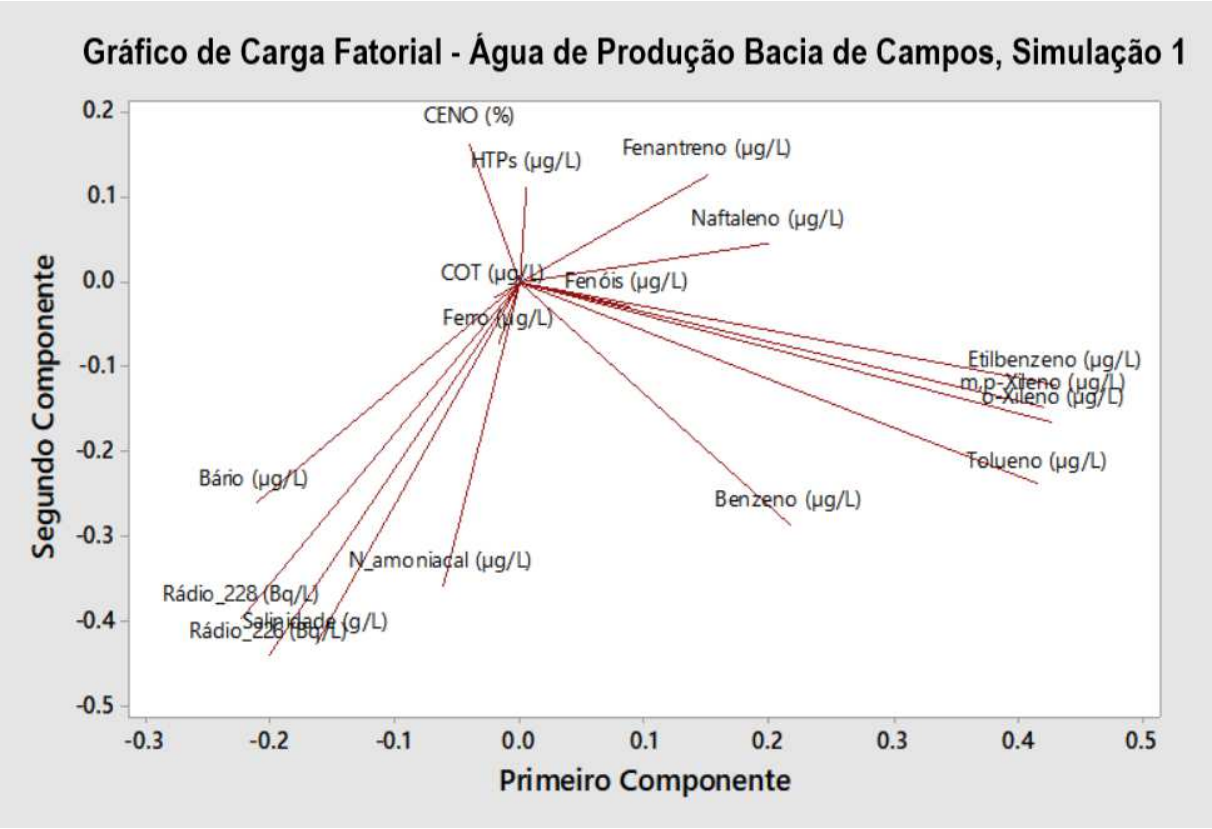
Análise de Componentes Principais

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

demais componentes principais representam, individualmente, menos de 10% da variância.

Na Simulação 1, a primeira componente principal (CP1) explicou 24,8% da variabilidade do efluente e é configurada mais expressivamente pelos BTEX, notadamente tolueno, etilbenzeno e xilenos, que apresentaram cargas fatoriais individuais entre 0,415 e 0,430. A segunda componente principal (CP2) explicou 15,3% da variância do efluente e se encontra relacionada mais significativamente com os radioisótopos, salinidade e nitrogênio amoniacal, cujas cargas fatoriais individuais variaram de -0,429 a -0,358. O gráfico de carga fatorial da simulação 1 é apresentado na Figura 6.1. Neste gráfico fica evidente a importância de dois grupos de compostos para a composição da água de produção, o primeiro grupo composto pelos BTEX, e segundo composto pelos radioisótopos e salinidade.

Figura 6.1 - Gráfico de Carga Fatorial da água de produção da Bacia de Campos - Simulação 1.

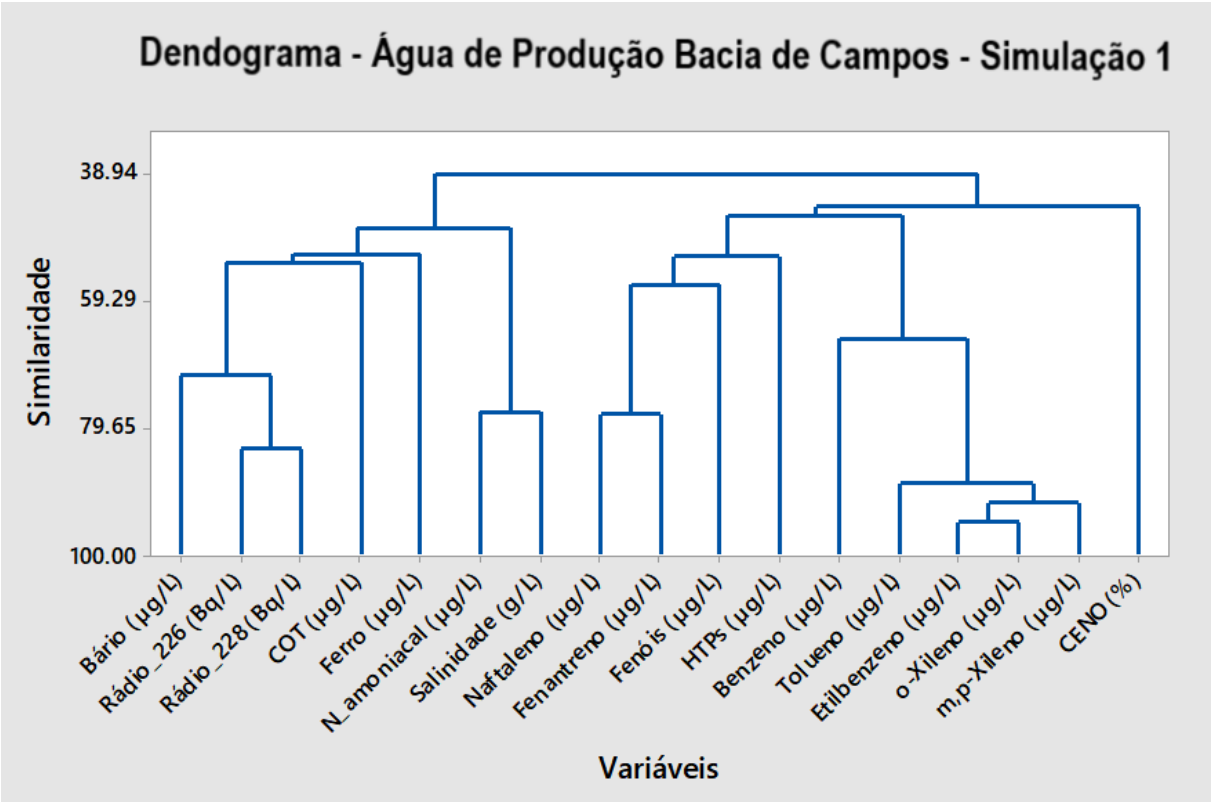


Análise Grupamento de Variáveis

A análise de grupamento de variáveis, Simulação 1, indicou a existência de dois grandes grupos de variáveis da água de produção. O dendograma com a análise de agrupamento das dezessete variáveis é apresentado na Figura 6.2.

De acordo com a Figura 6.2, os dois grandes grupos mais distantes um do outro são: Grupo 1 formado por hidrocarbonetos de petróleo (naftaleno, fenantreno, HTP, benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos), fenóis e CENO; e Grupo 2 formado por bário, radio-226, rádio-228, ferro, COT, N-amoniacal e salinidade. Dentro de cada grupo a correlação, conforme esperado, é por grupos quimicamente relacionados (ex: HPAs, BTEX, etc).

Figura 6.2 - Dendograma da água de produção da Bacia de Campos - Simulação 1.



6.2.2 Simulação 2 (doze variáveis)

Análise de Componentes Principais

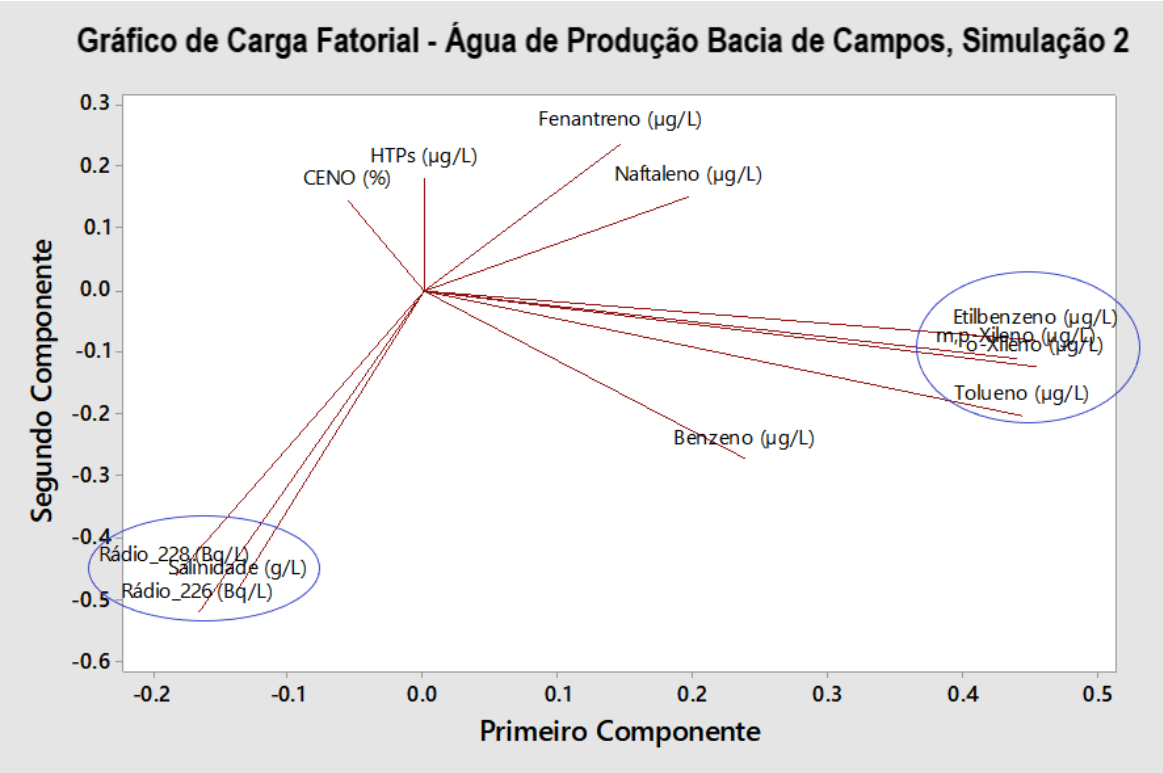
Os resultados da Simulação 2 mostraram que as doze variáveis originais da água de produção podem ser agrupadas em três fatores que explicam 64% da variância da água de produção. Estas três componentes foram retidas como

representativas pela análise do gráfico de perfil de autovalores e por possuírem autovalores maiores que 1, critério de Kaiser (1958 apud HONGYU; SANDANIELO; OLIVEIRA, 2016; MINITAB, 2018). Os resultados completos da Simulação 2 são apresentadas no Apêndice C.2.

Nesta segunda simulação, as duas primeiras componentes principais acumulam 51,8% da variabilidade da água de produção. A primeira componente principal (CP1) explicou 33,8% da variabilidade do efluente e é configurada mais expressivamente pelos BTEX, notadamente tolueno, etilbenzeno e xilenos, que apresentaram cargas fatoriais individuais entre 0,439 e 0,453. A segunda componente principal (CP2) explicou 18,1% da variância do efluente e se encontra relacionada mais significativamente com os radioisótopos e salinidade, cujas cargas fatoriais individuais variaram de -0,521 a -0,483. A terceira componente principal é relacionada mais expressivamente aos HPAs, neste caso representado por naftaleno e fenantreno, cujas cargas foram -0,581 e -0,568 respectivamente.

O gráfico de carga fatorial da simulação 2 é apresentado na Figura 6.3. Com a redução das variáveis originais na simulação 2, a análise de componentes principais destacou a importância dos BTEX e dos radioisótopos e salinidade na composição da água de produção.

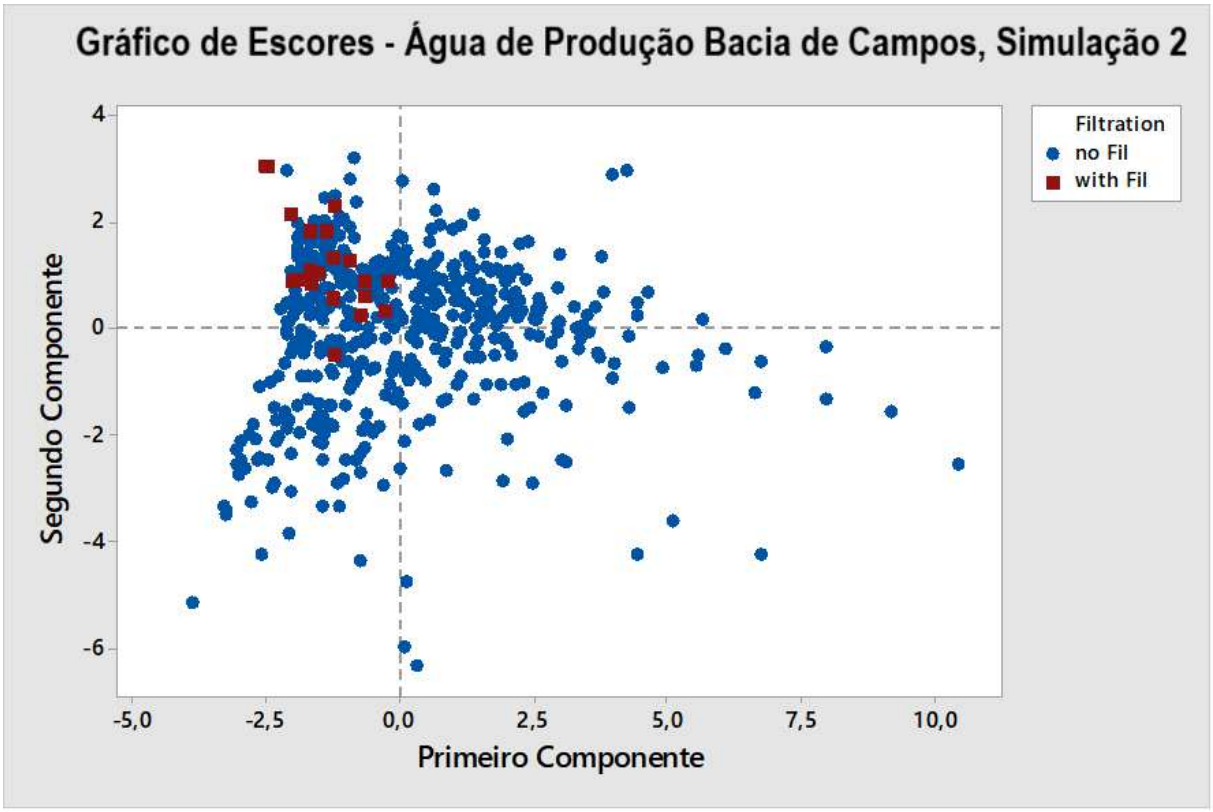
Figura 6.3 - Gráfico de Carga Fatorial da água de produção da Bacia de Campos - Simulação 2.



Como as duas primeiras componentes principais da Simulação 2 acumulam mais de 50% da variabilidade da água de produção, o gráfico de escores, Figura 6.4, evidencia que as amostras de água de produção provenientes de sistemas de tratamento com filtros possuem similaridade de composição entre si.

O posicionamento destas amostras provenientes dos sistemas de tratamento com filtro revela que estas amostras possuem concentrações baixas tanto das variáveis referentes à CP1, quanto às variáveis referentes à CP2. Ou seja, há indicações de que as amostras de água de produção provenientes de sistemas com filtros estão entre aquelas com as menores concentrações de BTEX, radioisótopos e salinidade.

Figura 6.4 - Gráfico de Escores da água de produção da Bacia de Campos - Simulação 2.



Destaca-se que a distribuição das amostras de água de produção provenientes de sistemas que não utilizam filtro não apresentou padrões ou tendências de agrupamentos em subgrupos.

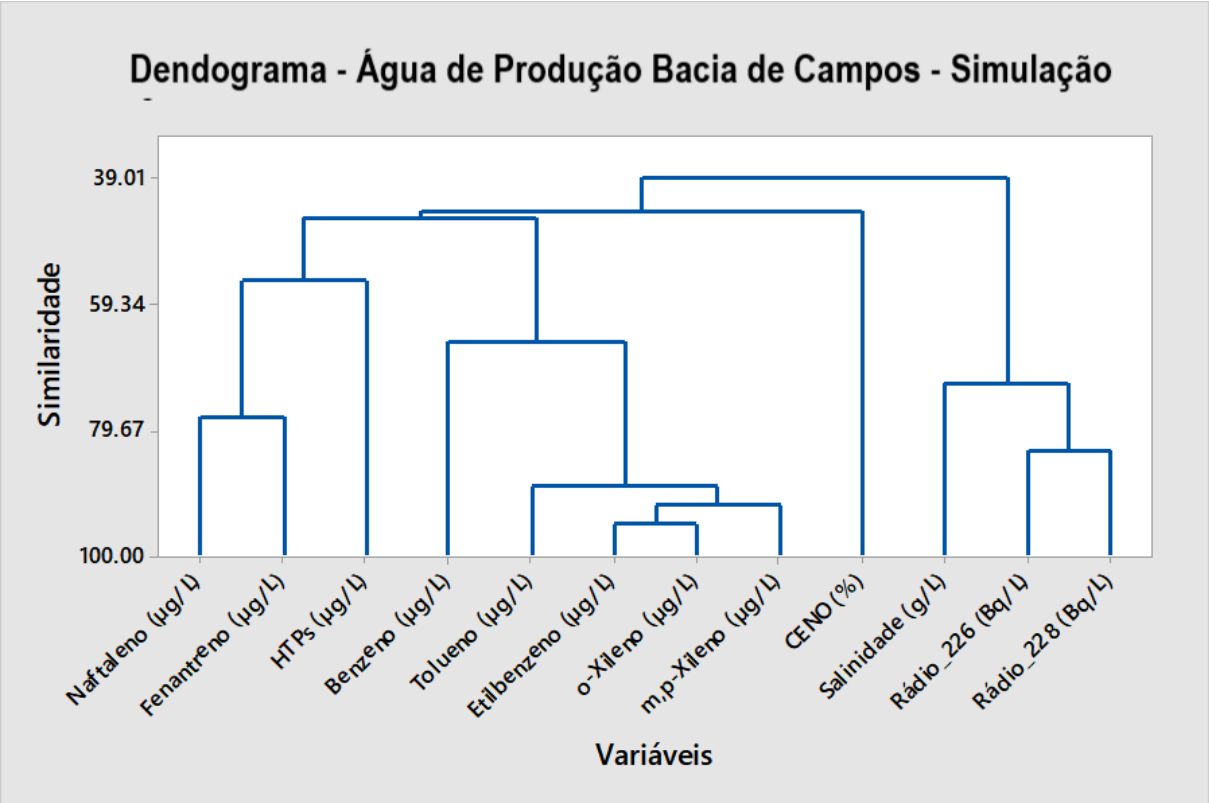
Análise Grupamento de Variáveis

A análise de grupamento de variáveis, Simulação 2, também indicou a existência de dois grandes grupos de variáveis da água de produção. O dendograma com a análise de agrupamento das doze variáveis é apresentado na Figura 6.5.

De acordo com a Figura 6.5, os dois grandes grupos mais distantes um do outro são: Grupo 1 formado por hidrocarbonetos de petróleo (naftaleno, fenantreno, HTP, benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos) e CENO; e Grupo 2 formado por rádio-226, rádio-228 e salinidade. Assim como o observado na simulação 1, dentro de cada grupo a correlação é maior dentro dos grupos quimicamente relacionados, como os HPAs e os BTEX.

É importante notar, tanto na simulação com dezessete variáveis quanto na simulação com doze variáveis, que a toxicidade da água de produção, representada por CENO, é o fator com menor similaridade com as demais variáveis individuais consideradas. Tal resultado corrobora com os resultados das análises de correlação apresentadas no Capítulo 4, que indicaram que a maior parte da variabilidade da água de produção não é explicada pela variabilidade dos fatores monitorados pela Resolução CONAMA 393/2007 (2007).

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



6.3 Conclusões

A Análise de Componentes Principais da água de produção da Bacia de Campos permitiu a redução do número de variáveis originais analisadas no efluente de dezessete para cinco na Simulação 1, e de doze para três na Simulação 2. Em ambas as simulações a maior porcentagem da variabilidade da água de produção pode ser explicada pela variabilidade da componente, CP1, representada pelos BTEX; seguida da CP2 composta pelas variáveis inorgânicas, notadamente salinidade e radioisótopos e pela CP3 composta pelos HPAs, naftaleno e fenantreno.

A PCA - Simulação 2, evidenciou que o uso de sistemas de filtração para o tratamento da água de produção resulta em efluente com similaridade de composição, sendo o uso de filtro o único fator que gerou agrupamento de amostras de água de produção da Bacia de Campos.

As análises de grupamento evidenciaram que as variáveis monitoradas da água de produção podem ser separadas em dois grandes grupos, sendo o primeiro representado pelos hidrocarbonetos de petróleo e o segundo pelos compostos inorgânicos. Por estas análises foi possível concluir que o CENO apresenta a menor similaridade com as demais variáveis individuais consideradas, indicando que a variabilidade da água de produção não é explicada apenas pela variabilidade dos fatores monitorados pela Resolução CONAMA 393/2007 (2007).

7 APRESENTAÇÃO E QUALIDADE DOS DADOS DE MONITORAMENTO SEMESTRAL DAS ÁGUAS DE PRODUÇÃO

Objetivo

Avaliar a qualidade das informações e os procedimentos aplicados quanto ao acondicionamento e armazenamento das amostras de água de produção, comparando com as normas aplicáveis.

Objetivos Específicos do Capítulo

1. Analisar o perfil dos laboratórios (diferenças de métodos (LD e LQ) empregados nas análises químicas; etc.);
2. Analisar os procedimentos empregados nos testes de ecotoxicidade com a água de produção;
3. Verificar a existência de não-conformidades ou desvios nos testes de ecotoxicidade e estabelecer se e os mesmos afetaram de forma estatisticamente significativa os resultados dos testes;
4. Avaliar a qualidade das informações contidas nos Relatórios Anuais encaminhados ao órgão ambiental

7.1 Abordagem Metodológica

Para caracterizar as análises químicas e os ensaios de ecotoxicidade realizados, inicialmente foram utilizadas as planilhas confeccionadas na etapa de "Levantamento e agrupamento das informações das características da água de produção" (Capítulo 3 - Análises Semestrais de Água de Produção).

À esta planilha foram acrescentadas características apontadas nos laudos e boletins dos ensaios de ecotoxicidade entregues ao IBAMA. As informações de interesse foram:

- Data de coleta das amostras para os ensaios de ecotoxicidade;
- Data de coleta das amostras para as análises químicas;
- Empresas envolvidas nos ensaios de ecotoxicidade;
- Preservação das amostras entre a coleta e chegada no laboratório;

- Tempo transcorrido entre a coleta e a chegada das amostras no laboratório;
- Preservação da amostra da chegada ao laboratório até o início dos ensaios de ecotoxicidade;
- Tempo decorrido entre a coleta e o início dos ensaios de ecotoxicidade (*holding time*);
- Ocorrência de ajustes de salinidade em laboratório.

Cabe destacar que todas as informações apresentadas nesta dissertação são referentes às primeiras versões dos relatórios de monitoramento semestral entregues ao IBAMA anualmente. Portanto, caso as empresas operadoras tenham protocolado erratas ou versões posteriores para algum dos relatórios de monitoramento, seja por exigência do IBAMA, seja por iniciativa das próprias operadoras das plataformas, tais versões não foram consideradas no presente trabalho.

7.1.1 Características das análises químicas da água de produção

Para cada um dos parâmetros químicos monitorados na água de produção, conforme Resolução CONAMA N° 393/2007 (CONAMA, 2007), foram verificados os valores máximos e mínimos dos limites de quantificação (LQ) e limite de detecção (LD) dos métodos analíticos aplicados pelos laboratórios. Nesta etapa do estudo também foram identificados os percentuais de amostras cujos resultados foram inferiores à LD ou a à LQ.

7.1.2 Características das análises de ecotoxicidade da água de produção

Diante das informações mais detalhadas sobre os ensaios de ecotoxicidade, foram feitais comparações em relação ao preconizado no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (CETESB, 2011) e pela Norma ABNT NBR 15350:2006 (ABNT, 2006) para estes ensaios de ecotoxicidade cônica com ouriço do mar *(Echinometra lucunter).* Qualquer desvio de preservação e/ou de validade da amostra foi considerada uma não-conformidade.

A Tabela 7.1 apresenta as características de preservação e validade das amostras de efluente a serem submetidas a ensaios de ecotoxicidade crônica com ouriço do mar de acordo com o preconizado simultaneamente pelo Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (Cetesb, 2011) e pela Norma ABNT NBR 15350:2006 (ABNT, 2006).

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

Espécies bioindicadoras*	**Preservação/ Armazenamento da amostra**	**Período máximo entre coleta e análise**
Lytechinus variegatus e Echinometra lucunter	Resfriada em gelo	12 h
	Resfriada em temperatura inferior a 10°C	48 h
	Congelada em temperatura inferior a -10°C	60 dias

Fonte: Cetesb, 2011; ABNT, 2006.

*A espécie *l. variegatus* foi utilizada nos ensaios de 2012 a 2015 e a espécie *E. lucunter* no ano de 2016. Na ABNT, as duas espécies são aceitas como organismos-teste.

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

Para a avaliação dos efeitos das não-conformidades sobre a toxicidade das amostras, os valores de Concentração de Efeito Não-Observado (CENO) foram utilizados para a condução de análises estatísticas obtidos com as amostras em conformidade versus aqueles obtidos com as amostras em não-conformidade.

Como grupo controle para comparação com os valores de CENO gerados por amostras não-conformes e amostras em conformidade e, com o objetivo de eliminar ou mitigar eventuais diferenças de toxicidade das águas de produção geradas e tratadas por diferentes plataformas e também eliminar eventuais mudanças na qualidade desses efluentes ao longo do tempo (cinco anos), quer seja por mudanças no tratamento da água de produção, quer seja por alterações da composição da água de produção, utilizou-se o seguinte procedimento para definir o grupo controle de amostras conformes:

Para cada resultado de ecotoxicidade (CENO) obtido com amostra em não-conformidade, acrescentava-se ao grupo controle, o resultado de ecotoxicidade (CENO) de uma amostra em conformidade retirada da mesma plataforma no semestre imediatamente anterior ou imediatamente posterior. Desta forma, foi possível conduzir Teste *t* de comparação entre médias de dois conjuntos de amostra

de igual tamanho (N=83) para o indicador CENO, sendo um grupo constituído de amostras em não-conformidade e o outro de amostras conformes.

Com a finalidade de obter uma outra perspectiva sobre o impacto das não-conformidades dos ensaios de ecotoxicidade foi conduzido novo teste *t*, porém com o grupo controle expandido (n=402). Este grupo controle expandido foi composto por todos os resultados de CENO de amostras em conformidade provenientes das plataformas que apresentaram alguma não-conformidade para análise de ecotoxicidade. O nível de significância usado nas análises estatísticas foi α=0,05.

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

Foi também analisado de forma comparativa, o formato em que os relatórios anuais (compostos por campanhas de monitoramento semestrais) eram encaminhados para a agência ambiental, e documentos adicionados aos mesmos (relatórios da operadora apenas; laudos originais dos laboratórios; cadeia de custódia).

7.2 Resultados e Discussão

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

O monitoramento da água de produção da Bacia de Campos no período de 2012 a 2016 gerou análises laboratoriais de 545 amostras deste efluente, referentes a 46 plataformas de produção de petróleo e gás natural.

A Resolução CONAMA 393/2007 (CONAMA, 2007) estabelece que o monitoramento semestral da água de produção é de responsabilidade das empresas operadoras das plataformas. As empresas responsáveis pelas plataformas e consequentemente responsáveis pelo monitoramento semestral da água de produção no período considerado foram:

A. **BP Energy do Brasil Ltda** em 2012, 2013 e **HRT O&G Exploração e Produção de Petróleo-PETRORIO** em 2014, 2016 e 2016 (uma plataforma: FPSO Polvo);

B. **Shell Brasil Petróleo Ltda** (duas plataformas: FPSO Fluminense e FPSO Espírito Santo);

C. **Chevron Brasil Petróleo Ltda** (uma plataforma: FPSO Frade);

D. **Statoil Brasil Óleo e Gas Ltda** (uma plataforma: FPSO Peregrino);

E. **OGX Ltda** em 2013 e **OGPar** em 2014, 2015 (duas plataformas: FPSO OSX_1 e OSX_3);

F. **Petróleo Brasileiro S/A - Petrobras** (todas as 39 plataformas restantes).

Mesmo o monitoramento semestral sendo de responsabilidade das empresas operadoras das plataformas, outras empresas foram envolvidas nos processos de coleta, preservação, transporte e análises das amostras. Assim, verificou-se que não há uma padronização nos relatórios de monitoramento semestral, nem no que refere a métodos de análises, nem em referência a apresentação destes relatórios, mesmo considerando uma única empresa operadora ao longo do tempo.

Como a Resolução CONAMA 393/2007 (CONAMA, 2007) determina o monitoramento de alguns parâmetros na água de produção, para o monitoramento semestral referente a um único ponto de descarte são necessárias análises em diferentes laboratórios. De forma geral, observou-se que ao menos três laboratórios distintos foram envolvidos em cada monitoramento: um para os ensaios de ecotoxicidade, um para a análises dos radioisótopos e outro para os demais parâmetros químicos. Além disto, as análises de temperatura e pH foram realizadas primordialmente na própria plataforma de petróleo.

Apesar de determinar os parâmetros a serem monitorados, a Resolução CONAMA 393/2007 não indica metodologias específicas para cada uma das análises do monitoramento semestral da água de produção. Esta normativa indica apenas em seu Art. 11° que *"Os métodos de coleta e de análise são os especificados em normas técnicas cientificamente reconhecidas*", e em seu artigo 6° estabelece que a análise de TOG deverá ser determinada pelo método gravimétrico (CONAMA, 2007).

Assim, uma característica inicial verificada na análise dos relatórios de monitoramento semestral da água de produção, foi a de que para um mesmo parâmetro mais de uma metodologia analítica foi aplicada, variando entre os anos e os laboratórios responsáveis pelas análises.

Outro fator de atenção verificado foi a não apresentação, para todas as análises químicas e de ecotoxicidade, de laudos originais produzidos pelo laboratório executor destas análises. Em muitos casos o relatório de monitoramento semestral da água de produção foi apresentado apenas em forma de planilha e boletim de resultados compilados pela empresa operadora da plataforma ou empresa terceirizada contratada para gerenciamento do monitoramento. Consequentemente, particularidades sobre coleta, preservação e análises não puderam ser verificadas para diversos monitoramentos semestrais.

Especificamente sobre as análises químicas, verificou-se que o envolvimento de laboratórios distintos ao longo do período de cinco anos gerou grande variabilidade dos valores dos limites de quantificação e de qualificação empregados, todos dependentes dos métodos e instrumentação analítica de cada laboratório, como mostra a Tabela 7.2. Tal variabilidade de LD e LQ poderia influenciar bastante os resultados das análises estatísticas das variáveis e por esse motivo, as análises estatísticas foram focadas nas variáveis que apresentaram na maioria das amostras valores acima de LQ.

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

Parâmetro	Nº de análises	% < LD ou < LQ	LD mínimo	LD máximo	LQ mínimo	LQ máximo
Arsênio (mg/L)	545	90%	0,0000045	0,007	0,000015	1,000
Bário (mg/L)	545	6%	0,000032	0,400	0,000203	5,000
Cádmio (mg/L)	545	95%	0,000003	0,020	0,00001	0,200
Cromo (mg/L)	545	83%	0,000006	0,015	0,000062	1,000
Cobre mg/L)	545	87%	0,000040	0,030	0,0001	1,000
Ferro (mg/L)	545	21%	0,000278	0,030	0,0001	5,000
Mercúrio (mg/L)	545	77%	0,000015	0,000	0,000010	1,000
Manganês (mg/L)	545	41%	0,0000003	0,015	0,000099	5,0
Níquel (mg/L)	545	92%	0,000006	0,011	0,0001	1,0
Chumbo (mg/L)	545	90%	0,000011	0,010	0,000207	1,0
Vanádio (mg/L)	545	88%	0,000001	0,100	0,000017	5,0
Zinco (mg/L)	545	67%	0,001	0,023	0,0001	5,0
Total HPA (µg/L)	462	4%	0,010	0,010	0,018	0,45
Naftaleno (µg/L)	545	7%	0,002	0,10	0,005	5,0
Acenafteno (µg/L)	544	48%	0,002	0,10	0,005	1,0
Acenaftileno (µg/L)	545	68%	0,002	0,10	0,005	1,0
Antraceno (µg/L)	544	79%	0,002	0,10	0,005	1,0
Fenantreno (µg/L)	545	11%	0,002	0,10	0,005	1,0
Fluoreno (µg/L)	545	21%	0,001	0,10	0,004	1,0
Fluoranteno (µg/L)	543	63%	0,003	0,10	0,005	1,0
Pireno (µg/L)	543	47%	0,002	0,10	0,005	1,0
Benzo(a)antraceno (µg/L)	543	57%	0,003	0,013	0,005	1,0
Benzo(a)pireno (µg/L)	543	78%	0,003	0,013	0,005	1,0
Benzo(b)fluoranteno (µg/L)	543	92%	0,003	0,013	0,005	1,0
Benzo(k)fluoranteno (µg/L)	543	93%	0,003	0,013	0,005	1,0
Criseno (µg/L)	543	48%	0,003	0,013	0,005	1,0
Benzo(ghi)perileno (µg/L)	543	98%	0,002	0,100	0,002	1,0
Dibenzo(a,h)anthraceno (µg/L)	543	99%	0,002	0,013	0,001	1,0
Indeno(1,2,3-cd)pireno (µg/L)	543	99%	0,003	0,013	0,005	1,0
BTEX (µg/L)	545	4%	0,030	2,000	1,000	10,0
Benzeno (µg/L)	545	6%	0,100	5,000	0,900	150,0
Tolueno (µg/L)	545	7%	0,100	5,000	0,900	150,0
Etilbenzeno (µg/L)	545	19%	0,100	2,000	0,900	100,0
o-Xilenos (µg/L)	545	15%	0,090	2,000	0,300	150,0
m,p-Xilenos (µg/L)	545	16%	0,100	2,000	0,900	150,0
Fenóis (µg/L)	544	9%	0,001	30,000	0,001	900,0
HTP (µg/L)	500	9%	1,000	145,000	0,001	5000,0
TOG (mg/L)	542	45%	1,400	3,330	2,000	11,0
COT (mg/L)	545	7%	0,100	1,000	0,015	100,0
N Amoniacal Total (mg/L)	545	3%	0,003	1,410	0,006	20,0
Rádio 226 (Bq/L)	543	7%	0,017	0,067	0,010	1,0
Rádio 228 (Bq/L)	543	13%	0,033	0,033	0,010	0,410
Salinidade (mg/L NaCl)	543	0%	NR	NR	0,010	100,0

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

Ao longo do período de estudo, de 2012 a 2016, assim como o observado com as análises químicas, foi verificado o envolvimento dos laboratórios responsáveis pela execução dos ensaios de ecotoxicidade (na maioria das vezes, distintos dos laboratórios responsáveis pelas análises químicas). Ao todo, cinco laboratórios diferentes foram empregados nas análises químicas. Todos estavam na ocasião do presente estudo acreditados pelo INMETRO para algum tipo de ensaios ecotoxicológico em organismos aquáticos. No período incluido na presente investigação, somente quatro dos cinco laboratórios eram acreditados para algum tipo de ensaio de ecotoxicidade. Dentre os cinco laboratórios, apenas três são atualmente acreditados para o ensaio exigido pela Resolução CONAMA 393/2007 (CONAMA, 2007).

A. **APLYSIA Assessoria e Consultoria Ltda** – Acreditado pelo INMETRO (CRL 0420) desde 2010; no escopo da acreditação está o ensaio ABNT NBR 15350:2012, específico para Echinodermata.

B. **Instituto Superior de Educação Santa Cecília. (Laboratório de Ecotoxicologia Professor Caetano Belliboni)** - Acreditado pelo INMETRO (CRL 0237) desde 2006; no escopo da acreditação está o ensaio ABNT NBR 15350:2012, específico para Echinodermata.

C. **LABTOX – Laboratório de Análise Ambiental Ltda**. Acreditado pelo INMETRO (CRL 1298) **apenas desde 2017,** no escopo da acreditação **não consta** o ensaio ABNT NBR 15350:2012, específico para Echinodermata. Laboratório está acreditado para ensaios de ecotoxicidade aguda em Misídeos.

D. **NSF-Bioensaios - Prestação de Serviços de Análises e Certificação Ltda**. Acreditado pelo INMETRO (CRL 0227) desde 2006, no escopo da acreditação **não consta** o ensaio ABNT NBR 15350:2012, específico para Echinodermata. Laboratório está acreditado para outros ensaios de ecotoxicidade com diversos outros organismos aquáticos.

E. **TECAM Tecnologia Ambiental Ltda** - Acreditado pelo INMETRO (CRL 0395) desde 2010, no escopo da acreditação consta o ensaio ABNT NBR 15350:2012, específico para Echinodermata.

As características de preservação e validade das amostras foram verificadas, de acordo com a Tabela 7.1.

Segundo o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (CETESB, 2011) amostras ambientais de água destinadas a ensaios de ecotoxicidade podem ser:

(i) resfriadas em gelo a partir da coleta em **temperatura que pode ser superior a 10°C**, mas nesse caso, os ensaios ecotoxicológicos devem ser iniciados no máximo 12 h após coleta;

(ii) mantidas em **temperatura inferior a 10°C** ou seja < 10 °C (mas sem congelamento) a partir da coleta; nesse caso, os ensaios devem ser iniciados no prazo máximo de 48h a partir da coleta;

(iii) mantidas em **temperatura inferior a 10°C** ou seja < 10 °C (mas sem congelamento) a partir da coleta e congeladas ao chegarem ao laboratório em temperatura inferior a – 10°C (< -10°C) após no máximo 48 h a partir da coleta; nesse caso, os ensaios podem ser iniciados 60 dias contados a partir da coleta;

(iv) congeladas a **temperatura < -10°C** a partir da coleta; nesse caso os ensaios podem ser iniciados 60 dias contados a partir da coleta.

As seguintes não-conformidades foram identificadas a partir dos relatórios anuais:

A. Não-conformidade de preservação: Amostras em temperatura igual ou abaixo de 4°C (≤ 4°C) ao chegarem no laboratório, porém, mais de 48h (dois dias) haviam sido transcorridas desde a coleta, variando de três a treze dias com média e desvio padrão de 6±3 dias;

B. Não-conformidade de validade: Amostras entregues no laboratório congeladas em temperatura inferior a -10°C (< -10°C) ou em temperatura inferior a 10°C (<10°C) seguido de congelamento a < -10°C, mas com ensaios ecotoxicológicos

realizados após 60 dias da data de coleta (holding time) variando de 64 a 151 dias com média e desvio padrão de 87±19 dias);

C. **Não-conformidade de preservação e de validade:** Algumas amostras (sete) apresentaram não-conformidade para ambos os aspectos citados no item (A) e no item (B).

Diversos laudos mencionam apenas que a amostra foi mantida resfriada do momento da coleta até entrega no laboratório, sem citar a temperatura de resfriamento utilizada.

A análise de conformidade das amostras utilizadas para ensaios de toxicidade ao longo dos cinco anos de monitoramento mostrou que de um total de 545 amostras analisadas para os diferentes anos e plataformas (representando 545 monitoramentos semestrais) submetidas ao ensaio de ecotoxicidade segundo a norma NBR 15350 (ABNT, 2006), 83 amostras (15,23% do total) encontravam-se em não-conformidade com o preconizado no Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras (CETESB, 2011) e pela Norma ABNT NBR 15350:2006 (ABNT, 2006). O resumo das análises de conformidades por semestre é apresentado na Tabela 7.3.

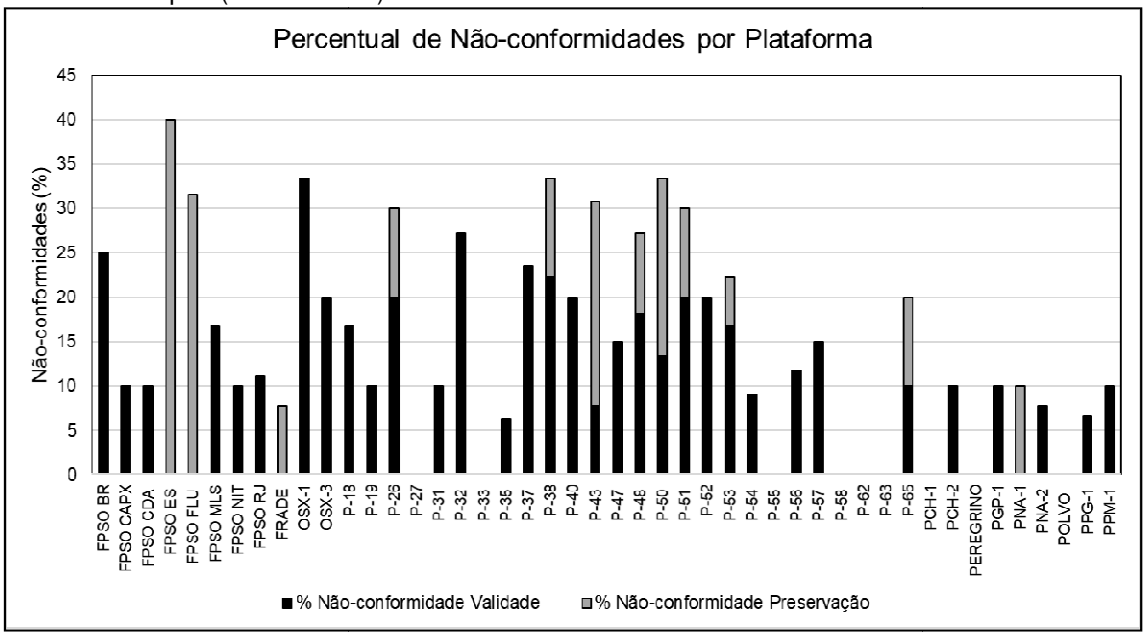
Tabela 7.3 - Resumo do levantamento das não-conformidades (NC) das amostras submetidas aos ensaios de ecotoxicidade da água de produção da Bacia de Campos (2012 a 2016).

	NC de Validade	NC de Preservação	Somatório de NC	Amostras com NC	Total de Amostras analisadas	% Amostras NC
2012-1	8	4	12	**12**	**46**	**26,1**
2012-2	0	4	4	**4**	**49**	**8,2**
2013-1	0	5	5	**5**	**52**	**9,6**
2013-2	1	2	3	**3**	**54**	**5,6**
2014-1	6	0	6	**6**	**52**	**11,5**
2014-2	37	7	44	**38**	**57**	**66,7**
2015-1	0	0	0	**0**	**57**	**0**
2015-2	6	0	6	**6**	**60**	**0,1**
2016-1	1	0	1	**1**	**58**	**1,7**
2016-2	0	8	8	**8**	**60**	**13,3**
Total	59	30	89	**83**	**545**	**15,2**

O percentual de amostras em não-conformidade por ponto de descarte ao longo dos cinco anos, variou de 0% a 100%. O percentual máximo de não-conformidade por plataforma foi de 40% (FPSO-ES), Figura 7.1. Somente 21 dos 73 pontos de descarte (28,8%) não utilizaram nenhuma amostra em não-conformidade para os ensaios de ecotoxicidade no período estudado. Estes pontos de descarte são equivalentes a nove de 46 plataformas, ou seja apenas 19,8% (aprox. 1/5) das plataformas não apresentaram qualquer não-conformidades para os ensaios de ecotoxicidade no período 2012-2016.

Já o número de pontos de descarte por semestre com amostras em não-conformidade variou de 0% a 66,7%, sendo que o semestre 2014-2, foi o que gerou o maior número de amostras não-conformes (38 amostras), equivalente a 66,7% dos pontos de descarte. Somente em um semestre (2015-1) todas as amostras estavam em conformidade para ensaios de ecotoxicidade.

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



<u>Avaliação da não-conformidade sobre a ecotoxicidade das amostras, segundo valores fornecidos pelo ensaio (CENO) – Grupo Controle Equivalente</u>

De acordo com os resultados do teste *t* de comparação entre as médias, os valores de CENO obtidos com amostras em não-conformidade (CENO-NC, N=83) não foi significativamente diferente (p= 0,894) dos valores de CENO do conjunto de

amostras controle, em conformidade (CENO-Conf, N=83). Os resultados detalhados do teste *t* para conformidade de CENO encontram-se na Tabela 7.4.

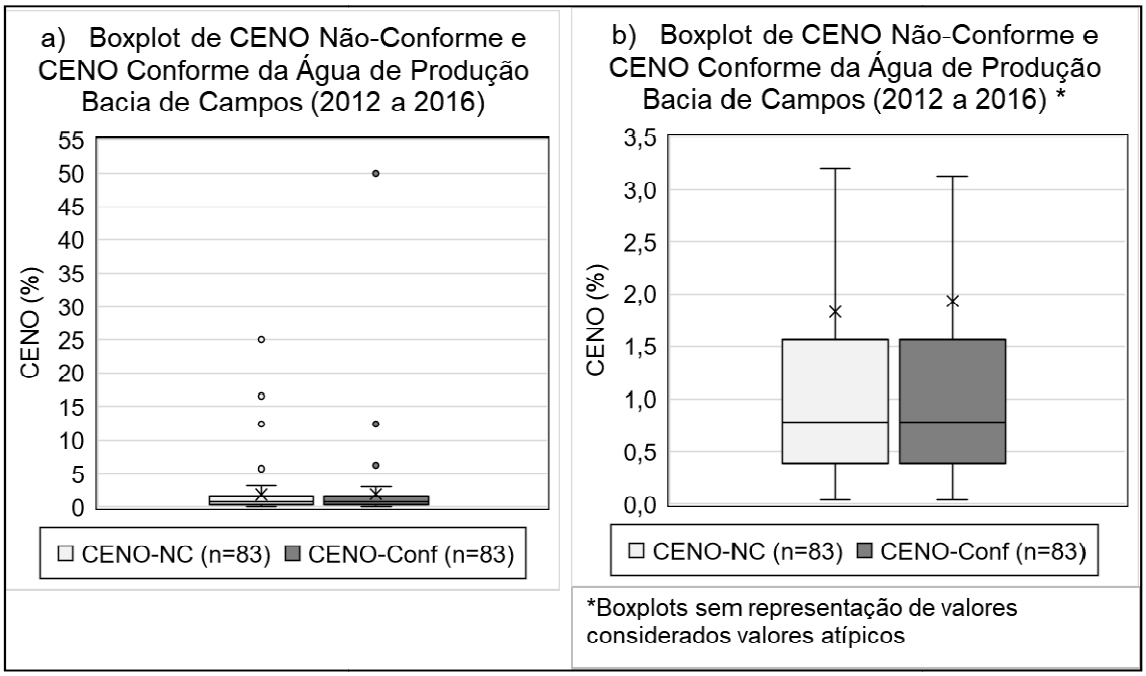
Os boxplot com os dados CENO-Conf e CENO-NC com e sem valores considerados atípicos encontram-se nas Figuras 7.2a e 7.2b respectivamente.

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

Estatísticas Descritivas				**Teste t para duas amostras**		
Amostra	**n**	**Média**	**Desvio Padrão**	**Hipótese Nula (H_0)**	**Hipótese Alternativa (H_1)**	**Valor-p**
CENO-NC	83	1,83	3,60	H_0: $\mu_1 - \mu_2 = 0$	H_1: $\mu_1 - \mu_2 \neq 0$	0,894
CENO-Conf	83	1,93	5,59			

n= quantitativo de amostras; μ_1: média de CENO-NC; μ_2: média de CENO-Conf.

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



n= quantitativo de amostras

<u>Avaliação da não-conformidade sobre a ecotoxicidade das amostras, segundo valores fornecidos pelo ensaio (CENO) – Grupo Controle Expandido</u>

Em uma abordagem distinta na construção do grupo controle, foram incluídos

em tal grupo, todos os dados provenientes de amostras em conformidade obtidas de todos os pontos de descarte/plataformas (52 de 73 pontos de descarte/plataformas, ou seja, 71,2%) que em uma ou mais amostragem semestral, geraram amostra em não-conformidade.

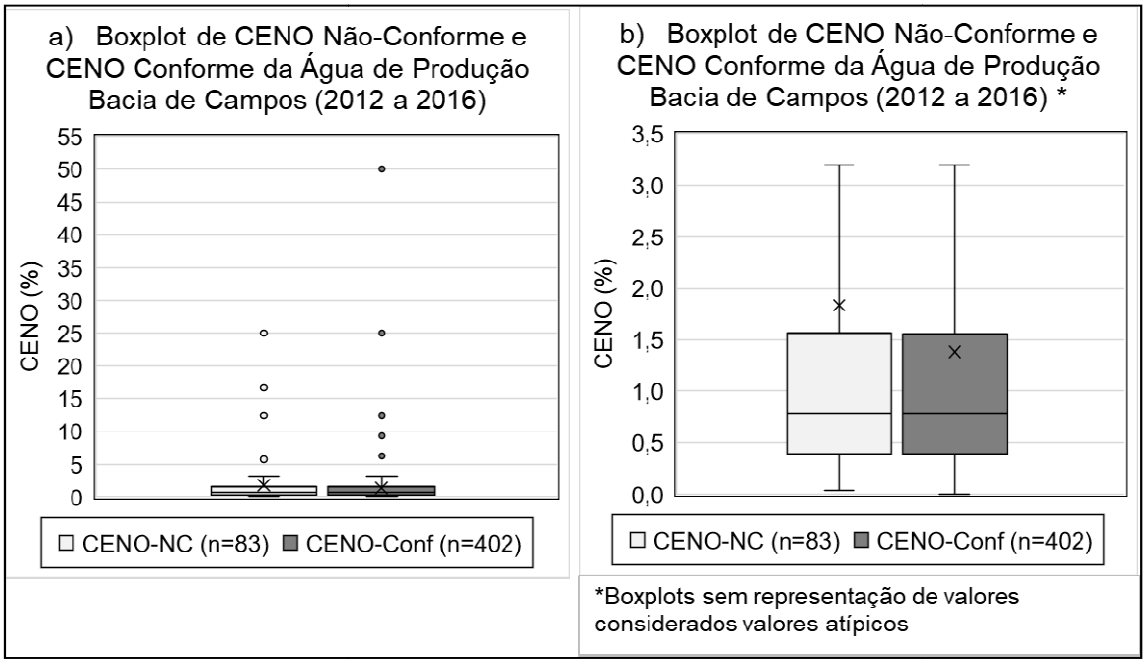
Tal procedimento resultou na comparação (teste *t*) entre médias das amostras em não-conformidade (N=83) versus todas as demais amostras em conformidade das referidas plataformas (N=402). O resultado também indicou ausência de diferenças significativas entre as médias (amostras conformes versus não-conformes) para α = 0,05. Os resultados deste teste se encontram na Tabela 7.5 e nas Figuras 7.3a e 7.3b.

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

Estatísticas Descritivas				**Teste *t* para 2 amostras**		
Amostra	**n**	**Média**	**Desvio Padrão**	**Hipótese Nula (H_0)**	**Hipótese Alternativa(H_1)**	**Valor-p**
CENO-NC	83	1,83	3,60	H_0: $\mu_1 - \mu_2 = 0$	H_1: $\mu_1 - \mu_2 \neq 0$	0,294
CENO-Conf	402	1,39	3,04			

n= quantitativo de amostras; μ_1: média de CENO-NC; μ_2: média de CENO-Conf

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



Portanto, sendo o grupo controle formado por amostras de semestres imediatamente anteriores ou posteriores da mesma plataforma que gerou num dado semestre, amostra em não-conformidade (n=83), quer seja o grupo controle formado por amostras em conformidade de todos os semestres de todas as plataformas que utilizaram amostras não-conformes em um ou mais ensaios ao longo do período, não foi verificada diferença significativa entre a ecotoxicidade gerada por amostras em conformidade e aquela gerada por amostras em não-conformidade.

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

Foi observado que algumas empresas operadoras encaminhavam apenas os relatórios por elas confeccionados, enquanto que outras empresas encaminhavam além de seus relatórios, os laudos originais emitidos pelos laboratórios responsáveis pelas análises químicas e pelos ensaios de ecotoxicidade. Pouquíssimas empresas encaminharam as cadeias de custódia. A prática de não-inclusão de laudos originais ficou mais evidente em relatórios mais recentes (ex: 2016).

7.3 Conclusões

Inicialmente destaca-se que não foi verificada regularidade em aspectos inerentes aos relatórios de monitoramento semestral da água de produção, como por exemplo, as metodologias analíticas aplicadas, a apresentação de laudos originais produzidos pelos laboratórios executores destas análises, além dos relatórios da empresa operadora e a formatação dos relatórios referentes a diferentes plataformas. Assim, recomenda-se que: (i) seja elaborado um modelo de apresentação dos resultados que seja aplicado no futuro a todas plataformas, (ii) que as empresas operadoras contratem laboratórios de análise química que possuam metodologias analíticas com LD e LQ inferiores aos valores orientadores de descarga expressas nas normativas que regulam o descarte de efluentes e de enquadramento de corpos d'água e que (iii) sejam sempre encaminhados além dos relatórios das empresas operadoras, os laudos originais gerados pelos laboratórios

que realizam tanto as análises químicas quanto os ensaios de ecotoxicidade de cada análise e que (iv)os laudos originais, sejam acompanhados pelas cadeias de custódia para cada campanha amostral.

Tais recomendações visam a obtenção de maior rastreabilidade das informações, além de facilitar as análises dos dados de diferentes plataformas ao longo do tempo, referentes a uma mesma plataforma e ao conjunto de plataforma da bacia, com o objetivo de um aprimoramento continuo dos procedimentos, tanto por parte das operadoras, quanto da agência ambiental.

Especificamente sobre os ensaios de ecotoxicidade, verificou-se pela análise individual dos laudos que um percentual considerável de testes ocorreu com amostras em não conformidade com a norma ABNT NBR 15350:2006 (ABNT, 2006) e o manual ANA/CETESB (2011) a despeito da grande maioria dos laboratórios que conduziram tais ensaios sejam acreditados pelo INMETRO com base na ISO 17.025. O percentual de amostras em não-conformidade por semestre, dentre os 10 semestre analisados variou de 0% a 66,7% de amostras não-conformes.

Entretanto, observou-se que a não-conformidade de um número expressivo das amostras não afetou ou interferiu na ecotoxicidade das mesmas, segundo o ensaio de ecotoxicidade conduzido nos moldes determinados pela Resolução CONAMA 393/2007 (CONAMA, 2007).

Portanto, para efeitos práticos de monitoramento, as seguintes não-conformidades praticadas em 83 amostras de diferentes plataformas não representaram qualquer prejuízo ao monitoramento da ecotoxicidade dessas amostras:

(i) permanência das amostras em temperatura ≤ 4 °C entre a coleta e a entrega no laboratório em prazo superior a 48 h (variando de três a treze dias) seguida de congelamento até a realização do ensaio de ecotoxicidade (ultrapassando, portanto, em um a onze dias o prazo preconizado pela Norma;

(ii) realização do ensaio de ecotoxicidade entre 64 a 151 dias após a coleta, com média e desvio padrão de 87±19 dias, em prazos que, portanto, ultrapassavam em quatro a 91 dias o *holding time* preconizado pelas normas.

Portanto, para efeitos de monitoramento, tais não-conformidades não comprometeram a avaliação da toxicidade dos efluentes.

Ainda assim, recomenda-se que no futuro, os laboratórios estejam atentos para essa questão e sigam as indicações das normas vigentes.

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES FINAIS

Os resultados apresentados na presente investigação evidenciam que, assim como em outras regiões internacionais produtoras de petróleo, a água de produção é o efluente de maior volume de descarte no mar. A legislação ambiental brasileira (Resolução CONAMA 393/2007) concentra esforços no controle das concentrações de óleos e graxas da água de produção e não limita os volumes de descarte deste efluente, não limitando, portanto as cargas poluidoras lançadas anualmente. Assim, com base nos volumes de descarte da água de produção e suas respectivas cargas poluidoras anuais (frente aos volumes de produção de petróleo da bacia), ficou evidenciada uma tendência de aumento do descarte de óleos e graxas no mar, na ordem de centenas de toneladas anuais, podendo essa carga ser ainda maior, considerando que a metodologia para análise de TOG usada durante o período monitorado 2012-2016 (*Standard Methods* 5520-F) subestimava os valores reais de teores de óleos e graxas presentes no efluente, razão pela qual, está sendo substituída.

A exemplo do que ocorre tanto no Brasil quanto em outros países produtores de petróleo, a água de produção da Bacia de Campos apresentou composição variada, dependente da plataforma estudada. Em termos de composição química, foi constatado aumento nas concentrações de radioisótopos e bário presentes neste efluente, quando os dados do período foram comparados a estudos pretéritos na bacia. Em termos de qualidade, o fator mais notável foi o aumento da ecotoxicidade da água de produção no período de 2012 a 2016, também em comparação a estudos pretéritos na bacia.

Especificamente sobre toxicidade da água de produção, os dados analisados indicam que a maior parte da variabilidade da ecotoxicidade deste efluente não pode ser explicada pela variabilidade nas concentrações dos compostos monitorados semestralmente, sugerindo que é preciso ter mais informações sobre a composição da água de produção, como por exemplo, sobre produtos químicos usados nos tratamentos da água e do óleo, assim como as quantidades usadas destes produtos, acompanhados de ensaios de ecotoxicidade para tais substâncias separadamente dos outros componentes da água de produção.

Não foi observada correlação estatisticamente significativa entre TOG na água de produção tratada e a ecotoxicidade do efluente, o que significa que a única variável com limite de lançamento (TOG) não explica a variabilidade encontrada em termos de toxicidade da água de produção.

Para alcance da concentração de efeito não-observado (CENO) há necessidade de diluição da água de produção pós tratamento a menos do que 1%. Com base na análise de componentes principais (PCA), tem-se que dentre as variáveis monitoradas, os BTEX, naftaleno, fenantreno, radioisótopos e salinidade são as mais importantes para caracterizar a variabilidade da água de produção.

Desta forma, entende-se que apenas o controle do TOG na água de produção pode não ser suficiente para garantir que a bacia de Campos seja mantida em níveis controlados de impactos ambientais. Medidas de controle da geração e alternativas ao descarte da água de produção no mar podem ser utilizadas, assim como medidas de melhoria no tratamento da água de produção antes do seu efetivo descarte no mar.

Em termos de possibilidades de melhorias no tratamento da água de produção, o estudo de caso sobre eficiência de tratamento indica que uso de filtros pode reduzir de forma significativa alguns parâmetros químicos e a toxicidade final da água de produção. Apesar disso, apenas duas das 46 plataformas que tratam água de produção possuíam sistemas de tratamento contendo filtros no período estudado. As plataformas da Bacia de Campos estavam primordialmente equipadas com sistemas de tratamento cujo objetivo é a separação física entre óleo livre e água. Entende-se, portanto, que mesmo com as tendências de aumento de descarte da água de produção os seus impactos ambientais podem ser reduzidos de forma significativa, caso os sistemas de tratamento sejam aperfeiçoados com o uso de equipamentos mais eficientes, como o observado com o uso de filtros.

Em resumo, para a melhoria do gerenciamento da água de produção sugere-se as seguintes medidas adicionais:

Quanto à informação disponibilizada à agência ambiental em relatórios anuais:

(i) registrar volumes e quantidades (concentrações) dos produtos químicos usados nos processos de exploração de petróleo e da água de produção;

(ii) nos relatórios de carga poluidora, incluir além do TOG, as variáveis mais relacionadas à toxicidade;

Quanto a estudos adicionais para melhor compreensão dos impactos em potencial;

(iii) conduzir um estudo de ecotoxicidade com os produtos químicos (isoladamente e em misturas) utilizados nos processos de exploração de petróleo para melhor compreensão da contribuição dos mesmos para a toxicidade final observada na água de produção;

(iv) analisar a qualidade da água de produção não apenas depois, mas também antes do tratamento (informação atualmente não-disponível), a fim de verificar a eficiência dos tratamentos aplicados;

(v) incluir indicador de toxicidade da água de produção como um dos indicadores de maior atenção, a exemplo do foco dado aos teores de TOG, aumentando a frequência dos ensaios de ecotoxicidade para trimestral (atualmente é conduzido um ensaio por semestre por plataforma) mantendo as análises químicas com frequência semestral como atualmente;

Quanto a possíveis melhorias nos sistemas de tratamento/gestão da água de produção:

(vi) instalar nas plataformas, equipamentos de tratamento capazes de reduzir os compostos mais associados à toxicidade da água de produção (ex: filtros, a exemplo do que ocorre atualmente em duas plataformas);

(vii) conduzir uma avaliação de impactos ambientais e gerenciamento do descarte de efluentes, considerando a carga poluidora recebida pela bacia, ou por áreas da bacia, e não apenas o descarte pontual de uma plataforma;

(viii) reduzir gradativamente o volume descartado de água de produção, através da implementação de estratégias de reuso como, por exemplo, reinjeção nos reservatórios.

Apesar da água de produção ser o efluente de maior volume de descarte, as plataformas descartam outros tipos de efluentes que também apresentam potencial de impactar o ambiente marinho e, portanto, devem ser melhor compreendidos e monitorados. Os efluentes de sistemas de injeção de água com URS, por exemplo, destacam-se por conta do crescimento de volume descartado ao longo do tempo. Atualmente o Projeto de Controle da Poluição exige apenas o registro dos volumes descartados. Como estes efluentes possuem produtos químicos, tais como

inibidores de incrustação e biocidas, indica-se que seja realizado maior controle das taxas de aplicação destes produtos, bem como monitoramento da toxicidade final destes efluentes. Portanto, para a melhoria do gerenciamento dos efluentes de sistema de injeção de água sugere-se as seguintes medidas adicionais:

(i) registrar os volumes e concentrações dos produtos químicos aplicados, tanto no efluente operacional quanto nos efluentes gerados na limpeza das membranas;

(ii) conduzir ensaios de ecotoxicidade com estes efluentes descartados;

(iii) monitorar os efluentes de sistemas de injeção também que não utilizam unidades de remoção de sulfatos.

A análise dos dados de águas oleosas apontou que os registros dos descartes, ou de outra eventual destinação, foram inconstantes no período. Porém, mesmo com ausência de dados ficou evidente que os descarte de águas oleosas resultam em descarte de toneladas de óleos e graxas no mar. Indica-se que assim como sugerido para os demais efluentes, que a ecotoxicidade final deste efluente seja avaliada e registrada e não apenas seu volume de descarte como ocorre atualmente.

Em termos de registro e documentação dos descartes dos efluentes, observou-se a ausência de regularidade de formato e conteúdos nos relatórios de monitoramento dos efluentes, Relatório de PCP, Relatório Anual de Carga Poluidora e Relatório de Atendimento à CONAMA 393/2007. Em termos de documentação do gerenciamento dos efluentes sugere-se:

(i) criar um modelo de apresentação dos resultados para água de produção, facilitando assim, estudos futuros com os dados, a exemplo da presente dissertação;

(ii) realizar as análises químicas em laboratórios cujos LD e LQ sejam inferiores aos valores orientadores de variáveis expressas na normativa de enquadramento de corpos d’água;

(iii) enviar ao IBAMA os laudos originais das análises químicas e dos ensaios ecotoxicológicos, bem como as cadeias de custódia e não apenas os relatórios elaborados pelas empresas exploradoras;

(iv) registrar nos relatórios, os equipamentos/sistemas efetivamente empregados nos tratamentos dos efluentes.

Finalmente, cabe registrar que a grande relevância para a economia nacional e regional da atividade de exploração de petróleo e gás justifica todos os esforços e investimentos para o aprimoramento do controle e prevenção dos impactos ambientais resultantes da mesma.

REFERÊNCIAS

ABDEL-SHAFY, Hussein I.; MANSOUR, Mona S.M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. **Egyptian Journal of Petroleum**, [s.l.], v. 25, n. 1, p.107-123, mar. 2016. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011.

ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2006 NBR. 15350, 2006. Ecotoxicologia aquática–**Toxicidade crônica de curta duração**–Método de ensaio com ouriço-do-mar (Echinodermata: Echinoidea).

ALVES, Shari Liliana Machado. **Contribuição para o estudo do tratamento de Águas residuais provenientes da indústria de extração de petróleo.** 2014. 124 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2014

ALZAHRANI, Salem et al. Comparative study of NF and RO membranes in the treatment of produced water II: Toxicity removal efficiency. **Desalination**, [s.l.], v. 315, p.27-32, abr. 2013b. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2012.12.014.

_____. Comparative study of NF and RO membranes in the treatment of produced water—Part I: Assessing water quality. **Desalination**, [Sl.], v. 315, p.18-26, abr. 2013a. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2012.12.004.

ALZAHRANI, Salem; MOHAMMAD, Abdul Wahab. Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: A review. **Journal of Water Process Engineering**, [s.l.], v. 4, p.107-133, dez. 2014. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.09.007.

ANA, Agência Nacional de Água; CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011.

ANP, Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2017.** Rio de Janeiro: ANP, 2017a. 263 p. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/WWWANP/publicacoes/anuario-estatistico/3819-anuario-estatistico-2017>. Acesso em: 16 out. 2017

_____. **Oportunidades no Setor de Petróleo e Gás Natural no Brasil:** Rodadas de Licitações 2017-2019. Rio de Janeiro: ANP, 2017b. 24 p. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/WWWANP/publicacoes/livros-e-revistas/3822-oportunidades-no-setor-de-petroleo-e-gas-natural-no-brasil-rodadas-de-licitacoes-2017-2019>. Acesso em: 16 out. 2017.

_____ . **Petróleo e Estado.** Rio de Janeiro: ANP, 2015. 312 p. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/livros_e_revistas/livro-petroleo-e-estado-ANP.pdf>. Acesso em: 23 jan. 2018.

_____ . **Shapefile de Dados.** 2017c. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/exploracao-e-producao-de-oleo-e-gas/dados-tecnicos/shape-file-de-dados>. Acesso em: 11 nov. 2017.

ARTHUR, J. Daniel et al. **Management of Produced Water from Oil and Gas Wells:** Paper #2-17. [s.l.]: National Petroleum Council, 2011. 32 p.

ARTHUR, J. Daniel; LANGHUS, Bruce G.; PATEL, Chirag. **Technical Summary of Oil & Gas Produced Water Treatment TECHNOLOGIES.** Oklahoma, U.S: All Consulting, 2005. 53 p. Disponível em: <https://dvikan.no/ntnu-studentserver/reports/ALLConsulting-WaterTreatmentOptionsReport.pdf>. Acesso em: 28 nov. 2016.

BADER, M. S. H. Seawater versus produced water in oil-fields water injection operations. **Desalination**, [s.l.], v. 208, n. 1-3, p.159-168, abr. 2007. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2006.05.024.

BAIRD, Colin; CANN, Michael. **Química Ambiental.** 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. 844 p.

BAKKE, Torgeir; KLUNGSØYR, Jarle; SANNI, Steinar. Environmental impacts of produced water and drilling waste discharges from the Norwegian offshore petroleum industry. **Marine Environmental Research**, [s.l.], v. 92, p.154-169, dez. 2013. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.marenvres.2013.09.012.

BRASIL. Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. **Lei Nº 6.938/1981**. Brasília, DF: D.O.U., 2 nov. 1981

_____. Lei nº 9.478, de 06 de agosto de 1997. Dispõe sobre a política energética nacional, as atividades relativas ao monopólio do petróleo, institui o Conselho Nacional de Política Energética e a Agência Nacional do Petróleo e dá outras providências. **Lei Nº 9.478/1997**. Brasília, DF: D.O.U., 07 ago. 1997.

_____. Lei Nº 12.351, de 22 de dezembro de 2010. Dispõe sobre a exploração e a produção de petróleo, de gás natural e de outros hidrocarbonetos fluidos, sob o regime de partilha de produção, em áreas do pré-sal e em áreas estratégicas; cria o Fundo Social - FS e dispõe sobre sua estrutura e fontes de recursos; altera dispositivos da Lei no 9.478, de 6 de agosto de 1997; e dá outras providências. **Lei N° 12.351/2010**. Brasília, DF: D.O.U., 23 dez. 2010.

BRETAS, Eduardo. AVALIAÇÃO TOXICOLÓGICA DA ÁGUA PRODUZIDA DE UMA PLATAFORMA OFF SHORE DE GÁS NATURAL. **Revista Ceciliana**, [s. L.], v. 1, n. 3, p.50-53, jun. 2011.

CCME, Canadian Council of Ministers of the Environment. Canadian water quality guidelines for the protection of aquatic life. In: **Canadian environmental quality guidelines**, Canadian Council of Ministers of the Environment, 1999. Disponível em: <http://ceqg-rcqe.ccme.ca/en/index.html#void>. Acesso em: 10 out. 2017

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Apêndice D - Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade. In: CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2015.** São Paulo: CETESB, 2016 (Série Relatórios). Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2013/11/Ap%C3%AAndice-D-Significado-Ambiental-e-Sanit%C3%A1rio-das-Vari%C3%A1veis-de-Qualidade-1.pdf>. Acesso em: 22 fev. 2018.

CLARK, C. E.; VIEL, J. A. (Org.). **Produced water volumes and management practices in the United States.** [s. L.]: Argonne National Laboratory (anl), 2009. (ANL/EVS/R-09-1).

C-NLOPB, CANADA-NEWFOUNDLAND AND LABRADOR OFFSHORE PETROLEUM BOARD. **Offshore Waste Treatment Guidelines.** Canadá: C-NLOPB, 2010. Disponível em: <https://www.cnsopb.ns.ca/pdfs/owtg_redraft.pdf>. Acesso em: 07 maio 2016.

COCA-PRADOS, José; GUTIÉRREZ-CERVELLÓ, Gemma; BENITO, José M. Treatment of Oily Wastewater. In: COCA-PRADOS, José; GUTIÉRREZ-CERVELLÓ, Gemma. **Water Purification and Management.** Netherlands: Springer, 2009. Cap. 1. p. 1-55. (NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security).

CONAMA, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Resolução CONAMA N° 357/2005**. Brasília, DF: D.O.U., 18 mar. 2005.

_____. Resolução nº 393, de 08 de agosto de 2007. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências. **Resolução CONAMA N° 393/2007**. Brasília, DF: D.O.U., 09 ago. 2007.

_____. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Resolução CONAMA N° 420/2009**. Brasília, DF: D.O.U., 30 dez. 2009.

_____. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. **Resolução CONAMA N° 430/2011**. Brasília, DF: D.O.U., 16 maio 2011.

DÓREA, Haroldo S. et al. Analysis of BTEX, PAHs and metals in the oilfield produced water in the State of Sergipe, Brazil. **Microchemical Journal**, [s.l.], v. 85, n. 2, p.234-238, abr. 2007. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2006.06.002.

E&P FORUM, Oil Industry International Exploration and Production Forum; UNEP, Unep Industry and Environment. **Environmental management in oil and gas exploration and production:** An overview of issues and management approaches. [s.l.]: E&P Forum/UNEP, 1997. 76 p. (UNEP IE/PAC Technical Report 37 E&P Forum Report 2.72/254). Disponível em: <https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/8275/-Environmental%20Management%20in%20Oil%20&%20Gas%20Exploration%20&%20Production-19972123.pdf?sequence=2&isAllowed=y>. Acesso em: 22 fev. 2018.

EKINS, Paul; VANNER, Robin; FIREBRACE, James. Zero emissions of oil in water from offshore oil and gas installations: economic and environmental implications. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 15, n. 13-14, p.1302-1315, set. 2007. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2006.07.014.

ELLIS, J.I. et al. Environmental management frameworks for offshore mining: the New Zealand approach. **Marine Policy**, [s.l.], v. 84, p.178-192, out. 2017. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.marpol.2017.07.004.

EPA, United States Environmental Protection Agency. **Oily Bilgewater Separators.** Washington, U.S: EPA Office Of Wastewater Management, 2011. 98 p. (EPA 800-R-11-007). Disponível em: <https://www3.epa.gov/npdes/pubs/vgp_bilge.pdf>. Acesso em: 07 dez. 2016.

EPE, Empresa de Pesquisa Energética (Brasil). **Balanço Energético Nacional 2017:** Ano base 2016. Rio de Janeiro: EPE, 2017. 292 p. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2017.pdf>. Acesso em: 23 jan. 2018.

FAKHRU'L-RAZI, Ahmadun et al. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 170, n. 2-3, p.530-551, 30 out. 2009. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.044.

FARAG, Aïda M.; HARPER, David D. A review of environmental impacts of salts from produced waters on aquatic resources. **International Journal of Coal Geology**, [s.l.], v. 126, p.157-161, jun. 2014. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.coal.2013.12.006.

FINGAS, Mervin. **Basics of oil spill cleanup**. 2 ed. Lewis Publishers. CRC Press, LLC, 2001. 233p

GABARDO, Irene Terezinha. **Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar.** 2007. 250 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

GERBA, Charles P. Environmental Toxicology. In: PEPPER, Ian L.; GERBA, Charles P.; BRUSSEAU, Mark L. (Ed.). **Environmental and Pollution Science.** 2. ed. Elsevier, 2006. Cap. 13. p. 183-211.

GOMES, Ana Paula Pereira. **Gestão Ambiental da Água Produzida na Indústria de Petróleo:** Melhores Práticas e Experiências Internacionais. 2014. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-graduação em Planejamento Energético, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

GPO. UNITED STATES GOVERNMENT PUBLISHING OFFICE. Electronic Code of Federal Regulations: Protection of Environment - Oil and Gas Extraction Point Source Category. Title 40, Chapter I, Subchapter N, Part 435, Subart A -Offshore Subcategory, § 435.13. Government Publishing Office. Disponível em: <https://www.ecfr.gov/cgi-bin/text-idx?SID=fbb8f7eed8f4e4ccf2e5ffee8e8705d6&mc=true&node=pt40.32.435&rgn=div5#se40.32.435_113>. Acesso em 04 mar. 2018

GUERRA, Katie; DAHM, Katharine; DUNDORF, Steve. **Oil and Gas Produced Water Management and Beneficial Use in the Western United States.** Science and Technology Program Report No. 157. Denver, Colorado: U.S. Department of The Interior Bureau of Reclamation, 2011. (S&T Report No. 157). Disponível em: <https://www.usbr.gov/research/dwpr/reportpdfs/report157.pdf>. Acesso em: 07 maio 2016.

HOLDWAY, Douglas A. The acute and chronic effects of wastes associated with offshore oil and gas production on temperate and tropical marine ecological processes. **Marine Pollution Bulletin**, [s.l.], v. 44, n. 3, p.185-203, mar. 2002. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/s0025-326x(01)00197-7.

HOSSEINI, Ali et al. Review of research on impacts to biota of discharges of naturally occurring radionuclides in produced water to the marine environment. **Science of The Total Environment**, [s.l.], v. 438, p.325-333, nov. 2012. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.047.

HUDGINS, Charles M. Jr. Chemical Use in North Sea Oil and Gas E&P. **Society of Petroleum Engineers: JPT.** [s.l.], p. 67-74. jan. 1994.

IBAMA, INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (Brasil). Diretoria de Licenciamento Ambiental. Coordenação Geral de Petróleo e Gás. Nota Técnica nº 01/11, de 22 de março de 2011. Diretrizes para apresentação, implementação e para elaboração de relatórios, nos processos de licenciamento ambiental dos empreendimentos marítimos de exploração e produção de petróleo e gás. **Projeto de Controle da Polução**: Nota Técnica CGPEG/DILIC/IBAMA Nº 01/11. Rio de Janeiro, RJ: IBAMA 22 mar. 2011.

_____. Parecer Técnico nº 43/2017-COPROD/CGMAC/DILIC. Processo n° 02022.011106/2002-86. Brasília, 2017.

_____. Termo de Compromisso. Processo n° 02001.000128/2018. Brasília, 2018.

IFC, International Finance Corporation – World Bank Group. **ENVIRONMENTAL, HEALTH, AND SAFETY GUIDELINES FOR OFFSHORE OIL AND GAS DEVELOPMENT.** [s.l.]: IFC, 2015. (General EHS Guidelines). Disponível em: <https://www.ifc.org/wps/wcm/connect/f3a7f38048cb251ea609b76bcf395ce1/FINAL_Jun+2015_Offshore+Oil+and+Gas_EHS+Guideline.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 13 dez. 2016.

IGUNNU, Ebenezer T.; CHEN, George Z. Produced water treatment technologies. **International Journal of Low-carbon Technologies**, [s.l.], v. 9, n. 3, p.157-177, 4 jul. 2012. Oxford University Press (OUP). http://dx.doi.org/10.1093/ijlct/cts049

IOGP, International Association of Oil & Gas Producers. **Environmental performance indicators – 2016 data.** [s.l.]: IOGP, 2017. 84 p. (REPORT 2016e). Disponível em: <https://www.iogp.org/bookstore/product/environmental-performance-indicators-2016-data/>. Acesso em: 22 jan. 2018.

_____. **Fate and effects of naturally occurring substances in produced water on the marine environment.** [s. L.]:IOGP, 2005. 42 p. (Report N°: 364). Disponível em: <https://www.iogp.org/bookstore/product/fate-and-effects-of-naturally-occurring-substances-in-produced-water-on-the-marine-environment/>. Acesso em: 16 dez. 2017.

JAMALY, Sanaa; GIWA, Adewale; HASAN, Shadi Wajih. Recent improvements in oily wastewater treatment: Progress, challenges, and future opportunities. **Journal of Environmental Sciences**, [s.l.], v. 37, p.15-30, nov. 2015. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2015.04.011.

JUDD, S. et al. The size and performance of offshore produced water oil-removal technologies for reinjection. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 134, p.241-246, set. 2014. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.07.037.
KAISER, H. F. The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. Psychometrika, v. 23, n. 3.p. 187- 200, 1958 apud HONGYU, Kuang; SANDANIELO, Vera Lúcia Martins; OLIVEIRA, Gilmar Jorge Junior. Análise de Componentes Principais: resumo teórico, aplicação e interpretação. **E&S Engineering and Science**, v. 5, n. 1, p. 83-90, 2016.

LANDA, Edward R. Naturally occurring radionuclides from industrial sources: characteristics and fate in the environment. **Radioactivity in The Environment**, [s.l.], p.211-237, 2007. Elsevier. http://dx.doi.org/10.1016/s1569-4860(06)10010-8.

LEGNER, Carla. Nanofiltração ganha mercado em aplicações offshore. **Revista Meio Filtrante.** São Paulo, 62 ed., maio/abril 2013. Disponível em: <http://www.meiofiltrante.com.br/edicoes.asp?id=853&link=ultima&fase=C>. Acesso em: 13 nov. 2016.

LEUSCH, Frederic; BARTKOW, Michael. A short primer on benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX) in the environment and in hydraulic fracturing fluids. **Smart Water Res Centre**, v. 189, p. 1-8, 2010. Disponível em: <https://www.ehp.qld.gov.au/management/coal-seam-gas/pdf/btex-report.pdf> Acesso em 09 mar 2018.

MARPOL 73/78 - **Regras para prevenção de poluição por óleo**: ANEXO I. In: Convenção Internacional Para A Prevenção da Poluição Por Navios MARPOL Nº 73/78, de 02 de novembro de 1973.

MARTINS, Silas Sarkiz da Silva et al. PRODUÇÃO DE PETRÓLEO E IMPACTOS AMBIENTAIS: ALGUMAS CONSIDERAÇÕES. **Holos**, Natal, v. 6, p.54-76, 11 dez. 2015. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN). http://dx.doi.org/10.15628/holos.2015.2201. Disponível em: <10.15628/holos.2015.2201>. Acesso em: 16 dez. 2017.

MCLAUGHLIN, Christine et al. Characterizing shipboard bilgewater effluent before and after treatment. **Environmental Science and Pollution Research**, [s.l.], v. 21, n. 8, p.5637-5652, 14 jan. 2014. Springer Nature. http://dx.doi.org/10.1007/s11356-013-2443-x.

MINITAB Inc. **Suporte ao Minitab 18.** 2018. Disponível em: <http://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/>.

MMA, MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Portaria nº 422, de 26 de outubro de 2011. Dispõe sobre procedimentos para o licenciamento ambiental federal de atividades e empreendimentos de exploração e produção de petróleo e gás natural no ambiente marinho e em zona de transição terra-mar. **Portaria N° 422/2011**. Brasília, DF: D.O.U., nº 208, de 28 de out. 2011.

MME, Ministério de Minas e Energia. **BOLETIM ANUAL DE EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO DE PETRÓLEO E GÁS NATURAL - 2016.** 4. ed. Brasília: MME, 2017. 20 p. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/10584/2533848/Boletim+Anual+de+Explora%C3%A7%C3%A3o+e+Produ%C3%A7%C3%A3o+de+Petr%C3%B3leo+e+G%C3%A1s+Natural+2016/2b9f3123-cd34-4ce7-aeca-1a4084fd0431;jsessionid=A3456828841B2821484F4F1C1A365221.srv155>. Acesso em: 16 out. 2017.

MME, Ministério de Minas e Energia; EPE, Empresa de Pesquisa Energética. **NOTA TÉCNICA DEA 29/14:** Abordagem socioambiental da expansão da Produção de Petróleo e Gás Natural. Rio de Janeiro: Mme/epe, 2014. (Plano Decenal de Energia). Disponível em: <http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-253/topico-317/Abordagem%20socioambiental%20da%20expans%C3%A3o%20da%20Produ%C3%A7%C3%A3o%20de%20Petr%C3%B3leo%20e%20G%C3%A1s%20Natural[1].pdf>. Acesso em: 17 nov. 2017.

_____. **Plano Decenal de Expansão de Energia 2026.** Brasília: MME/EPE, 2017. 271 p. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-40/PDE2026.pdf>. Acesso em: 17 nov. 2017.

MME, MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA; MMA, MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Portaria Interministerial MME/MMA nº 198/2012. Brasília, DF: D.O.U, 09 abr. 2012.

MORAIS, José Mauro de. **Petróleo em águas profundas:** uma história tecnológica da Petrobras na exploração e produção offshore. Brasília: Petrobras, 2013. 424 p. Disponível em: <http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/livros/livros/livro_petrobras_aguas_profundas.pdf>. Acesso em: 23 jan. 2018.

MOTTA, Albérico Ricardo Passos da et al. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 18, n. 1, p.15-26, jan-mar. 2013.

MUNIRASU, Selvaraj; HAIJA, Mohammad Abu; BANAT, Fawzi. Use of membrane technology for oil field and refinery produced water treatment—A review. **Process Safety and Environmental Protection**, [s.l.], v. 100, p.183-202, mar. 2016. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2016.01.010.

NEFF, Jerry; LEE, Kenneth; DEBLOIS, Elisabeth M. Produced Water: Overview of Composition, Fates, and Effects. In: LEE, Kenneth; NEFF, Jerry (Ed.). **Produced Water:** Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies. New York, U.S.: Springer, 2011. p. 3-54. http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4614-0046-2_1.

ODDONE, Décio. **A retomada do setor petrolífero brasileiro e as mudanças regulatórias necessárias**. In: VII Seminário sobre Matriz Energética e Segurança Energética Brasileira e 13ª Brazil Energy and Power, Rio de Janeiro: ANP, 2017. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/palestra/4140-a-retomada-do-setor-petrolifero-brasileiro-e-as-mudancas-regulatorias-necessarias>. Acesso em: 20 nov. 2017.

O'ROURKE, Dara; CONNOLLY, Sarah. JUST OIL? THE DISTRIBUTION OF ENVIRONMENTAL AND SOCIAL IMPACTS OF OIL PRODUCTION AND CONSUMPTION. **Annual Review of Environment and Resources**, [s. L.], v. 28, p.587-617, nov. 2003.

OSPAR, Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic. **Background Document concerning Techniques for the Management of Produced Water from Offshore Installations**: OSPAR Commission, 2013. 124 p. (Offshore Industry Series). Disponível em: <https://www.ospar.org/documents?v=7343>. Acesso em: 12 out. 2016.

_____. **Overview assessment of the implementation of OSPAR Recommendation 2001/1 for the management of produced water from offshore installations**. Offshore Industry Series n° 502/2012. London, 2010

PETROBRAS, Petróleo Brasileiro S.A. **Atividade de Produção e Escoamento de Petróleo e Gás Natural do Polo Pré-Sal da Bacia de Santos - Etapa 2.** Santos: Petrobras, 2013. (Estudo de Impacto Ambiental).

_____. **Infográfico Tipos de Plataformas.** 2017. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/infograficos/tipos-de-plataformas/desktop/index.html#>. Acesso em: 10 nov. 2017.

_____. **Noções Básicas de Processamento de Óleo**. Curso de Formação de Operações de Produção. Macaé, 2006. 103p. Apostila

PICHTEL, John. Oil and Gas Production Wastewater: Soil Contamination and Pollution Prevention. **Applied and Environmental Soil Science**, [s.l.], v. 2016, p.1-24, 2016. Hindawi Limited. http://dx.doi.org/10.1155/2016/2707989.

PPSA, Empresa Brasileira de Administração de Petróleo e Gás Natural S.a. Pré-sal Petróleo S.A. **Pré-Sal Petróleo**. 2017. Disponível em: <http://www.presalpetroleo.gov.br>. Acesso em: 10 nov. 2017.

SATHTHASIVAM, J.; LOGANATHAN, K.; SARP, S. An overview of oil–water separation using gas flotation systems. **Chemosphere.** v.144, p 671-680, *2016.*

SPINELLI, Luciana S. et al. Desemulsificante, floculante e inibidor de incrustação: efeito das bases poliméricas sobre a sinergia do sistema. In: **3° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás**, 2005, Salvador: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP, 2005.

SU, Baowei et al. Study on seawater nanofiltration softening technology for offshore oilfield water and polymer flooding. **Desalination**, [s.l.], v. 297, p.30-37, jul. 2012. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2012.04.014.

TEIXEIRA, Izabella Mônica Vieira. **O Uso da Avaliação Ambiental Estratégica no Planejamento da Oferta de Blocos para Exploração e Produção de Petróleo e Gás Natural no Brasil:** Uma Proposta. 2008. 308 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação de Engenharia, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

THOMAS, José Eduardo (Org.). **Fundamentos de engenharia do petróleo.** 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência :Petrobras, 2004. 271 p.

VEGUERIA, S.F. Jerez; GODOY, J. M.; MIEKELEY, N. Environmental impact studies of barium and radium discharges by produced waters from the “Bacia de Campos” oil-field offshore platforms, Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 62, n. 1, p. 29-38, 2002.

VEIL, John A. et al. **A white paper describing produced water from production of crude oil, natural gas, and coal bed methane.** U.S: Argonne National Laboratory, 2004. 87 p. Disponível em: <http://www.ipd.anl.gov/anlpubs/2004/02/49109.pdf>. Acesso em: 19 set. 2017.

VEIL, John A. Produced Water Management Options and Technologies. In: LEE, Kenneth; NEFF, Jerry (Ed.). **Produced Water:** Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies. New York, U.S.: Springer, 2011. p. 537-571. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0046-2_29

WALKER, D.B.; BSUMGARTNER, D. J., GERBA, C.P.; FITZSIMMONS, K. Surface water pollution. In: PEPPER, I.L.; GERBA, C.P.; BRUSSEAU, M.L. (Edi.). **Environmental and Pollution Science**. 2 ed. Elsevier, 2011. p. 279-311.

ZSIRAI, T. et al. Ceramic membrane filtration of produced water: Impact of membrane module. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 165, p.214-221, jun. 2016. Elsevier BV. http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.04.001.

APÊNDICE A: IDENTIFICAÇÃO DAS PLATAFORMAS E VOLUMES GERADOS

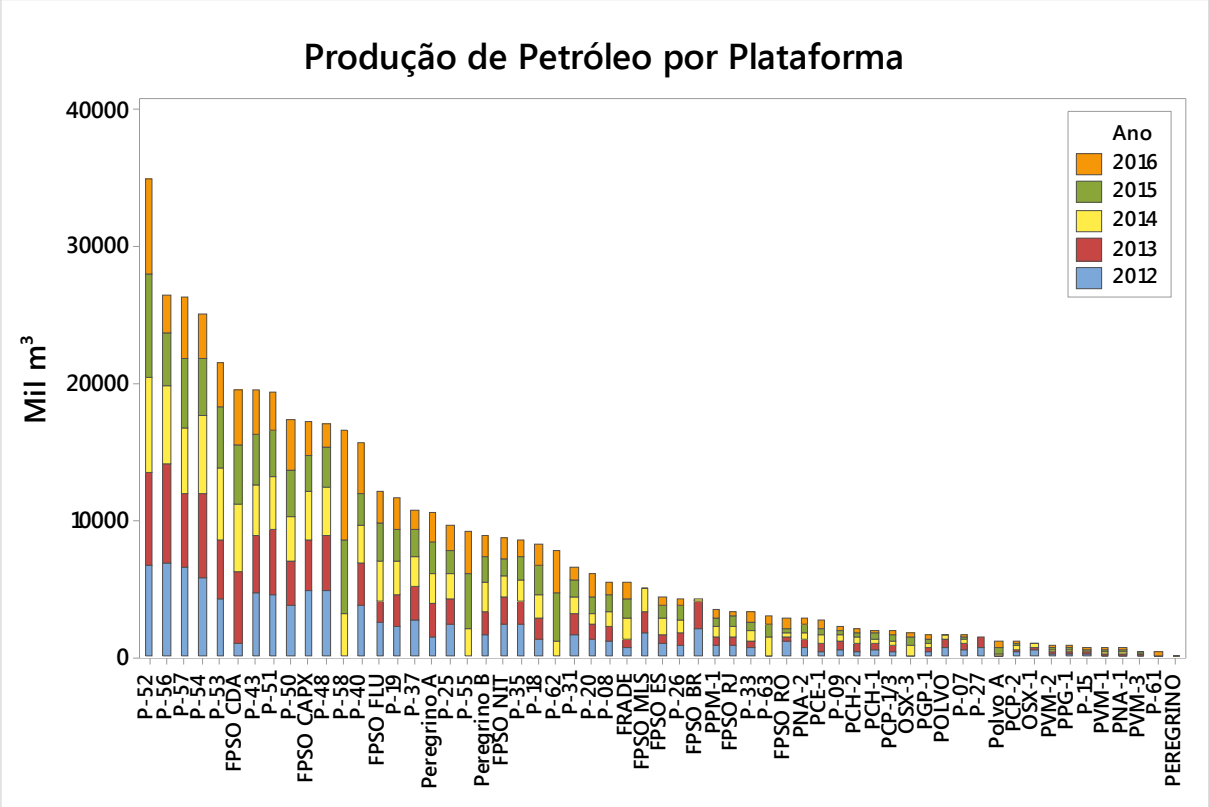
Apêndice A.1 Processos de licenciamento consultados.

Plataformas	Processo IBAMA	Empreendimento	Licença
FPSO BRASIL	02022.004390/ 2001-46	Sistema de Produção e Escoamento de Óleo e Gás Natural do Módulo 1A, Fase 1, do Campo de Roncador, na Bacia de Campos	RLO 286/2002
FPSO CAPIXABA	02022.002617/ 2006	Sistema de Produção e Escoamento de Petróleo e Gás Natural nos Campos de Cachalote e Baleia Franca, Fase 1, no âmbito do Desenvolvimento Integrado da Produção e Escoamento de Petróleo e Gás Natural na área do "Parque das Baleias" e Campo de Catuá, Bacia de Campos	LO 927/2010
FPSO CIDADE DE ANCHIETA	02022.002617/ 2006	Piloto de Produção do Pré-Sal de Baleia Azul, Bacia de Campos	LO 1090/2012
FPSO CIDADE DE NITERÓI	02022.002217/ 2007	Sistema de Produção e Escoamento de Petróleo e Gás Natural do Módulo 2 do Campo de Marlim Leste, Bacia de Campos	LO 820/2009
FPSO CIDADE DO RIO DE JANEIRO	02022.001266/ 2004-89	Sistema de Produção e Escoamento de Petróleo e Gás Natural na área do Poço 1-RJS-409, Concessão de Espadarte, Bacia de Campos	RLO 594/2007
FPSO ESPÍRITO SANTO	02022.003007/ 2005	Sistema de Produção e Escoamento de Petróleo e Gás no Parque das Conchas - Bloco BC-10, Bacia de Campos	RLO 847/2009
FPSO FLUMINENSE	02022.004188/ 2001-13	Sistema de Produção e Escoamento de Petróleo e Gás Natural dos Campos de Bijupirá/Salema, Bacia de Campos	RLO 336/2003
FPSO FRADE	02022.007057/ 2000	Sistema de Produção de Petróleo no Campo de Frade, Bacia de Campos	RLO 845/2009
FPSO Marlim Sul	02022.004527/ 2002-80	Sistema de Produção e Escoamento do Módulo 1 do Campo de Marlim Sul, Bacia de Campos	LO 390/2004
FPSO OSX_1	02022.000204/ 2010	Teste de Longa Duração e Desenvolvimento da Produção de Waimea, no Bloco BM-C-41, Bacia de Campos	LO 1064/2011
FPSO OSX_3	02022.001019/ 2011	Desenvolvimento e Escoamento da Produção de Petróleo nos Blocos BM-C-39 e BM-C-40, Bacia de Campos	LO 1002/2013
FPSO PEREGRINO, Peregrino A, Peregrino B	02022.001967/ 2006	Sistema de Produção e Escoamento de Petróleo e Gás Natural do Campo de Peregrino, Bacia de Campos	RLO 1016/2011
FPSO POLVO, Polvo A	02022.010661/ 2004	Sistema de Produção de Petróleo no Campo de Polvo, Bacia de Campos	RLO 625/2007

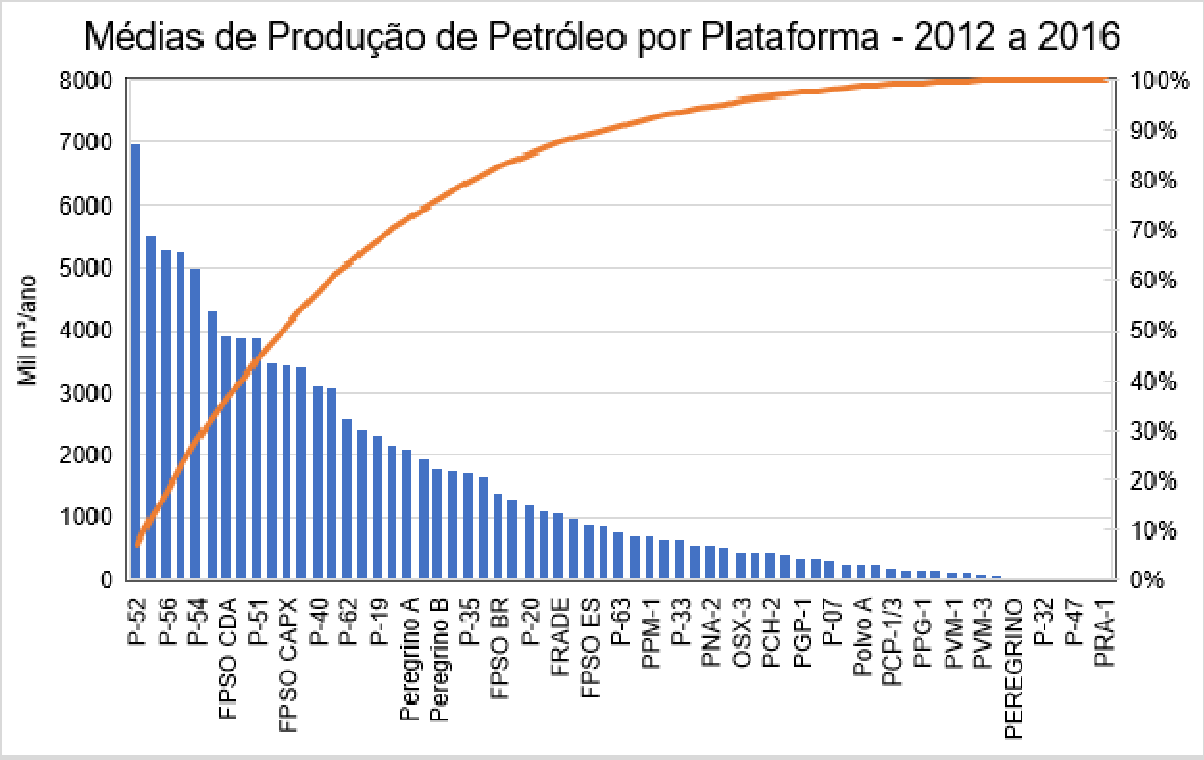
FPSO Rio das Ostras	02022.004303/ 2005-91	Produção para Pesquisa do Reservatório Membro Siri, na Concessão de Badejo, Bacia de Campos	Várias licenças
FSO CIDADE DE MACAÉ	02022.002293/ 2005	Sistema de Rebombeio Autônomo e Escoamento dos Campos de Marlim Leste, Marlim Sul e Roncador, Bacia de Campos	RLO 684/2007
P- 38, P- 40	02001.003612/ 1996-95	Sistema de Produção e Escoamento de Óleo e Gás do Módulo I do Campo de Marlim Sul, Bacia de Campos	RLO 180/2001
P- 43	02022.004192/ 2001-82	Produção e Escoamento de óleo e Gás no Campo de Barracuda, Bacia de Campos	RLO 416/2004
P- 47	02022.002789/ 2002-81	Sistema de Tratamento e Escoamento de Óleo da fase 2 do Campo de Marlim, Bacia de Campos	477/2005
P- 48	02022.004191/ 2001-10	Produção e Escoamento de óleo e Gás no Campo de Caratinga, Bacia de Campos	RLO 426/2005
P- 50	0200.004389/2 001-67	Sistema de Produção e Escoamento de Petróleo e Gás do Campo de Albacora Leste, Bacia de Campos	RLO 537/2006
P- 51	02022.011106/ 2002	Sistema de Produção e Escoamento de Óleo e Gás, Campo Marlim Sul, Bacia de Campos	LO 805/2008
P- 52	02022.007295/ 2002-11	Sistema de Produção e Escoamento de Óleo e Gás, Campo de Roncador (Módulo 1A - Fase 2), Bacia de Campos	RLO 685/2007
P- 53	02022.001299/ 2003	Sistema de Produção e Escoamento de Óleo e Gás, Campo Marlim Leste, Bacia de Campos	LO 792/2008
P- 54	02022.001298/ 2003	Sistema de Produção e Escoamento de Óleo e Gás, Campo de Roncador (Módulo 2), Bacia de Campos	RLO 695/2007
P- 55	02022.000060/ 2006	Sistema de Produção e Escoamento de Óleo e Gás Natural do Módulo 3 do Campo de Roncador, Bacia de Campos	LO 1208/2013
P- 56	02022.002956/ 2008	Sistema de Produção e Escoamento de Petróleo e Gás Natural do Módulo 3 do Campo de Marlim Sul, Bacia de Campos	RLO 1040/2011
P- 57	02022.002617/ 2006	Sistema de Produção e Escoamento de Petróleo e Gás no Campo de Jubarte, Bacia de Campos. No âmbito do Desenvolvimento Integrado da Produção e Escoamento de Petróleo e Gás Natural na área "Parque das Baleias" e no Campo de Catuá, na Bacia de Campos	LO 975/2010
P- 58	02022.002617/	Desenvolvimento Integrado do Norte da	LO

	2006	Parque das Baleias, no âmbito da Ampliação dos Projetos de Produção e Escoamento de Petróleo e Gás na área "Parque das Baleias", Bacia de Campos	1230/2014
P- 61	02022.000334/ 2007	Sistema de Desenvolvimento da Produção do Campo de Papa-Terra, Bacia de Campos	LO 1196/2013
P- 62	02022.00060/2 006	Sistema de Produção e Escoamento de Óleo e Gás Natural do Módulo 4 do Campo de Roncador, Bacia de Campos	LO 1243/2014
P- 63	02022.000334/ 2007	Sistema de Desenvolvimento da Produção do Campo de Papa-Terra, Bacia de Campos	LO 1196/2013
P- 65	02022.000568/ 2001-34	Sistema de Escoamento de Petróleo do Campo de Enchova, Bonito, Enchova Oeste, Bicudo, Piraúna e Marimbá, na área sul da Bacia de Campos	RLO 206/2002
PRA-1	02022.002293/ 2005	Sistema de Rebombeio Autônomo e Escoamento dos Campos de Marlim Leste, Marlim Sul e Roncador, Bacia de Campos	RLO 684/2007
P- 07, P- 08, P- 09, P- 09, P- 15, P- 18, P- 19, P- 20, P- 25, P- 26, P- 27, P- 31, P- 32, P- 33, P- 35, P- 37, PCP-I, PCP-II, PCH-1, PCH-2, PCE-1, PGP-1, PNA-1, PNA-2, PPM-1, PPG-1, PVM-I, PVM-II, PVM-III	02022.008099/ 2002	TAC Bacia de Campos	TAC Bacia de Campos

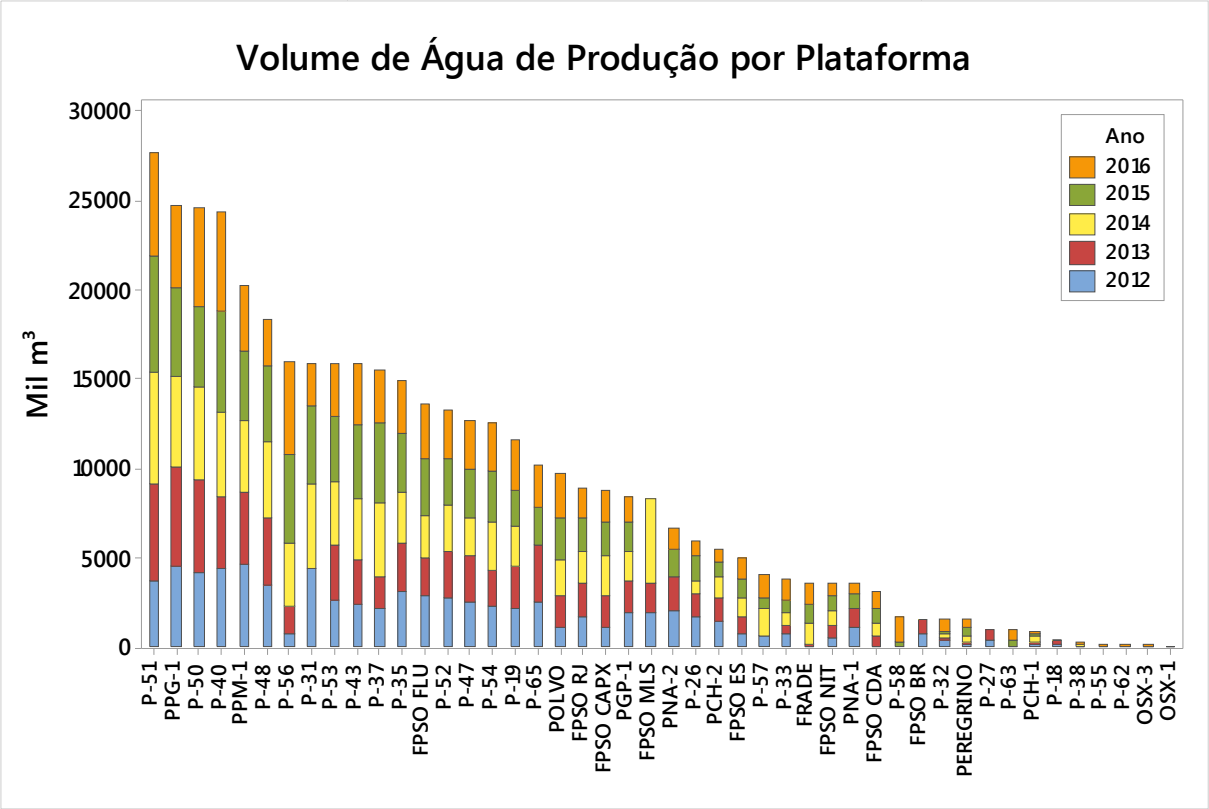
Apêndice A.2 Produção de petróleo acumulada por plataforma no período 2012-2016.



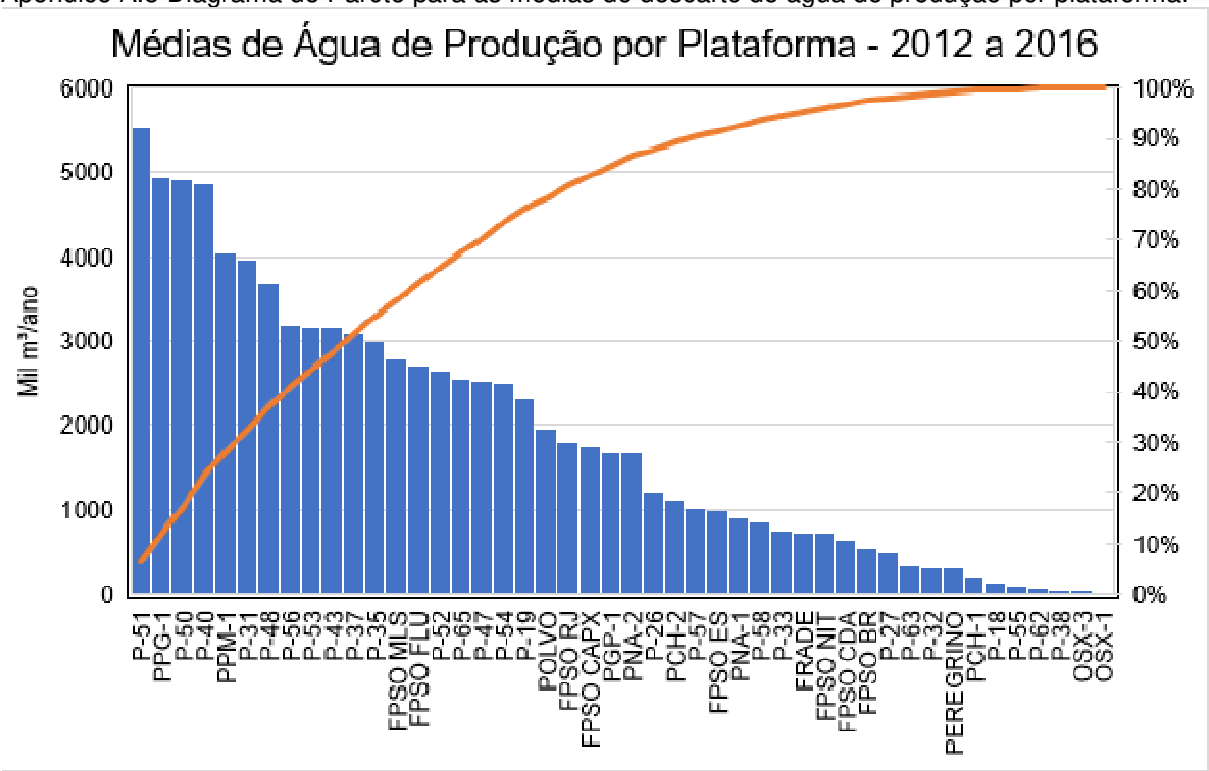
Apêndice A.3 Diagrama de Pareto para as médias de produção de petróleo por plataforma.



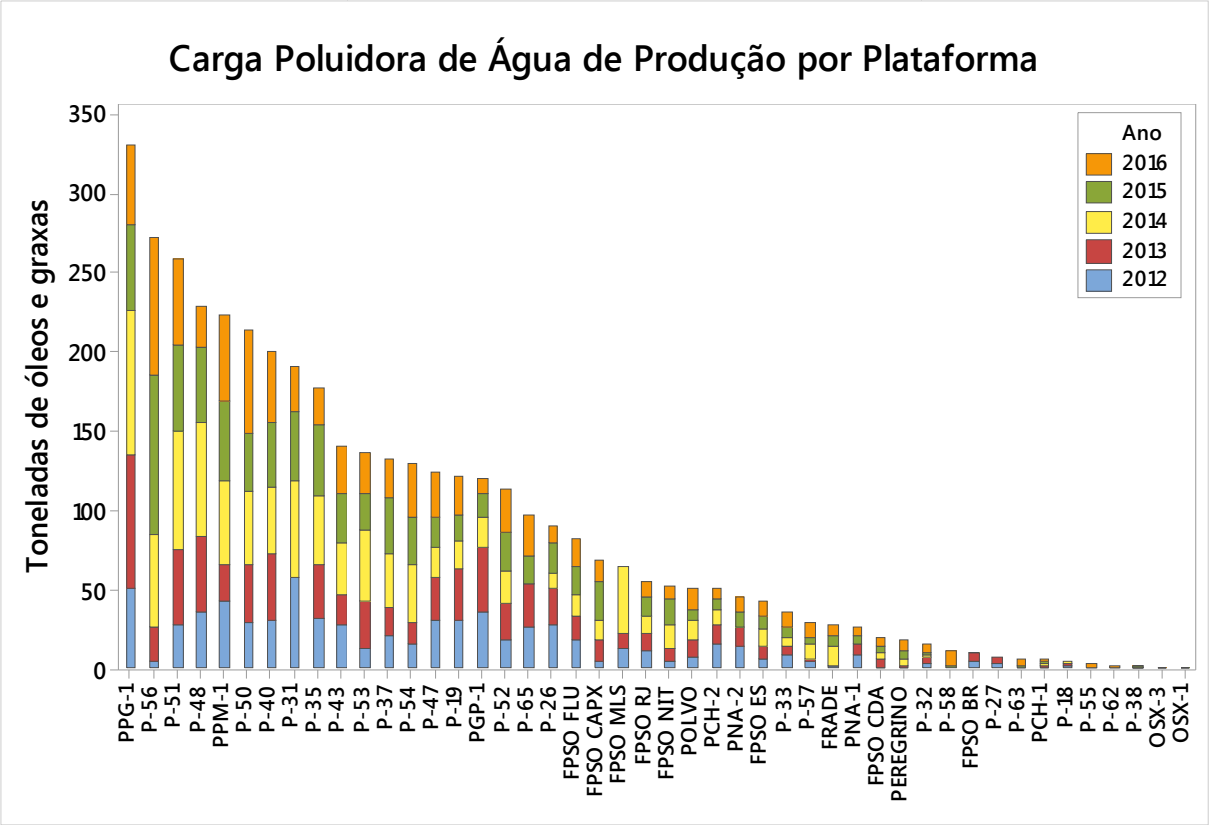
Apêndice A.4 Volume de água de produção acumulada por plataforma no período 2012-2016 (mil m^3).



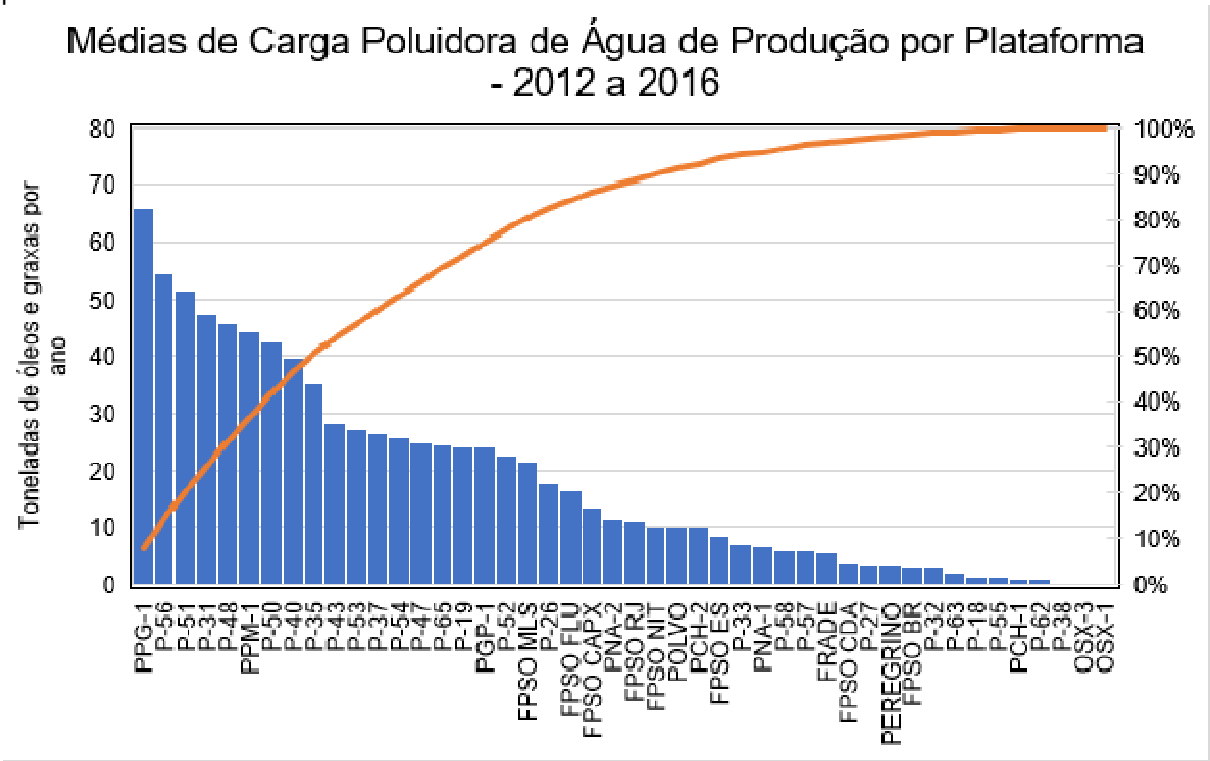
Apêndice A.5 Diagrama de Pareto para as médias de descarte de água de produção por plataforma.



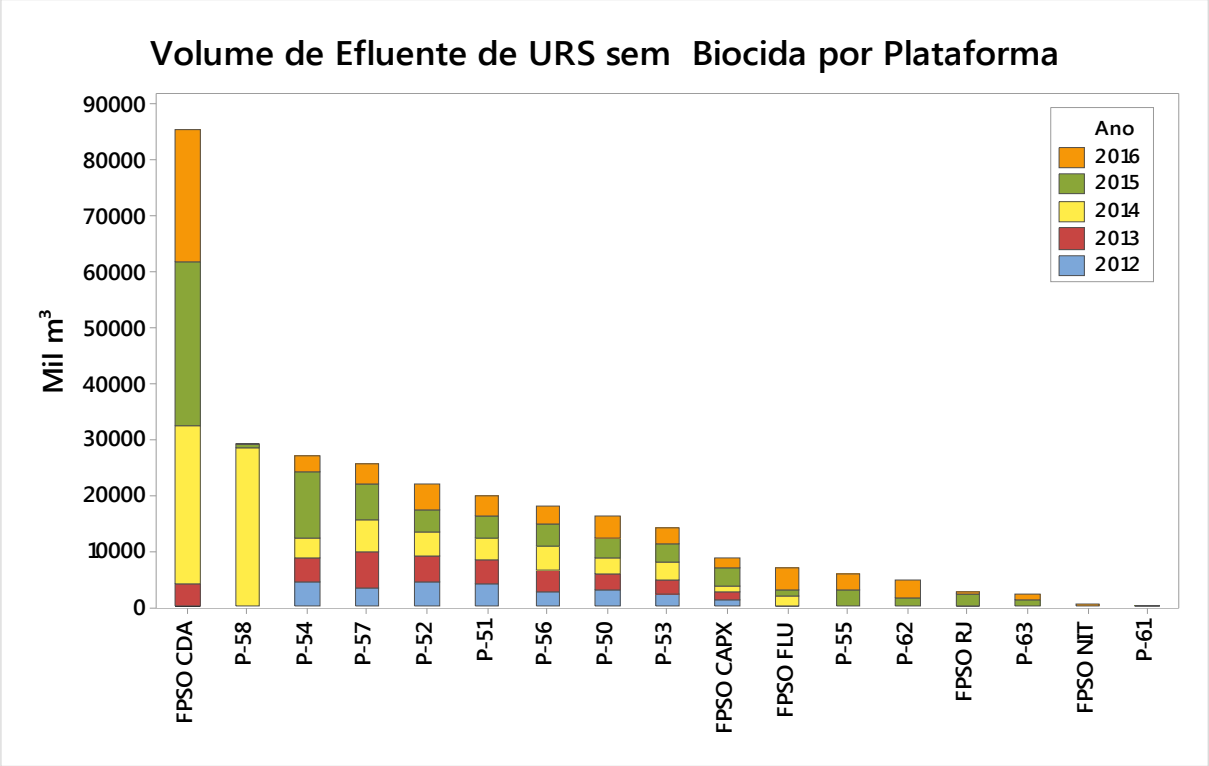
Apêndice A.6 Carga poluidora de água de produção acumulada por plataforma expressa como óleos e graxas totais-TOG (em tonelada).



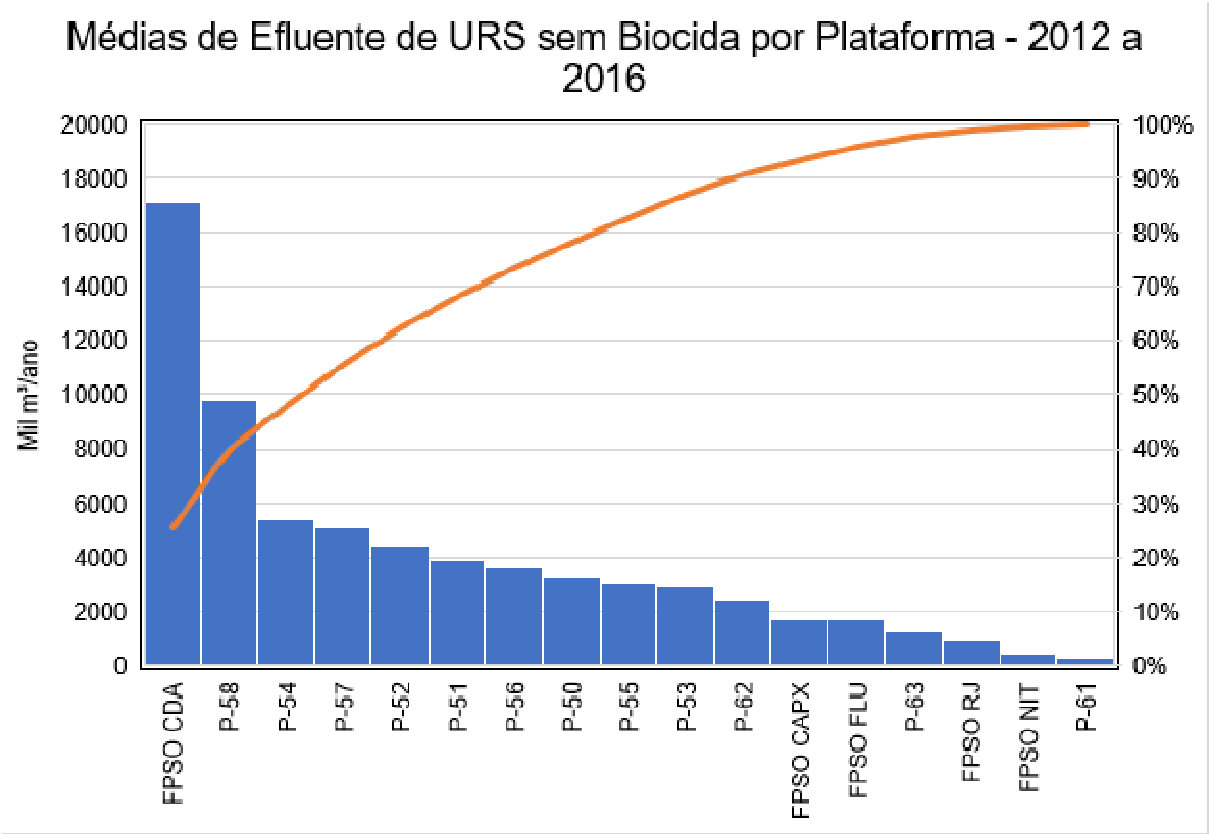
Apêndice A.7 Diagrama de Pareto para as médias carga poluidora de água de produção por plataforma.



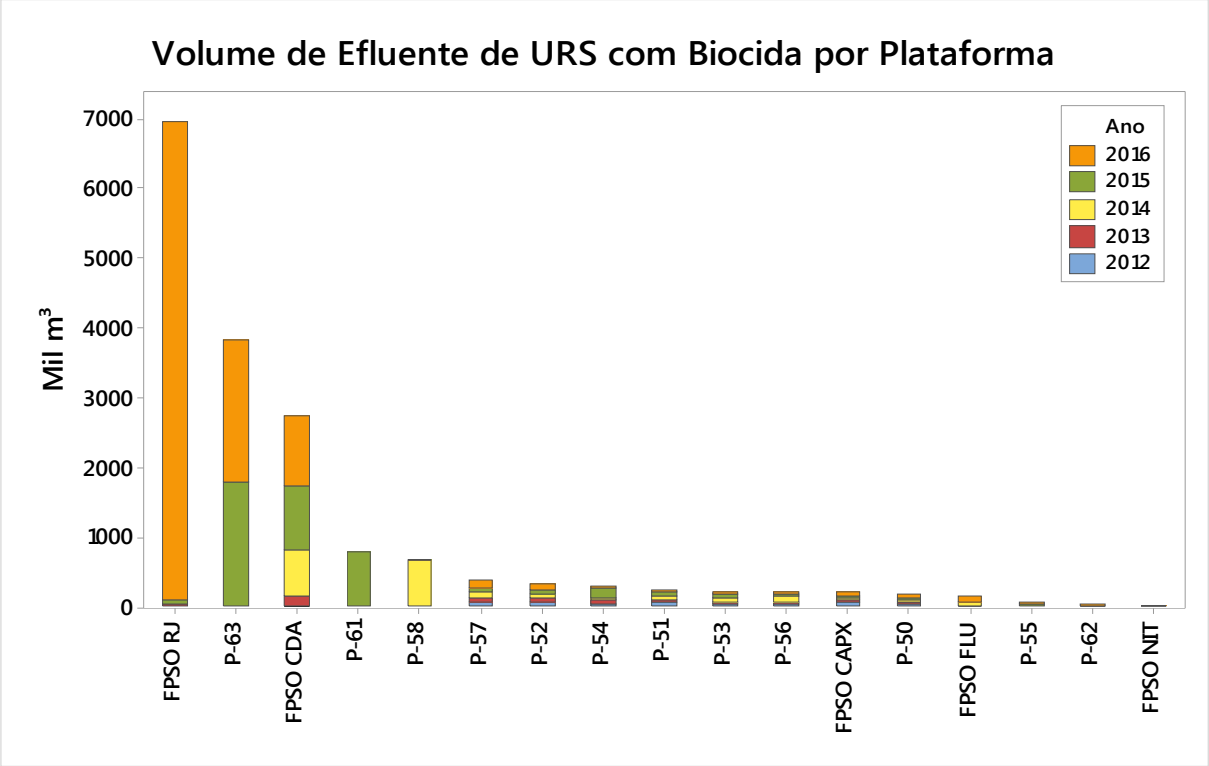
Apêndice A.8 Volume de efluente de URS sem Biocida acumulado por plataforma (mil m^3).



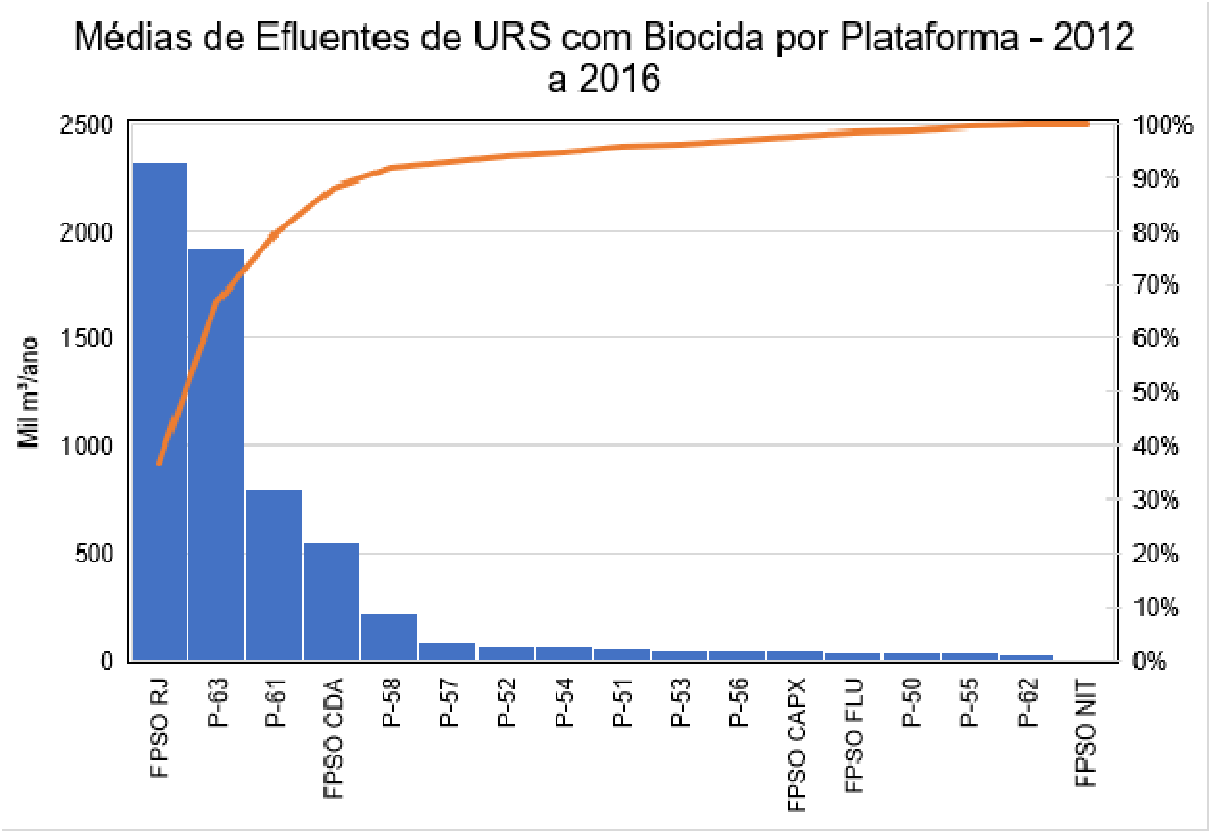
Apêndice A.9 Diagrama de Pareto para as médias de descarte de efluentes de URS sem biocida por plataforma.



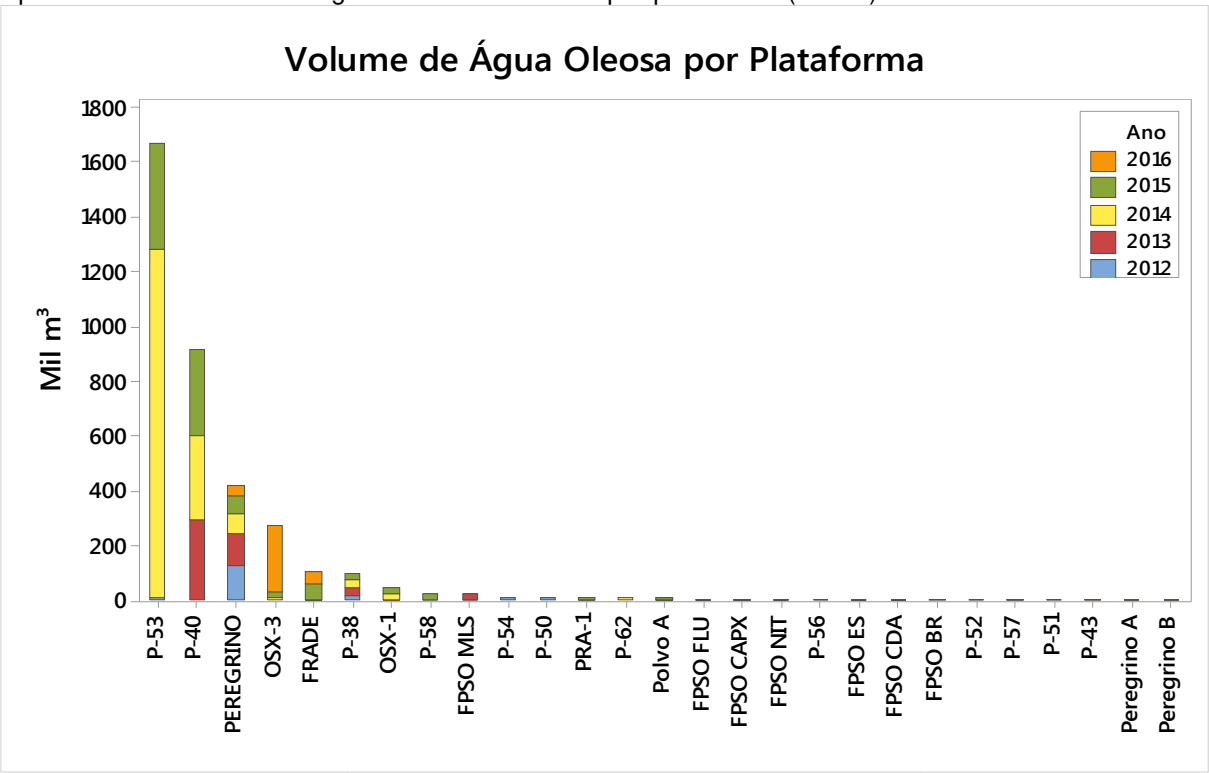
Apêndice A.10 Volume de efluente de URS com Biocida acumulado por plataforma (em m^3).



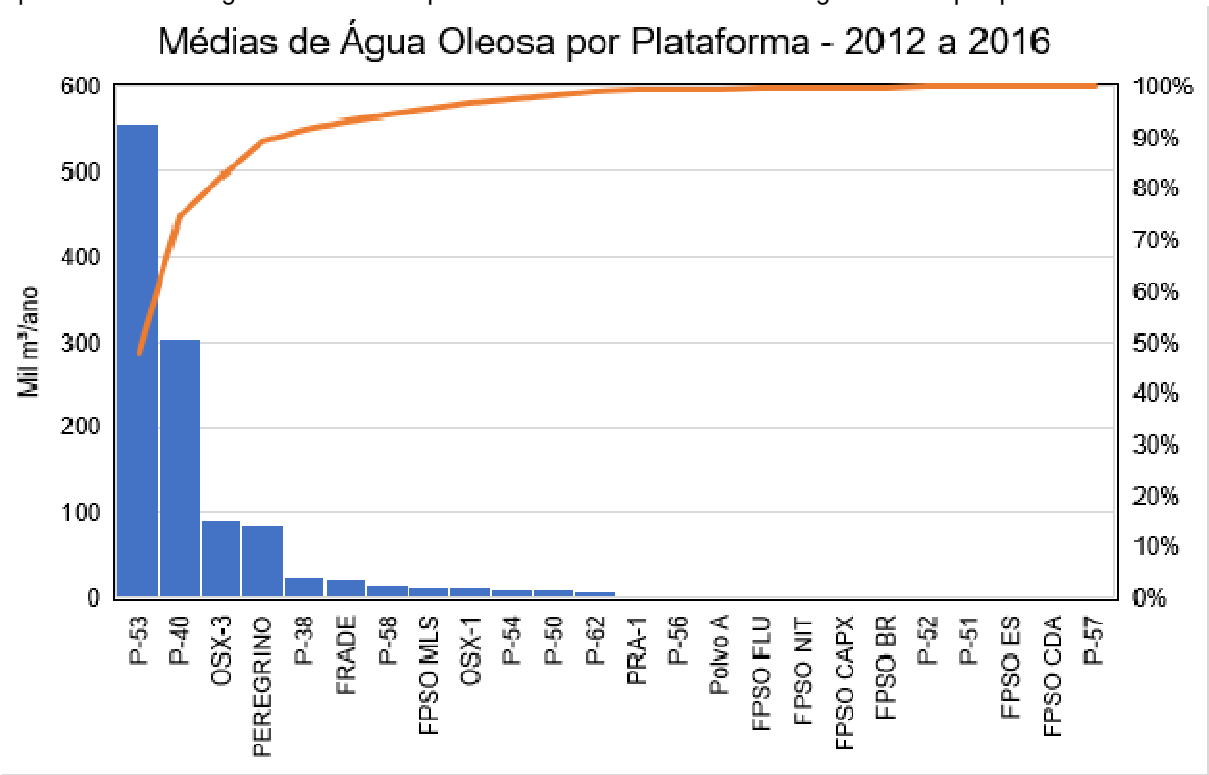
Apêndice A.11 Diagrama de Pareto para as médias de descarte de efluentes de URS com biocida por plataforma.



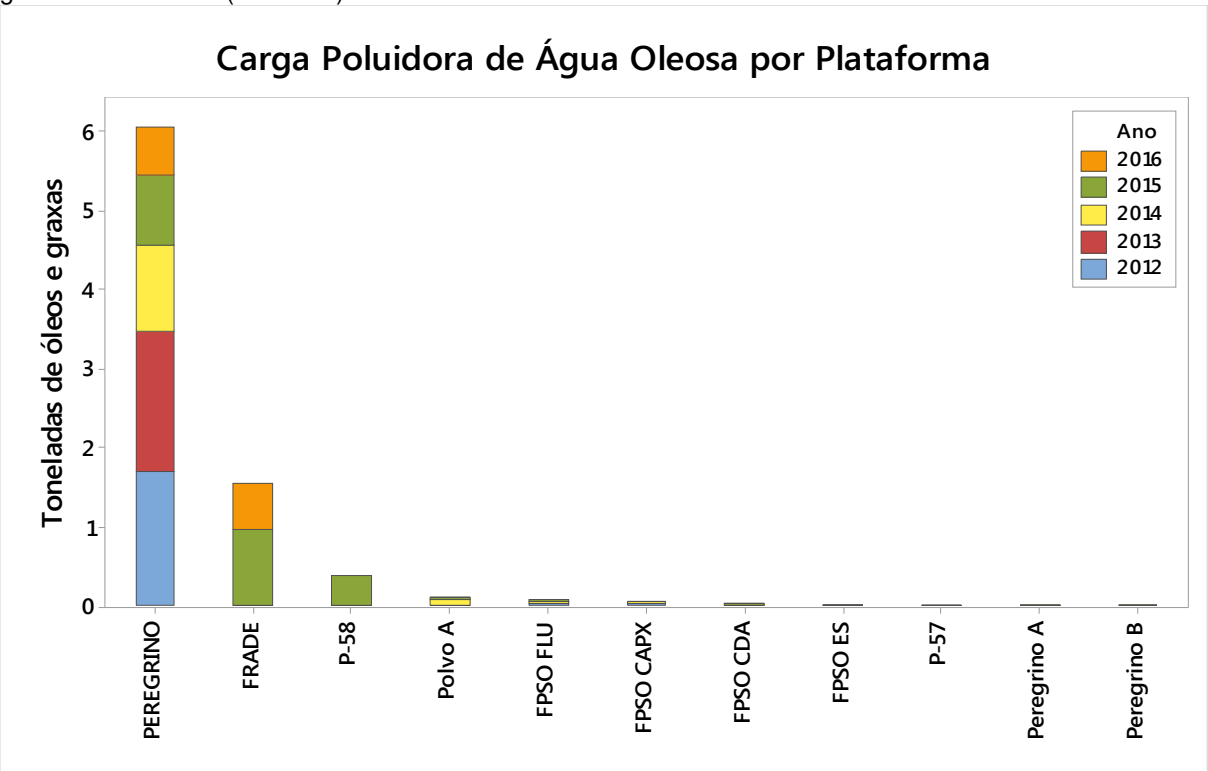
Apêndice A.12 Volume de água oleosa acumulada por plataforma (mil m^3).



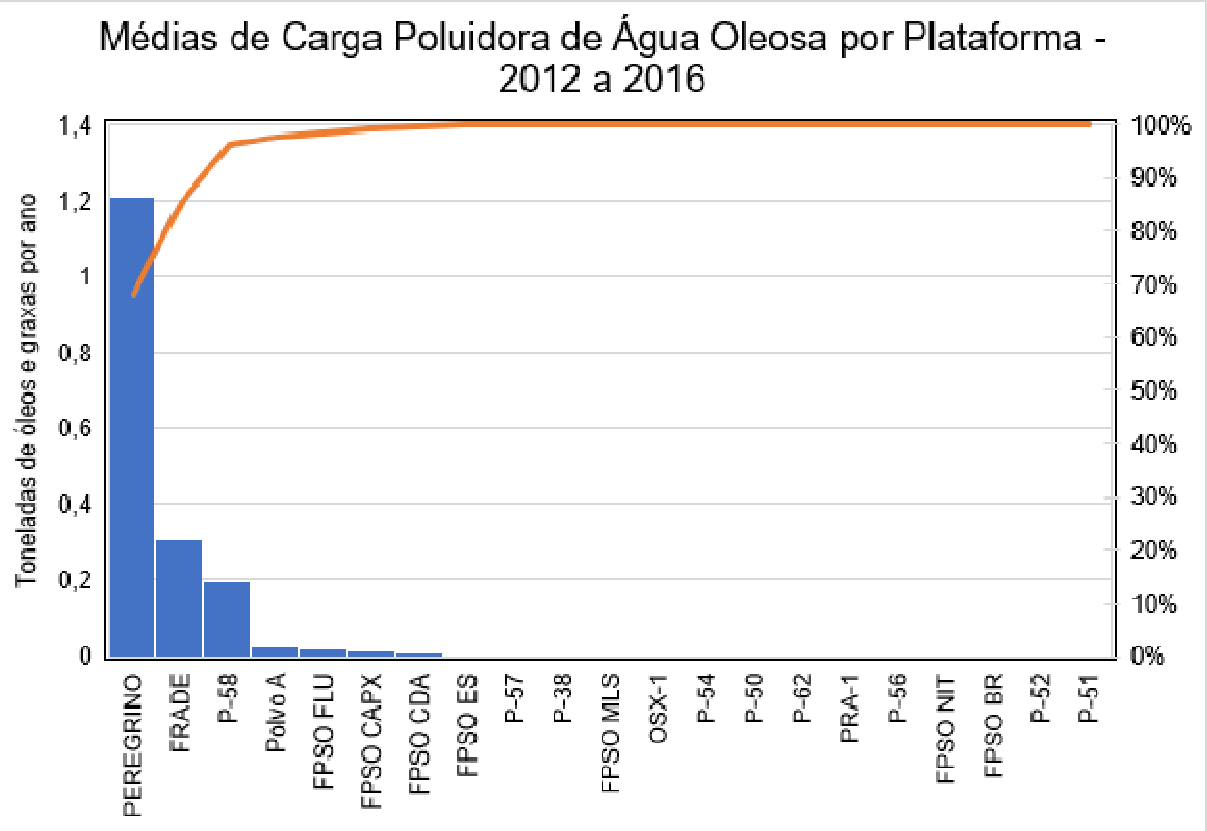
Apêndice A.13 Diagrama de Pareto para as médias de descarte de água oleosa por plataforma.



Apêndice A.14 Carga poluidora de água de produção acumulada por plataforma expressa em óleos e graxas totais-TOG (tonelada).



Apêndice A.15 Diagrama de Pareto para as médias de carga poluidora de água oleosa por plataforma.



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

Apêndice B.1 Resumo da Análise de regressão múltipla CENO x Variáveis da Água de Produção

Seleção Stepwise de Termos

Termos candidatos:

Naftaleno (µg/L); Fenantreno (µg/L); Fluoreno (µg/L); Benzeno (µg/L); Tolueno (µg/L); Etilbenzeno (µg/L); o-Xileno (µg/L); m,p-Xileno (µg/L); COT (µg/L); N_amoniacal (µg/L); Rádio_226 (Bq/L); Salinidade (g/L); Bário (µg/L); Fenóis (µg/L); HTPs(µg/L); Rádio_228 (Bq/L)

Análise de Variância			**Sumário do Modelo**			
Fonte	**GL**	**Valor-P**	**S**	**R^2**	**R^2(aj)**	**R^2(pred)**
Regressão	5	0,000				
Fenantreno (µg/L)	1	0,022				
Etilbenzeno (µg/L)	1	0,012	2,15516	8,29%	7,26%	6,01%
COT (µg/L)	1	0,008				
N_amoniacal (µg/L)	1	0,006				
Salinidade (g/L)	1	0,049				

Equação de Regressão

CENO (%) = 2,852 - 0,0487 Fenantreno (µg/L) - 0,00303 Etilbenzeno (µg/L) - 0,000001 COT (µg/L) - 0,000008 N_amoniacal (µg/L) - 0,00614 Salinidade (g/L)

APÊNDICE C: ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

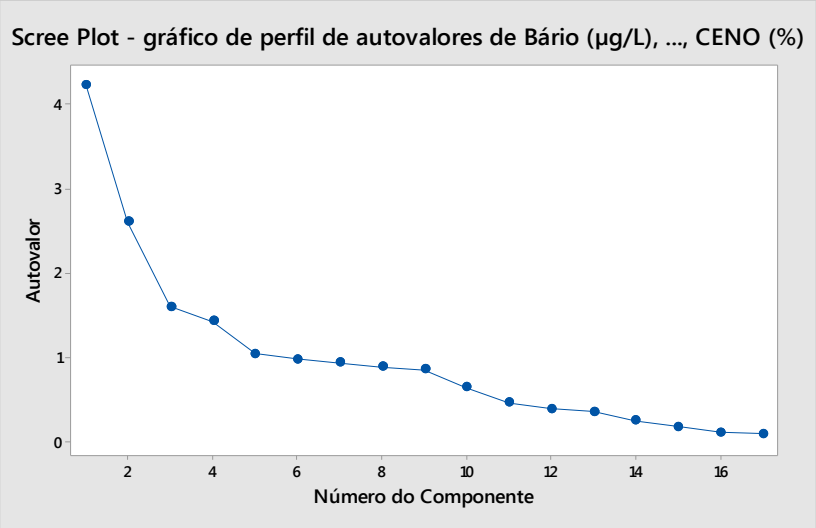
Apêndice C.1 Análise de Componentes Principais – Simulação 1

Autoanálise (Autovalores e Autovetores) da Matriz de Correlação

Autovalor	**4.2191**	**2.5989**	**1.5952**	**1.4255**	**1.0426**	0.9787	0.9348	0.8842	0.8502	0.6411
Proporção	**0.248**	**0.153**	**0.094**	**0.084**	**0.061**	0.058	0.055	0.052	0.050	0.038
Acumulado	**0.248**	**0.401**	**0.495**	**0.579**	**0.640**	0.698	0.753	0.805	0.855	0.892

Autovetores

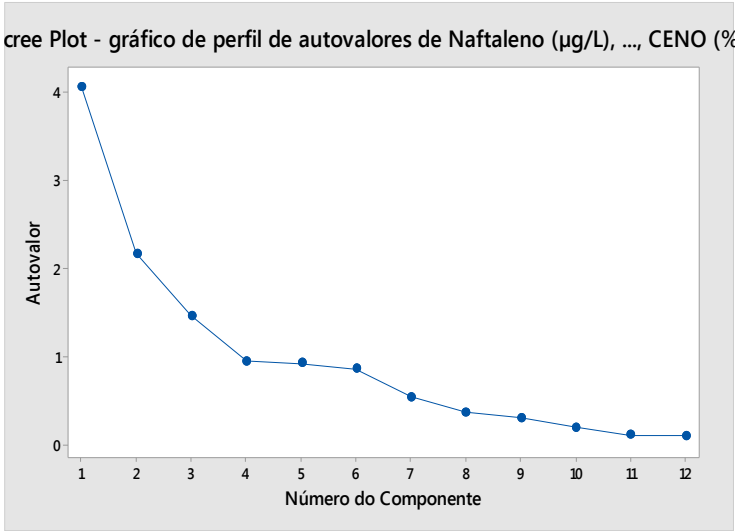
Variável	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5
1. Bário (µg/L)	-0.212	-0.261	0.165	-0.446	0.018
2. Ferro (µg/L)	-0.016	-0.072	0.239	-0.269	0.261
3. Naftaleno (µg/L)	0.200	0.046	**-0.488**	-0.216	0.209
4. Fenantreno (µg/L)	0.151	0.126	**-0.483**	-0.350	0.103
5. Benzeno (µg/L)	0.217	-0.287	-0.166	0.256	0.059
6. Tolueno (µg/L)	**0.415**	-0.239	0.066	0.033	-0.061
7. Etilbenzeno (µg/L)	**0.430**	-0.121	0.185	-0.085	-0.131
8. o-Xileno (µg/L)	**0.427**	-0.165	0.188	-0.067	-0.044
9. m,p-Xileno (µg/L)	**0.419**	-0.147	0.134	-0.081	0.084
10. Fenóis (µg/L)	0.086	-0.030	-0.220	-0.083	0.588
11. HTPs (µg/L)	0.005	0.113	-0.257	-0.198	-0.311
12. COT (µg/L)	-0.020	-0.019	0.016	-0.436	-0.410
13. N_amoniacal (µg/L)	-0.062	**-0.358**	**-0.303**	0.292	-0.172
14. Salinidade (g/L)	-0.163	**-0.429**	-0.181	0.214	0.023
15. Rádio_226 (Bq/L)	-0.200	**-0.441**	-0.014	-0.090	0.048
16. Rádio_228 (Bq/L)	-0.223	**-0.397**	0.078	-0.296	0.157
17. CENO (%)	-0.040	0.165	0.280	0.105	0.419



Apêndice C.2 Análise de Componentes Principais – Simulação 2

Autoanálise (Autovalores e Autovetores) da Matriz de Correlação

Autovalor	**4.0510**	**2.1673**	**1.4591**	0.9419	0.9183	0.8592	0.5368	0.3638	0.3038	0.1938
Proporção	**0.338**	**0.181**	**0.122**	0.078	0.077	0.072	0.045	0.030	0.025	0.016
Acumulado	**0.338**	**0.518**	**0.640**	0.718	0.795	0.866	0.911	0.941	0.967	0.983

Autovetores

Variável	**CP1**	**CP2**	**CP3**
1. Naftaleno (µg/L)	0.196	0.150	**-0.581**
2. Fenantreno (µg/L)	0.146	0.238	**-0.568**
3. Benzeno (µg/L)	0.239	-0.274	-0.156
4. Tolueno (µg/L)	**0.443**	-0.203	0.036
5. Etilbenzeno (µg/L)	**0.453**	-0.079	0.132
6. o-Xileno (µg/L)	**0.454**	-0.123	0.138
7. m,p-Xileno (µg/L)	**0.439**	-0.109	0.098
8. HTPs (µg/L)	0.000	0.181	-0.270
9. Salinidade (g/L)	-0.137	**-0.483**	-0.180
10. Rádio_226 (Bq/L)	-0.167	**-0.521**	-0.154
11. Rádio_228 (Bq/L)	-0.184	**-0.462**	-0.122
12. CENO (%)	-0.057	0.143	0.351