

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Paula Nonato Segui

*Bioatenuação da geração de sulfeto, por meio da
utilização de nitrato, em água produzida
proveniente da extração de petróleo.*

VITÓRIA, 2009.

Paula Nonato Segui

*Bioatenuação da geração de sulfeto, por meio da
utilização de nitrato, em água produzida
proveniente da extração de petróleo.*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Túlio Alves Cassini.

VITÓRIA, 2009.

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

S456b Segui, Paula Nonato, 1981-
Bioatenuação da geração de sulfeto, por meio da utilização
de nitrato, em água produzida proveniente da extração de
petróleo / Paula Nonato Segui. – 2009.
101 f. : il.

Orientador: Sérgio Túlio Alves Cassini.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Espírito
Santo, Centro Tecnológico.

1. Água. 2. Petróleo. 3. Microrganismos redutores de sulfato.
4. Biodegradação. I. Cassini, Sérgio Túlio Alves. II. Universidade
Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. III. Título.

CDU: 628

Paula Nonato Segui

*Bioatenuação da geração de sulfeto, por meio da
utilização de nitrato, em água produzida
proveniente da extração de petróleo.*

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisição parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Ambiental.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Sérgio Túlio Alves Cassini
Orientador - UFES

Profa. Dra. Regina de Pinho Keller
Examinadora Interna - UFES

Profa. Dra. Ariuska Karla Barbosa Amorim
Examinadora Externa – UNB

Vitória, ____ de _____ de 2009

À minha família pelo amor, apoio
e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Antes de qualquer coisa, gostaria de agradecer a todos os que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, mesmo que não citados aqui...

A todos aqueles que torceram para que eu terminasse o meu trabalho com êxito e sabedoria, incluindo meus pais, minhas irmãs, meu namorado e meus amigos;

Ao Prof. Dr. Sérgio Túlio Cassini pela orientação, contribuições e confiança no decorrer deste projeto;

Aos professores do PRH-29, Prof. Dr. Edson José Soares e Prof. Dr. Washington Martins da Silva Junior, pela colaboração e pela paciência;

Ao amigo Eduardo Lucas Subtil, pelo auxílio no desenvolvimento dos experimentos e nas discussões deste trabalho;

À estagiária Kellinara, que foi essencial na fase de elaboração dos resultados;

Aos colegas e amigos do Labsan e da ETE: Janine, Amaury, Pedro, Catarina, Juliana, Carol, Celson, Camila, Renata, Érika, Laila, Priscilla, Caliari, e todos os outros;

Ao Laboratório de Saneamento – UFES pelo suporte,

À Petrobras pela colaboração;

À Agência Nacional de Petróleo (ANP) pela bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro.

“Não há nada de nobre em sermos superiores ao próximo. A verdadeira nobreza consiste em sermos superiores ao que éramos antes”.

(Autor desconhecido)

Resumo

Em sistemas e processos industriais, incluindo processos de tratamento de águas residuárias e sistemas de exploração e produção de petróleo, a geração de sulfeto e a corrosão influenciada por microrganismos trazem prejuízos incalculáveis em todo mundo. A indústria de petróleo tem se empenhado em desenvolver novas tecnologias para o tratamento da água produzida, gerada nos processos de exploração, no intuito de minimizar a biocorrosão nos dutos e materiais metálicos, e os possíveis danos ambientais. O grupo de microrganismos conhecido como microrganismos redutores de sulfato (MRS) possui como principal característica a redução do sulfato a sulfeto no processo de degradação anaeróbia da matéria orgânica. Além da importância ecológica no ciclo do enxofre e do carbono, os MRS estão relacionados à corrosão microbiológica e à geração de odores, sendo que a indústria petrolífera se destaca como umas das que mais são afetadas pela atividade deste grupo de microrganismos. O nitrato é uma alternativa mais econômica em relação aos biocidas, normalmente utilizados no tratamento da água produzida, além de não oferecer riscos ambientais. O presente trabalho avaliou a utilização de nitrato para a diminuição da geração de sulfeto por microrganismos redutores de sulfato em amostras de água produzida, fornecidas pela Petrobras. O experimento foi planejado utilizando tratamentos envolvendo três níveis de nitrato, dois níveis de acetato (presença e ausência) e três repetições, com controles de água produzida, água produzida + lodo e água produzida + lodo + acetato, totalizando 27 unidades experimentais. Os resultados indicaram que o nitrato na concentração intermediária (500 mg/L) foi suficiente para cessar a geração de sulfeto pelos microrganismos redutores de sulfato, num período entre 3 e 4 semanas após o início do experimento. Além disso, a análise estatística dos dados incluiu as amostras em que houve adição de acetato, como aumento da fonte de carbono, num mesmo grupo de médias em relação às mesmas amostras, porém, sem a adição de acetato.

Palavras-chave: água produzida; petróleo; microrganismos redutores de sulfato; biocorrosão.

Abstract

In systems and industrial processes, including processes of wastewater treatment and oil exploration and production systems, the sulfide generation and the corrosion influenced by microorganisms bring countless losses worldwide. The oil industry has been engaged in developing new technologies for produced water treatment, generated in exploration processes, in order to minimize the biocorrosion in ducts and metallic materials, and also possible environmental damage. The group of microorganisms known as sulfate reducing microorganisms (SRM) has as main feature the reduction of sulfate to sulfide in the anaerobic degradation of organic matter. Besides the ecological significance in the cycle of sulfur and carbon, the SRM are related to microbiological corrosion and the generation of odors, and the oil industry is one of the most affected by the activity of this group of microorganisms. The nitrate is a cheaper alternative in relation to the biocides, commonly used in the treatment of production water, and does not offer environmental risks. The present study evaluated the use of nitrate to reduce the generation of sulfide by sulfate reducing microorganisms in samples of production water, provided by Petrobras. The experiment was designed using treatments involving three levels of nitrate, two levels of acetate (presence and absence) and three repetitions, with controls of production water, production water + sludge and production water + sludge + acetate totaling 27 experimental units. The results showed that the nitrate concentration in the intermediate level (500 mg/L) was sufficient to stop the generation of sulfide by sulfate reducing bacteria, in a period between 3 and 4 weeks after the beginning of the experiment. Moreover, the statistical analysis of data, included the samples that had the addition of acetate as an increase of the carbon source at the same group of average than the same samples, but without the addition of acetate.

Keywords: production water; petroleum; sulfate reducing microorganisms; biocorrosion.

Lista de figuras

Figura 3.1: Bactérias redutoras de sulfato da espécie <i>Desulfobacter postgatei</i>	25
Figura 3.2: Esquema para a deposição de sulfato de bário, nas imediações do poço injetor.....	32
Figura 3.3: Esquema de um separador bifásico.....	33
Figura 3.4: Esquema de um separador trifásico.....	33
Figura 3.5: Esquema do tratamento da água produzida.....	35
Figura 3.6: Princípio da injeção de água como método secundário de recuperação.....	41
Figura 3.7: Planta de reinjeção de água produzida localizada em Carmópolis - Sergipe.....	42
Figura 4.1: Reator anaeróbio construído através de garrafas tipo pet.....	47
Figura 4.2: Sistema anaeróbio montado para desenvolvimento do experimento....	48
Figura 4.3: Reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo - UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket.....	49
Figura 4.4: Vista frontal do reator UASB, com destaque para a torneira 2, situada a 0,75 metros do fundo.....	49
Figura 4.5: Método do Número Mais Provável através de diluições em microplaca de 96 poços.....	50
Figura 4.6: À esquerda, microplaca com resultado positivo após 7 dias de incubação e à direita, microplaca imediatamente após inserção do meio de cultivo e inóculo.....	51
Figura 4.7: Método 4500-B para análise de sulfeto, APHA (1995).....	54
Figura 5.1: Variação temporal da DQO nas amostras em que não houve adição de acetato.....	63
Figura 5.2: Variação temporal da DQO nas amostras em que houve adição de acetato.....	63
Figura 5.3: Variação temporal do nitrato nos tratamentos sem adição de acetato..	65
Figura 5.4: Variação temporal do nitrato nos tratamentos com adição de acetato.....	65
Figura 5.5: Variação do NMP de MRS nos tratamentos sem acetato.....	69
Figura 5.6: Variação do NMP de MRS nos tratamentos com acetato.....	69
Figura 5.7: Variação temporal do sulfato nos tratamentos sem adição de nitrato....	71
Figura 5.8: Variação temporal do sulfeto nos tratamentos sem adição de nitrato....	71
Figura 5.9: Variação temporal do sulfato nos tratamentos com adição de 300 mg/L de nitrato.....	73
Figura 5.10: Variação temporal do sulfeto nos tratamentos com adição de 300 mg/L de nitrato.....	73
Figura 5.11: Variação temporal do sulfato nos tratamentos com adição de 500 mg/L e 1000 mg/L de nitrato.....	75
Figura 5.12: Variação temporal do sulfeto nos tratamentos com adição de 500 mg/L e 1000 mg/L de nitrato.....	75
Figura 5.13: Variação temporal do nitrato nos tratamentos com 300 mg/L de nitrato.....	77
Figura 5.14: Variação temporal do sulfeto nos tratamentos com 300 mg/L de nitrato.....	77
Figura 5.15: Variação temporal do nitrato nos tratamentos com 500 mg/L de nitrato.....	79

Figura 5.16: Variação temporal do sulfeto nos tratamentos com 500 mg/L de nitrato.....	79
Figura 5.17: Variação temporal do nitrato nos tratamentos com 1000 mg/L de nitrato.....	80
Figura 5.18: Variação temporal do sulfeto nos tratamentos com 1000 mg/L de nitrato.....	80
Figura 5.19: Boxplot para o sulfeto mostrando a mediana, quartis 25% e 75% e observações máxima e mínima dos dados nos nove tratamentos.....	82
Figura 5.20: Erro Bar mostrando as médias de sulfeto de cada tratamento com intervalo de confiança de $\pm 95\%$	85
Figura 5.21: Boxplot para o sulfato mostrando a mediana, quartis 25% e 75% e observações máxima e mínima dos dados nos nove tratamentos.....	87

Lista de tabelas

Tabela 3.1: Classificação de águas quanto à salinidade.	18
Tabela 3.2: Classificação pela dureza total (CUSTÓDIO e LLAMAS, 1983).	18
Tabela 3.3: Concentração média de ânions em água produzida e água do mar.	19
Tabela 3.4: Teor de metais pesados na água do mar e em águas produzidas no Mar do Norte.	20
Tabela 5.1 Caracterização físico-química da água produzida.	57
Tabela 5.2 Valores de DQO no experimento em escala laboratorial.	62
Tabela 5.3: Variação temporal do nitrato nos tratamento sem adição de nitrato.	65
Tabela 5.4: Variação do NMP de MRS nos tratamentos sem adição de nitrato.	68
Tabela 5.5: Estatística descritiva do parâmetro sulfeto em todos os tratamentos. ..	81
Tabela 5.6: Resultado do teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov.	83
Tabela 5.7: Teste de Levene para igualdade de variâncias.	83
Tabela 5.8: Resultados dos testes de Welch e Brown-Forsythe de igualdade de médias.	84
Tabela 5.9: Resultados da ANOVA para o parâmetro sulfeto.	84
Tabela 5.10: Resultados do teste de Tamhane para comparação entre as médias.	84
Tabela 5.11: Estatística descritiva do parâmetro sulfato em todos os tratamentos. ..	86

Sumário

RESUMO.....	VII
ABSTRACT.....	VIII
LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS.....	XI
1. INTRODUÇÃO.....	14
2. OBJETIVOS.....	15
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA.....	16
3.1.1 CONCEITO E GERAÇÃO.....	16
3.1.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA ÁGUA PRODUZIDA.....	17
3.1.3 COMPOSTOS DISSOLVIDOS NA ÁGUA PRODUZIDA.....	19
3.1.4 MICROBIOLOGIA DA ÁGUA PRODUZIDA.....	21
3.1.4.1 MICRORGANISMOS REDUTORES DE SULFATO (MRS).....	21
3.1.4.2 MICRORGANISMOS REDUTORES DE NITRATO (MRN).....	25
3.2 PROBLEMAS ASSOCIADOS À ÁGUA PRODUZIDA.....	28
3.2.1 CORROSÃO INFLUENCIADA POR MICRORGANISMOS (CIM).....	29
3.2.2 " SOURING" BIOGÊNICO.....	31
3.2.3 INCRUSTAÇÕES POR SAIS INSOLÚVEIS.....	31
3.3 TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA.....	32
3.3.1 SEPARAÇÃO ÁGUA/ÓLEO.....	33
3.3.2 TÉCNICAS PARA MINIMIZAR A PRODUÇÃO DE SULFETO.....	36
3.3.2.1 MÉTODOS CONVENCIONAIS.....	36
3.3.2.2 MÉTODO ALTERNATIVO.....	37
3.4 DESTINO DA ÁGUA PRODUZIDA.....	39
3.4.1 RECUPERAÇÃO SECUNDÁRIA.....	40
3.4.1.1 ESCOLHA DA ÁGUA A SER INJETADA.....	42
3.4.2 DESCARTE DA ÁGUA PRODUZIDA.....	43
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	47
4.1 REATORES ANAERÓBIOS.....	47

4.2 FONTE DE MICRORGANISMOS.....	48
4.3 ÁGUA PRODUZIDA.....	49
4.3.1 AMOSTRAGEM E CONDICIONAMENTO.....	49
4.3.2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA PRUDUZIDA.....	50
4.3.2.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	50
4.3.2.2 CARACTERIZAÇÃO MICROBIOLÓGICA.....	50
4.4 EXPERIMENTO EM ESCALA LABORATORIAL.....	51
4.4.1 FREQUÊNCIA DE AMOSTRAGEM.....	52
4.4.2 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS.....	52
4.4.3 QUANTIFICAÇÃO DA BIOMASSA DE MICRORGANISMOS REDUTORES DE SULFATO (MRS).....	55
4.4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA	56
5.1.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA.....	56
5.1.2 CARACTERIZAÇÃO MICROBIOLÓGICA.....	60
5.2 EXPERIMENTO EM ESCALA LABORATORIAL	61
5.2.1 MONITORAMENTO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO).....	61
5.2.2 MONITORAMENTO DAS CONCENTRAÇÕES DE NITRATO.....	64
5.2.3 MONITORAMENTO DO NÚMERO MAIS PROVÁVEL DE MICRORGANISMOS REDUTORES DE SULFATO (MRS).....	67
5.2.4 MONITORAMENTO DAS CONCENTRAÇÕES DE SULFATO E SULFETO.....	70
5.2.5 COMPARAÇÃO DOS NÍVEIS DE NITRATO NO CONTROLE DA GERAÇÃO DE SULFETO.....	76
5.2.5.1 TRATAMENTOS COM ADIÇÃO DE 300 mg/L DE NITRATO.....	77
5.2.5.2 TRATAMENTOS COM ADIÇÃO DE 500 mg/L DE NITRATO.....	78
5.2.5.3 TRATAMENTOS COM ADIÇÃO DE 1000 mg/L DE NITRATO.....	80
5.2.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	81
6. CONCLUSÕES.....	88
7. RECOMENDAÇÕES.....	90
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	91
9. ANEXO.....	98

1. INTRODUÇÃO

A indústria do petróleo se destaca como umas das que mais são afetadas pelos fenômenos corrosivos, oriundos da atividade dos microrganismos redutores de sulfato (MRS), em virtude da grande quantidade de material metálico utilizado. A corrosão de estruturas metálicas, incluindo plataformas *offshore*, oleodutos e gasodutos, tem sido fonte de preocupação e, por conseguinte, foco de inúmeros estudos com a finalidade de prevenir possíveis danos às tubulações. Os vazamentos e derrames de fluidos, além do problema econômico, podem ser a causa de impactos ambientais catastróficos, em decorrência da contaminação do solo ou da água em grandes proporções.

O grupo de microrganismos denominado Microrganismos Redutores de Sulfato (MRS) tem como importante característica a capacidade de degradação anaeróbia da matéria orgânica, promovendo a redução do sulfato a sulfeto. Com isso, essas bactérias estão fortemente relacionadas com os processos de biocorrosão e geração de odores.

Uma alternativa que vem sendo cada vez mais estudada no controle da atividade de MRS e, conseqüentemente, da geração de H_2S biogênico, de modo a prevenir a corrosão microbiologicamente induzida, tem sido a aplicação de nitrato. O uso de nitrato, em substituição aos biocidas normalmente empregados, representa não só ganhos econômicos, mas a redução das agressões ao ambiente.

O presente trabalho avaliou a redução da produção de sulfeto em água produzida, após adição de nitrato. Como inóculo, foi utilizado lodo de um sistema de tratamento de esgoto do tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket), reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo. Foram avaliadas DQO, concentrações de sulfeto e de sulfato em determinadas concentrações de nitrato, com e sem adição de acetato como fonte de carbono. Além disso, foram utilizados controles sem nitrato. A biomassa (MRS) foi avaliada através do método de microplaca de 96 poços descrito por Lima, 2006

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo verificar o potencial de atenuação de geração de sulfeto em água produzida pela adição de nitrato e acetato no meio.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar as amostras de água produzida provenientes de atividades de extração de petróleo;
- Monitorar o potencial de geração de sulfeto e sua atenuação, em escala laboratorial, em amostras de água produzida com e sem adição de nitrato;
- Monitorar o potencial de geração de sulfeto e sua atenuação, em escala laboratorial, em amostras de água produzida com e sem adição de acetato;
- Verificar uma possível correlação entre a presença de microrganismos redutores de sulfato (MRS) e de microrganismos redutores de nitrato (MRN) em amostras de água produzida.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA

3.1.1 CONCEITO E GERAÇÃO

Segundo Thomas (2004), na indústria do petróleo a geração de resíduos é inevitável, destacando a quantidade de águas residuais gerada em todas as etapas do processo de produção: extração, transporte e refino. Esta é a chamada água de formação, ou água produzida quando atinge a superfície. Na extração do petróleo uma quantidade considerável de água é injetada nos poços visando aumentar a pressão (recuperação secundária), além de que em alguns casos já existe uma grande quantidade de água misturada ao próprio óleo. A água co-produzida representa a maior corrente dos efluentes gerados nas atividades de exploração, perfuração e produção de petróleo. A quantidade de água gerada com óleo associado varia muito durante o processo de produção. No início, um campo produz pouca água, em torno de 5 a 15% da corrente produzida. Entretanto, à medida que a vida econômica dos poços vai se esgotando, o volume de água pode aumentar significativamente, correspondendo a uma faixa de 75 a 90% (THOMAS, 2004).

A produção excessiva de água é um problema sério nos campos de petróleo maduros, isto é, nos campos que têm permanecido em operação por um longo período de tempo. Segundo Stephenson (1991), o volume de água produzida em um campo maduro pode exceder 10 vezes o volume de óleo produzido. Esta produção de água resulta numa coluna hidrostática que dificulta a recuperação de óleo nos poços.

Visto que muitos campos de óleo e gás em regiões como as do Mar do Norte, África Ocidental, Ásia Pacífica e Golfo do México têm alcançado, no estágio maduro, uma produção excessiva de água, esta se tornou uma das maiores preocupações no negócio de produção de óleo e gás. Em média, para cada m³/dia de petróleo

produzido são gerados de 3 a 4 m³/dia de água. Há campos onde este número se eleva a 7 ou mais m³/dia (THOMAS, 2004).

Atualmente a Petrobras produz aproximadamente 86.000 m³ por dia apenas de água de produção (extração e refino). Após tratamento esta água é injetada nos poços ou descartada via emissário diretamente no mar ou efluentes (SILVA; TONHOLO; ZANTA, 2005).

3.1.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DA ÁGUA PRODUZIDA

Os componentes da água produzida, geralmente, incluem minerais dissolvidos oriundos da formação produtora, constituintes oleosos dissolvidos e dispersos, produtos químicos empregados durante o processo de produção, sólidos e gases dissolvidos. Alguns destes compostos dissolvidos são bastante refratários aos processos de tratamento convencionais.

Diferentes fatores podem influenciar na quantidade de óleo presente nas águas de produção. Dentre estes fatores destacam-se a composição do óleo, o pH, a salinidade, a temperatura, a razão óleo/água e o tipo e a quantidade de produtos químicos adicionados durante o processo de produção (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000).

Alguns parâmetros são mais relevantes, e por isso, utilizados por vários autores para a caracterização da água produzida, como é o caso da salinidade, dureza, e, principalmente, teor de óleos e graxas, sendo este o principal parâmetro no que tange o descarte da água produzida.

Na Legislação Ambiental, Resolução CONAMA nº. 357 de 17/03/2005, considera-se água doce quando a salinidade for inferior a 500 mg/L; salobra de 500 mg/L a 30000 mg/L e salina igual ou acima de 30000 mg/L (TABELA 3.1).

Tabela 3.1: Classificação de águas quanto à salinidade.

Águas Doces	Salinidade < 0,05%
Águas Salobras	Salinidade entre 0,05% e 3%
Águas Salinas	Salinidade > 3%

Em plataformas *offshore*, geralmente a água produzida apresenta salinidade alta, acima de 30000 mg/L, por isso são consideradas águas salinas. Isso acontece porque no período inicial de produção de petróleo, a água produzida é essencialmente a água de formação com grande parte das suas características inalteradas, como por exemplo, altas concentrações de cátions metálicos. Como em projetos *offshore* a água injetada normalmente é a água do mar, com o tempo a água produzida começa a apresentar características tanto da água de formação quanto da água do mar, como cátions metálicos, alguns ânions e sais dissolvidos.

Os valores de salinidade encontrados na literatura para água produzida variam de 250 mg/L até 300 g/L (SCHLUTER, 2007; SOUZA, 2007; RITTENHOUSE *et al.*, 1969).

A dureza é definida como a dificuldade de uma água em dissolver (fazer espuma) sabão pelo efeito do cálcio, magnésio e outros elementos como Fe, Mn, Cu, Ba, etc. A dureza é expressa em miligrama por litro (mg/L) ou miliequivalente por litro (meq/L) de carbonato de cálcio (CaCO_3) independentemente dos íons que a estejam causando. Segundo Custódio e Llamas (1983), a água pode ser classificada como branda, pouco dura, dura e muito dura, de acordo com o teor de carbonato de cálcio em mg/L (TABELA 3.2).

Tabela 3.2: Classificação pela dureza total (CUSTÓDIO e LLAMAS, 1983).

Tipo de Água	Dureza Total (mg/L CaCO_3)
Branda	0 – 50
Pouco Dura	50 – 100
Dura	100 – 200
Muito Dura	200 até a saturação

Geralmente, os valores encontrados para a dureza da água produzida variam entre 20 mg/L e 7 g/L (PARENTE, 2006; SCHLUTER, 2007; SOUZA, 2007)

O parâmetro óleos e graxas é o mais importante no que tange o descarte da água produzida. A Resolução CONAMA nº. 393, DE 08/08/2007 (ANEXO I) dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural. Esta resolução preconiza que o descarte de água produzida deverá obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L.

3.1.3 COMPOSTOS DISSOLVIDOS NA ÁGUA PRODUZIDA

➤ Compostos inorgânicos

As águas produzidas apresentam em sua constituição diferentes concentrações de cátions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+}) e ânions (Cl^- , SO_4^{2-} , S^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^-), sendo estes íons responsáveis pelo potencial de incrustação destas águas. As concentrações médias de constituintes aniônicos da água produzida e da água do mar são mostradas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Concentração média de ânions em água produzida e água do mar.

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

Fonte: E&P Fórum, 1994.

Além destes íons, estas águas também contêm traços de vários metais pesados. Os radionuclídeos encontrados nas águas produzidas nos campos de petróleo estão normalmente associados às ocorrências naturais de materiais radioativos. A radioatividade dessas águas se deve a presença de traços dos íons de K^{40} , U^{238} , Th^{232} , Ra^{226} e Ra^{228} . Em presença dos ânions SO_4^{2-} e CO_3^{2-} , o Ra^{226} pode coprecipitar com os cátions Ca^{2+} , Ba^{2+} e Sr^{2+} , formando incrustações radioativas nas tubulações e facilidades de produção (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000).

Hansen e Davies (1994) determinaram a concentração típica de diferentes metais pesados dissolvidos nas águas produzidas nos campos de petróleo e gás do Mar do Norte (TABELA 3.4).

Tabela 3.4: Teor de metais pesados na água do mar e em águas produzidas no Mar do Norte.

Metal	Teor de metais pesados ($\mu\text{g/L}$)		
	Água Produzida		Água do Mar
	Típica	Faixa	Típica
Cádmio	50	0-100	0,02
Cromo	100	0-390	0,001
Cobre	800	1-1500	0,2
Chumbo	500	0-1500	0,03
Mercúrio	3	0-10	0,001
Níquel	900	0-1700	0,3
Prata	80	0-150	0,3
Zinco	1000	0-5000	0,6

Fonte: Hansen e Davies, 1994.

➤ Compostos orgânicos

Os compostos orgânicos naturais presentes nas águas produzidas podem ser divididos em quatro grupos principais: alifáticos (incluindo os naftênicos), aromáticos, polares e ácidos graxos. A quantidade relativa e a distribuição de peso molecular destes compostos variam de poço para poço. Os compostos alifáticos de maior interesse são aqueles mais leves ($< C_5$), pois são os mais solúveis em água e contribuem para o total de carbono orgânico volátil. Compostos aromáticos, tais como: benzeno, tolueno, xileno e naftalenos, são relativamente solúveis na água, estando ainda presentes em pequenas quantidades os hidrocarbonetos aromáticos polinucleares de alto peso molecular. Os compostos aromáticos juntamente com os alifáticos, constituem os chamados hidrocarbonetos da água produzida. Os compostos polares, como os fenóis, também são relativamente solúveis na água. Todavia, como estes compostos estão presentes em pequenas quantidades no petróleo, sua concentração na água produzida é menor do que a dos compostos aromáticos (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000).

➤ **Produtos Químicos Adicionados**

Ainda segundo Oliveira e Oliveira (2000), além dos compostos naturais presentes nas águas produzidas, uma grande variedade de produtos químicos é adicionada durante o processo de produção. Os produtos químicos são, geralmente, chamados de aditivos e são empregados para resolver ou prevenir problemas operacionais. Cada sistema de produção tem uma necessidade de utilização destes aditivos, gerando, desta forma, efluentes com diferentes características físico-químicas. Os principais aditivos adicionados durante o processo de produção de petróleo são: inibidores de incrustação, inibidores de corrosão, biocidas, desemulsificantes, aditivos para o tratamento da água (coagulantes e floculantes), inibidores de deposição de parafinas/asfaltenos e antiespumantes.

Os aditivos empregados durante o processamento do gás são, em sua maioria, os inibidores de formação de hidratos, os redutores de umidade e os removedores de H₂S (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000).

3.1.4 MICROBIOLOGIA DA ÁGUA PRODUZIDA

Uma grande variedade de bactérias já foi isolada, ou tem sido detectada de campos de petróleo, a partir de técnicas de biologia molecular. Bactérias aeróbias, anaeróbias facultativas e microrganismos microaerófilos já foram detectados, entretanto, sua atividade nunca foi considerada significativa (MAGOT; OLLIVIER; PATEL, 2000). Dados disponíveis sugerem que somente as bactérias anaeróbias podem ser consideradas indígenas de poços de petróleo.

3.1.4.1 MICRORGANISMOS REDUTORES DE SULFATO (MRS)

➤ **Caracterização**

O grupo de microrganismos denominado de Microrganismos Redutores de Sulfato (MRS) ou Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) teve sua primeira cepa batizada em 1895 de *Spirillum desulfuricans*, pelo pesquisador Beijerinck. Isto aconteceu quando Beijerinck isolou uma cepa bacteriana capaz de reduzir sulfato (SO₄²⁻) a sulfeto de

hidrogênio (H₂S). Esta cepa foi classificada, à época, como um organismo anaeróbio estrito. Porém, atualmente dentro do grupo dos MRS, muitas cepas são classificadas como anaeróbias aerotolerantes (DILLING; CYPIONKA, 1990). Entretanto, o crescimento dos MRS em culturas aeradas não se estabelece por grandes períodos de incubação, uma vez que o oxigênio inativa várias enzimas, sendo que a exposição por horas ou dias decresce a viabilidade de crescimento destas bactérias (DILLING; CYPIONKA, 1990).

Os MRS são microrganismos procariontes, bactérias e arqueas, que apresentam como principal característica a utilização de sulfato como acceptor final de elétrons, reduzindo-o a sulfeto (BARTON; HAMILTON, 2007). Entretanto, algumas espécies como a *Desulfuromonas acetoxidans*, reduzem o enxofre a sulfeto. Neste caso, segundo Hamilton (1985), como a produção de sulfeto é o evento mais significativo em termos da ecologia dessa bactéria, sugere-se que é mais correto referenciar esta bactéria específica como geradora de sulfeto ou sulfetogênica. Observa-se, que os MRS, alternativamente, também podem reduzir outros tipos de compostos, como o nitrato, o fumarato, o sulfito ou o tiosulfato. (RABUS *et al.*, 2000).

Além de questões metabólicas, a denominação que foi dada ao grupo, Bactérias Redutoras de Sulfato, por si só, é controversa, já que é um grupo heterogêneo compreendendo tanto o domínio das bactérias quanto o das arqueas. Por isso, alguns autores as classificam como Microrganismos Redutores de Sulfato (MRS) ou ainda Procariontes Redutores de Sulfato (HANSEN; DAVIES, 1994). Wagner *et al.* (1998) cita que a habilidade de utilizar sulfato como acceptor de elétrons terminal é característico de várias linhagens bacterianas e de um gênero termofílico de arquea. Castro *et al.* (2000), nomeia ambos os microrganismos, bactérias e arqueas, de Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS), denominando o grupo das arqueas especificamente como "*BRS arqueas termofílicas*".

Os microrganismos redutores de sulfato estão amplamente distribuídos em ambientes terrestres e aquáticos, desde que ricos em sulfato, com concentrações maiores ou iguais à 30 mM (BARTON; HAMILTON, 2007). Os MRS podem ainda estar presentes no trato intestinal de homens e animais (HAMILTON, 1998). A presença de MRS com alta atividade metabólica é facilmente reconhecida pelo

enegrecimento da água ou dos sedimentos devido a precipitação do sulfeto de ferro (FeS), e pelo odor característico de sulfeto de hidrogênio (H₂S). Essas bactérias são facilmente encontradas em ambientes marinhos, estuários, sedimentos e lagos salinos ou hipersalinos, por conterem altas concentrações de sulfato, porém, já foram encontrados MRS ativos em ambientes não salinos e em água doce, onde as concentrações de sulfato são geralmente menores que 1 mM. Nesse caso, são comumente mantidos nesse nível pela re-oxidação de H₂S a sulfato na interface óxica/anóxica, estabelecida pela ação de bactérias quimiolitotróficas e fotolitotróficas (HOLMER; STORKHOLM, 2001). Segundo Rabus *et al.* (2000), condições de crescimento para microrganismos redutores de sulfato prevalecem em sedimentos de ambientes aquáticos, que podem ter desde temperaturas baixas e moderadas, até geotermicamente elevadas, chegando a mais de 105°C. Também é relatada a presença de MRS em ambientes poluídos como em plantas de purificação anaeróbia, em alimentos deteriorados, plantas de lodo, em águas de campos de exploração de óleo, ambientes contaminados com hidrocarbonetos e com compostos halogenados, etc. (POSTGATE, 1984; KLEIMKEMPER *et al.*, 2002, BARTON; HAMILTON, 2007).

➤ **Classificação**

Os microrganismos redutores de sulfato podem ser classificados em 4 grupos: mesófilos Gram-negativos, eubactérias termófilas Gram-negativas, Gram-positivos formadores de esporos e arqueobactérias termófilas Gram-negativas (POSTGATE, 1984; BARTON; HAMILTON, 2007). Uma quinta linhagem tem sido descrita recentemente. A *Thermodesulfobiaceae* é um novo tipo de microrganismo redutor de sulfato autotrófico e termófilo moderado, isolado de uma fonte termal no Japão e capaz de utilizar o nitrato em substituição ao sulfato (MORI *et al.*, 2003).

Os MRS mesófilos Gram-negativos não formadores de esporos são os mais difundidos na natureza. Dentre eles, cinco gêneros oxidam parcialmente compostos orgânicos a acetato: *Desulfovibrio*, *Desulfobotulus*, *Desulfobulbus*, *Desulfohalobium* e *Desulfomicrobium*. Enquanto sete gêneros oxidam substratos orgânicos

completamente a CO_2 : *Desulfoarculus*, *Desulfobacter*, *Desulfobacterium*, *Desulfococcus*, *Desulfomonile*, *Desulfonema* e *Desulfosarcina* (BARTON, 1995).

Os dois gêneros mais conhecidos de microrganismos redutores de sulfato são *Desulfovibrio* e *Desulfotomaculum*, mas ao longo dos anos outros gêneros foram identificados (*Desulfobacter*, *Desulfonema*, *Desulfobulbus*, etc.) (POSTGATE, 1984). O gênero *Desulfovibrio* é o mais conhecido, pois seus membros são geralmente fáceis de isolar e purificar. Esse gênero inclui cinco espécies que não esporulam e têm flagelos polares (BARTON; TOMEI, 1995).

As células de MRS apresentam morfologia bastante diversificada, podendo ser esféricas, ovais, espirais, na forma de bastonetes ou de vibrios, com diâmetro variando de 0,4 a 3,0 μm . Algumas espécies apresentam mobilidade e outras são capazes de esporular. As filamentosas (*Desulfonema*) exibem um movimento deslizante (HOLT *et al.*, 1994 *apud* VIEIRA, 2003).

Os membros do gênero *Desulfovibrio* são geralmente curvos e sigmóides, mas existem exceções à regra como, por exemplo, a espécie *Desulfovibrio desulfuricans* que têm a forma de bastonetes ou vibrios. Desulfovibrios são propensos a pleomorfismos em culturas velhas ou adquirem forma espiralada em ambientes inadequados ao crescimento (POSTGATE, 1984).

A maioria dos desulfovibrios são monotríquios, apesar de serem conhecidas cepas de *Desulfovibrio desulfuricans* sem flagelos. Algumas espécies de *Desulfovibrio* apresentam duplo flagelo (POSTGATE, 1984).

As bactérias do gênero *Desulfotomaculum* são Gram-positivas formadoras de esporos e incluem espécies que oxidam compostos orgânicos completa e incompletamente. Neste gênero há espécies termófilas, que sobrevivem em temperaturas entre 50 e 65°C, principalmente devido à formação de esporos (BARTON, 1995).

O gênero *Thermodesulfobacterium* é parte do grupo das eubactérias termófilas e Gram-negativas. Neste gênero há espécies que são nutricionalmente restritas e que não oxidam completamente compostos orgânicos. As arqueobactérias redutoras de sulfato são Gram-negativas, termófilas; são encontradas em áreas hidrotermais submarinas anaeróbias e necessitam de sal e altas temperaturas para seu crescimento (BARTON, 1995).

Na Figura 3.1 é apresentada a fotografia de uma colônia de bactérias redutoras de sulfato da espécie *Desulfobacter postgatei*.

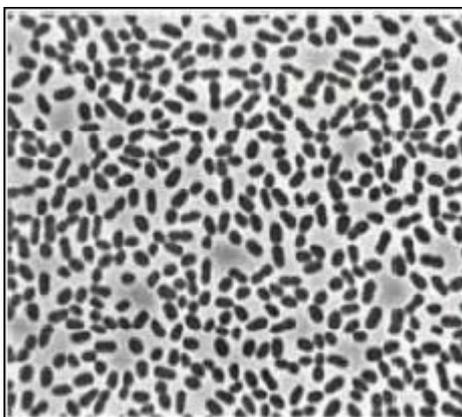


Figura 3.1: Bactérias redutoras de sulfato da espécie *Desulfobacter postgatei*.

3.1.4.2 MICRORGANISMOS REDUTORES DE NITRATO (MRN)

➤ Caracterização

Os microrganismos redutores de nitrato (MRN), ou bactérias redutoras de nitrato (BRN), incluem espécies facultativas anaeróbias autotróficas e heterotróficas. Elas estão completamente distribuídas em ambientes terrestres e aquáticos e são comumente encontradas em poços de petróleo, águas do mar e de produção, mas se apresentam em baixas quantidades quando comparadas às outras espécies, o que dificulta, desta maneira, sua proliferação. Por sua vez, a atividade mais intensa dos MRN resulta no consumo das fontes nutricionais, impedindo o desenvolvimento dos MRS.

Os MRN são responsáveis pela desnitrificação utilizando matéria orgânica como fontes de carbono e energia. A desnitrificação ocorre principalmente com gêneros de organismos heterotróficos como *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Flavobacterium*, *Lactobacillus*, *Micrococcus*, *Proteus*, *Pseudomonas* e *Spirillum*. Em ambiente anóxico, esses organismos promovem a desnitrificação produzindo N_2 .

Existem dois principais grupos de MRN que podem ser estimulados na presença de nitrato. Do primeiro grupo fazem parte os quimiorganotróficos (heterotróficos) que utilizam compostos orgânicos como doadores de elétrons, e por eles, competem com os MRS, suprimindo assim a geração de sulfeto. Águas produzidas de poços de petróleo contêm compostos orgânicos dissolvidos, incluindo ácidos graxos de cadeia curta, como acetato, propionato e butirato, além de compostos aromáticos como tolueno e fenóis, que são substratos para os microrganismos heterotróficos (MAGOT; OLLIVIER; PATEL, 2000).

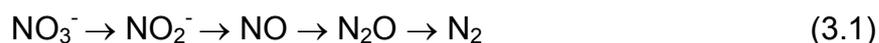
O segundo grupo de microrganismos redutores de nitrato são os quimiolitotróficos (autotróficos). Entre eles estão o *Thiobacillus denitrificans* e os que apresentam a capacidade simultânea de oxidação de sulfeto (MRN-OS), através da qual adquirem energia. Os MRN-OS são capazes ainda de formarem produtos a partir da redução do nitrato que irão aumentar o potencial redox do meio, o que resulta no estabelecimento de condição imprópria para o crescimento dos MRS. Consequentemente, os MRN-OS não só removem o sulfeto, como também inibem sua formação pelos MRS (ECKFORD; FEDORAK, 2002a).

➤ **Desnitrificação do nitrato**

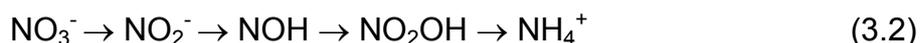
Os animais obtêm nitrogênio para a elaboração das proteínas essenciais à vida a partir dos vegetais ou de outras proteínas animais presentes nos alimentos, enquanto as plantas sintetizam suas proteínas a partir de compostos nitrogenados inorgânicos que retiram do solo e, até certo ponto, do nitrogênio livre na atmosfera.

É na etapa de desnitrificação biológica que ocorre a efetiva remoção do nitrogênio, em ambiente anóxico, caracterizada pela utilização do nitrogênio inorgânico, nas formas de nitrito e nitrato, e sua conversão para as formas mais reduzidas, N_2O , NO , N_2 . Entretanto, a redução desassimilatória do nitrato a nitrogênio amoniacal na forma de íon amônio (NH_4^+) pode ocorrer no mesmo habitat, em que ocorre a desnitrificação, e até mesmo gerar competição pelo NO_3^- . Nesses processos desassimilatórios, o nitrogênio reduzido não é utilizado pelas células.

A desnitrificação ocorre em duas etapas (REAÇÃO 3.1), na primeira o nitrato é reduzido a nitrito, e na segunda ocorre a redução do nitrito a nitrogênio gasoso (SURAMPALLI *et al.*, 1997).



A redução desassimilatória do nitrato a nitrogênio amoniacal, conhecida como RDNA (redução desassimilatória do nitrato a amônia), passa pelas seguintes etapas, conforme ilustrado na reação a seguir (REAÇÃO 3.2).



A presença de um doador de elétrons é essencial para a redução do nitrato na desnitrificação. O doador de elétrons é o material orgânico biodegradável, pois as bactérias desnitrificantes são, em sua maioria, heterotróficas.

Segundo Her e Huang (1995), os fatores que influenciam na eficiência da desnitrificação são o tipo de fonte de carbono (estrutura química), peso molecular e a relação C/N. Altas concentrações de substâncias tóxicas podem causar a inibição do processo. No entanto, como as bactérias nitrificantes são mais sensíveis às substâncias tóxicas que as desnitrificantes, se ocorrer a nitrificação, não ocorrerá problema com a desnitrificação.

Autores relatam que a melhor relação C/N encontra-se próxima a 1 e explicam que o uso de uma relação C/N abaixo do ideal leva ao acúmulo de nitrito, devido a falta de

doador de elétrons implicar em impedimento da completa desnitrificação (HER; HUANG, 1995).

3.2 PROBLEMAS ASSOCIADOS À ÁGUA PRODUZIDA

Alguns problemas associados à água produzida são causados pela atividade dos Microrganismos Redutores de Sulfato, e conseqüentemente, pela geração de sulfeto em todas as etapas do processo de produção do petróleo. Há ainda problemas causados pela reação entre compostos químicos presentes nas águas de formação e injeção, com conseqüente formação de sais insolúveis, que podem precipitar causando redução da permeabilidade e conseqüente queda no índice de produtividade do poço.

O sulfeto de hidrogênio gerado no metabolismo dos MRS é um gás que pode causar sérios problemas de saúde e também problemas ambientais. Ele tem como característica marcante, um odor desagradável, típico de ovo podre, e em altas concentrações é corrosivo e tóxico, podendo levar à morte.

As principais conseqüências relacionadas à ação de microrganismos redutores de sulfato em campos de petróleo estão diretamente relacionadas à corrosão influenciada por microrganismos (CIM) nas estruturas metálicas dos sistemas de injeção de água do mar, de produção e de transporte de fluidos; à potencialização do *souring* biogênico (intensa geração de gás sulfídrico); e, ainda, ao plugueamento da formação rochosa. A ocorrência desses biofenômenos normalmente acarreta o decréscimo da produção de petróleo, a deterioração de estrutura e de equipamentos, e danos ao meio ambiente e à saúde humana (EDEN *et al.*, 1993).

Os microrganismos, reduzindo sulfato (SO_4^{2-}) a sulfeto (S^{2-}), favorecem o surgimento da corrosão em sistemas de processamento de óleo e gás. A precipitação de sulfetos em reservas de petróleo pode reduzir a permeabilidade dos poços e a produção do H_2S tóxico pode representar um perigo à saúde dos trabalhadores de plataformas, além de diminuir a qualidade do combustível fóssil pelo *souring* da reserva (CORD-RUWISCH; KLEINITZ; WIDDEL, 1987; ROSNES, 1991).

3.2.1 CORROSÃO INFLUENCIADA POR MICRORGANISMOS (CIM)

A influência dos microrganismos nos processos de corrosão já é bem estabelecida, embora muitos dos mecanismos ainda não sejam totalmente compreendidos. A corrosão influenciada por microrganismos (CIM), não é uma forma única de corrosão, mas sim, formas modificadas de corrosão localizada, que são potencializadas pela ação das bactérias (ANGELL, 1997).

Dentro do grupo de bactérias relacionadas com o enxofre existem além das bactérias redutoras (anaeróbias), as bactérias oxidantes (aeróbicas). Entre as bactérias oxidantes existem as pertencentes ao gênero *Thiobacillus*, responsáveis pela corrosão devido à formação de ácidos agressivos ao meio a partir da oxidação de enxofre ou compostos de enxofre tais como sulfeto, sulfito, tiosulfato e politionatos a sulfato com a simultânea produção de ácido sulfúrico (BARTON; HAMILTON, 2007).

A corrosão sob a influência dos MRS é inicialmente desenvolvida com um ataque localizado, que ocorre como resultado da atividade de MRS presentes em biofilmes sobre um substrato de metal. Nesses biofilmes formam-se zonas anaeróbias, ainda que em meios oxigenados, fornecendo aos MRS condições favoráveis para o seu crescimento (HAMILTON, 1985). Estas atividades promovem o estabelecimento de gradientes químicos localizados levando à formação de células eletroquímicas com conseqüente perda de metais na superfície do material (BEECH, 2003).

Um biofilme é constituído por células imobilizadas sobre um substrato, incluídas em uma matriz orgânica de polímeros extracelulares produzidos pelos microrganismos e, genericamente denominada *material polimérico extracelular* (MPE). O biofilme resulta de um acúmulo superficial que não é uniforme nem no tempo e nem no espaço (VIDELA, 2003).

Segundo Videla (2003) a presença física do biofilme na superfície do metal e/ou sua atividade metabólica conduz a importantes modificações da interface metal/solução, formando uma barreira ao contato entre o metal e o líquido circundante. É por isso

que se deve considerar que a corrosão microbiológica ocorre sobre uma superfície modificada, com características físico-químicas e biológicas muito particulares e que poderia ser denominada de biologicamente condicionada. Ignorar este fato e pretender interpretar um processo de corrosão microbiológica com os mesmos parâmetros e considerações que um caso de corrosão inorgânica pode conduzir a um fracasso total e inclusive a um agravamento dos problemas que afetam o sistema em questão (VIDELA, 2003).

Os biofilmes têm importância em várias atividades humanas. Em estações de tratamento de água ou de efluentes, por exemplo, removem organismos patogênicos e reduzem a quantidade de matéria orgânica na água, ou no efluente, através de interação com biofilmes. O crescimento não desejado de biofilmes, em contrapartida, gera impactos negativos em várias atividades. Deterioração em equipamento através da biocorrosão causada por biofilmes, contaminação de produtos, perdas energéticas relacionadas com o aumento de atrito, resistência acrescida à transferência de calor e perdas de pressão são alguns dos efeitos adversos da acumulação de biofilmes microbianos, representando perdas significativas para indústrias de todo o mundo (XAVIER *et al.*, 2003).

Segundo Cord-Ruwisch, Klenitz e Widdel (1987), há dois principais processos mediados biologicamente pelos quais os metais sofrem a corrosão. Primeiro os microrganismos podem favorecer ou iniciar os processos oxidativos na superfície do metal pelo contato direto. Segundo, os produtos metabólicos podem ser quimicamente agressivos e nestes casos dissolver o metal. Ambos os casos podem ter os microrganismos redutores de sulfato como protagonistas.

O custo total estimado envolvido com a corrosão metálica nos EUA, no ano de 2002, especificamente na exploração de óleo e gás e setores de produção, foi de 1,4 bilhões de dólares. Enquanto estas estimativas não se distinguem entre fenômenos de corrosão abiótica ou biótica, acredita-se que a biocorrosão representa acima de 20% da corrosão nos sistemas industriais (JAN-ROBLERO *et al.*, 2004).

3.2.2 “SOURING” BIOGÊNICO

Além da preocupação relacionada aos prejuízos físicos provocados pela deterioração microbiológica de materiais metálicos, a formação do *souring* (acúmulo de grandes quantidades de H₂S) nas reservas de hidrocarbonetos pelos MRS é um dos fatores de maior interesse entre os especialistas da área. O *souring* de reservas de campos de petróleo ocorre quando crescentes concentrações de sulfeto de hidrogênio (H₂S) são observadas nos fluidos de produção. Este gás, com odor característico de ovo podre, além de tóxico, é corrosivo, podendo inclusive formar rachaduras e corrosão em tubos e equipamentos de aço, além de comprometer a qualidade do óleo produzido (EDEN *et al.*, 1993).

3.2.3 INCRUSTAÇÕES POR SAIS INSOLÚVEIS

O processo de recuperação secundária de petróleo por injeção de água é cada vez mais utilizado em plataformas *offshore* para manutenção da pressão do reservatório e, por conseqüência, manter a capacidade de produção e aumentar a recuperação do óleo. A denominada recuperação secundária é realizada quando a pressão na reserva cai continuamente com a exploração de óleo. Agregado a esta diminuição de pressão está associado o declínio seqüencial na taxa de produção que pode eventualmente cessar a produção. Para não afetar consideravelmente, água, normalmente água do mar, é injetada para manter a pressão e varrer o óleo através da reserva (BEEDER *et al.*, 1996; EDEN *et al.*, 1993).

O problema de incrustação por sais insolúveis vem sendo estudado há alguns anos devido à sua ocorrência em reservatórios de petróleo de todo o mundo. A incrustação ocorre, principalmente quando há injeção de água do mar, rica em sulfato. A água de formação e a água de injeção podem reagir entre si fazendo com que sejam depositados compostos insolúveis tais como o sulfato de bário, de estrôncio e de cálcio. Entre estes compostos, o sulfato de bário é o de mais difícil remoção por ser o mais insolúvel (PATRICIO, 2006). O sulfeto, produto da atividade dos microrganismos redutores de sulfato, é outra substância que pode precipitar formando sais insolúveis, e causando o plugueamento do reservatório. Além disso, a precipitação destas incrustações pode vir associada com a presença de íons de

rádio que irão co-precipitar com o bário e estrôncio e gerar resíduos radioativos cuja remoção e descarte são perigosos e dispendiosos. A figura 3.2 ilustra a deposição de sulfato de bário devido à reinjeção de água produzida e água do mar.

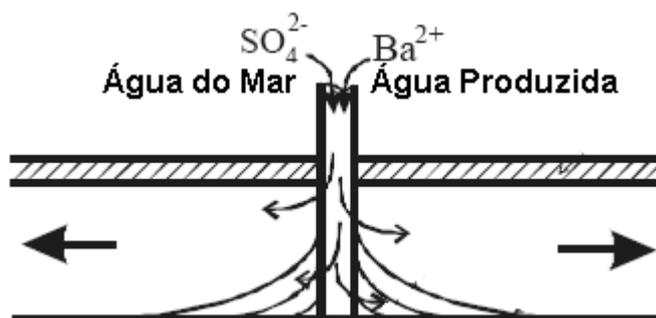


Figura 3.2: Esquema para a deposição de sulfato de bário, nas imediações do poço injetor.

Em geral, os dois maiores problemas associados à injeção de água para recuperação secundária de petróleo são o controle da corrosão e a minimização da injeção de sólidos no reservatório. As causas de processos corrosivos em sistemas de injeção de água podem ser tanto de natureza química (presença de oxigênio e produtos corrosivos) quanto induzida por microrganismos. A formação de incrustação por sais insolúveis é um dos fatores que podem causar o plugueamento de reservatórios, que gera diminuição da permeabilidade do poço, e a conseqüente diminuição da produtividade. Além disso, o plugueamento pode ser resultado da injeção de partículas (sólidos suspensos e produtos de corrosão) e bactérias. (PENNA *et al.*, 2002).

3.3 TRATAMENTO DA ÁGUA PRODUZIDA

A quantidade de água produzida associada com o óleo varia muito, podendo alcançar valores da ordem de 50% em volume ou até mesmo próximos de 100% ao fim da vida econômica dos poços. O tratamento da água tem por finalidade recuperar parte do óleo nela presente em emulsão e condicioná-la para reinjeção ou descarte (THOMAS, 2004).

3.3.1 SEPARAÇÃO ÁGUA/ÓLEO/GÁS

Segundo Thomas (2004) a produção *offshore* primeiramente trata as misturas óleo/água por meio de separação mecânica dos fluidos. Os fluidos produzidos (água/óleo/gás) passam, inicialmente, por separadores, que podem ser bifásicos ou trifásicos, atuando em série ou paralelo. No separador bifásico (FIGURA 3.3) ocorre a separação gás/líquido, enquanto que no separador trifásico (FIGURA 3.4) ocorre, também, a separação óleo/água.

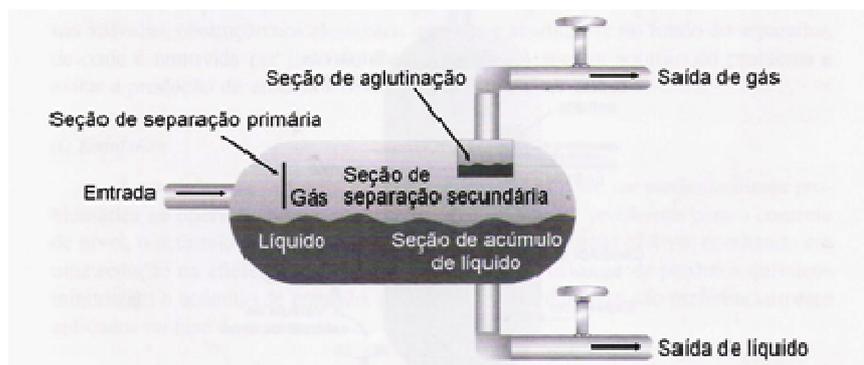


Figura 3.3: Esquema de um separador bifásico.

Fonte: THOMAS, 2004.

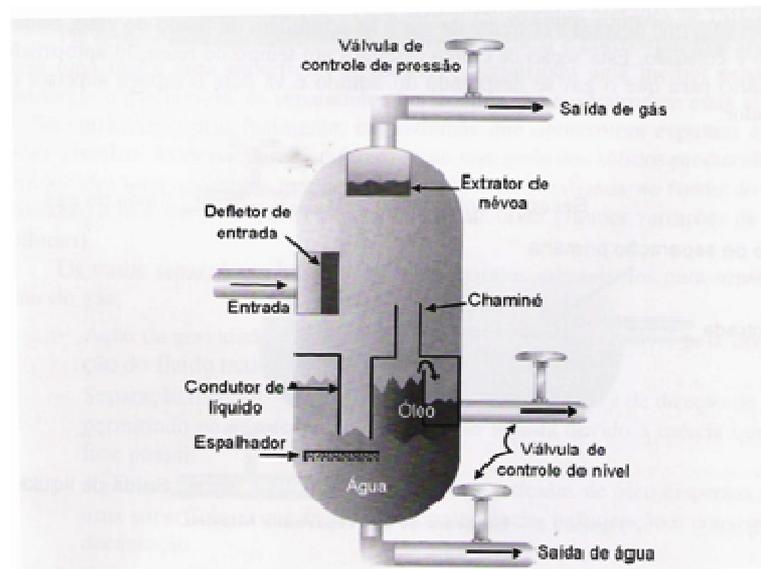


Figura 3.4: Esquema de um separador trifásico.

Fonte: THOMAS, 2004.

Os hidrociclones e a flotação são os processos de separação óleo/água atualmente mais utilizados pela indústria do petróleo. A flotação remove apenas resíduos particulados, óleos e graxas, sendo o processo pouco eficiente para remoção de sais e metais, uma vez que a separação é gravitacional (SILVA; TONHOLO; ZANTA,

2005). No caso dos hidrociclones a água oleosa é introduzida sob pressão tangencialmente no trecho de maior diâmetro do equipamento, sendo direcionada internamente em fluxo espiral em direção ao trecho de menor diâmetro, criando uma força centrífuga que força os componentes mais pesados (água e sólidos) contra as paredes. Devido ao formato cônico do hidrociclone e ao diferencial de pressão existente entre as paredes e o centro, ocorre, na parte central do equipamento, um fluxo axial reverso. Esta fase líquida central contendo óleo em maior proporção é denominada de rejeito. Os hidrociclones têm como vantagem a aceleração do processo em relação aos flutuadores (FLANIGAN *et al.*, 1989).

A reinjeção da água produzida não devidamente tratada provoca a incrustação e corrosão dos dutos além da obstrução e diminuição da porosidade do subsolo, diminuindo a produção e o tempo de vida dos poços. A flotação e os processos de separação de fase são pouco eficientes para a remoção de fenóis, nitrogênio, sulfetos e metais pesados. O tratamento biológico apesar de eficiente para remoção destes poluentes refratários, se depara com duas problemáticas: a aclimação de microrganismos em meios de cultura com alta salinidade e o tempo de tratamento (SILVA; TONHOLO; ZANTA, 2005).

Segundo Thomas (2004), nas plataformas marítimas, a água proveniente dos separadores e tratadores de óleo é enviada para um vaso degaseificador, com a função de remover traços de gás ainda presentes no líquido. Em seguida a água passa por um separador água/óleo e finalmente em um tubo de despejo. Depois da remoção da maior parte do óleo, a água produzida é tipicamente descartada abaixo da superfície do mar (FIGURA 3.5). Todo o óleo recuperado nessas etapas é recolhido em um tanque para sua recuperação.

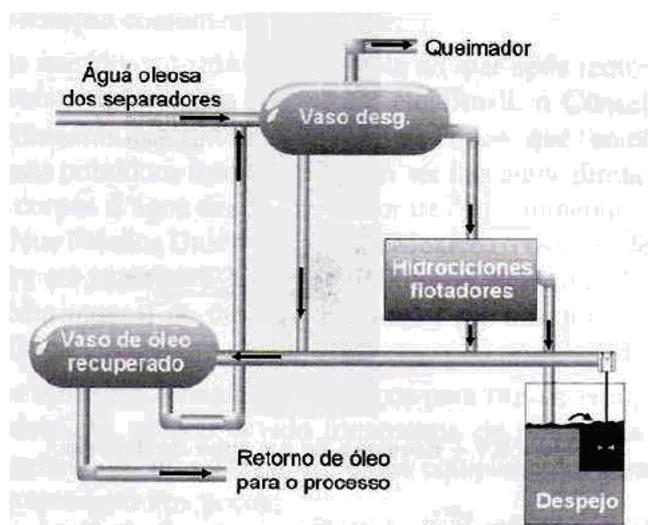


Figura 3.5: Esquema do tratamento da água produzida.
Fonte: THOMAS, 2004.

Outra tecnologia que pode ser utilizada para o tratamento da água produzida na extração de petróleo é a eletroquímica que utiliza reagentes limpos (elétrons) e gera poucos resíduos. A tecnologia eletroquímica também apresenta as seguintes vantagens: relativa disponibilidade de energia elétrica, condições energéticas reacionais reduzidas (processos a frio), sistemas altamente reprodutíveis e facilmente controláveis permitindo a automação e facilidade de montagem de plantas relativamente compactas, fator importante em vista do alto custo do metro quadrado nas plataformas em alto mar (SILVA; TONHOLO; ZANTA, 2005).

Segundo Thomas (2004), em campos terrestres as águas produzidas tratadas por meio dos métodos supracitados podem apresentar teores de óleo em torno de 5 mg/L. Já em sistemas marítimos, com pouco tempo de residência, são encontrados valores bem superiores (>30 mg/L). O tubo de despejo apresenta câmaras de decantação e anteparos de retenção para promover tempo extra de residência para separar qualquer óleo remanescente proveniente dos hidrociclones. A água oleosa recuperada é enviada ao tanque recuperador, enquanto que o restante é descartada para o meio ambiente.

Para reinjeção da água produzida, além da diminuição da concentração do óleo presente na emulsão, é necessário efetuar o tratamento com relação a constituintes responsáveis por outros problemas, como tamponamento do reservatório (sólidos

em suspensão) e/ou processos corrosivos, como gases dissolvidos (carbônico e sulfídrico), e bactérias indutoras de corrosão, principalmente as redutoras de sulfato.

Para isso, são usados processos físicos (filtração) e produtos químicos, entre os quais podem ser destacados os seqüestrantes de oxigênio, como o bissulfito de amônio, inibidores de corrosão a base de aminas filmicas, inibidores de incrustação (polímeros, cujas estruturas contêm fósforo) e os biocidas que impedem o desenvolvimento dos microrganismos redutores de sulfato.

Depois do reservatório de separação, a água, contendo ainda óleo na forma de gotas microemulsionadas, precisa ser descartada junto com muitos produtos químicos dissolvidos e microrganismos. Esses produtos químicos e microrganismos representam um grande risco de poluição ambiental marinha e terrestre (ZITHA, 1999).

3.3.2 TÉCNICAS PARA MINIMIZAR A PRODUÇÃO DE SULFETO

Uma importante preocupação da indústria do petróleo é a geração de sulfeto em sistemas de injeção de água produzida na recuperação secundária. Vários estudos são desenvolvidos com o intuito de definir uma metodologia adequada para impedir a redução microbiológica de sulfato.

3.3.2.1 MÉTODOS CONVENCIONAIS

De acordo com Speece (1996), algumas estratégias para o controle da toxicidade pelo sulfeto em sistemas anaeróbios são: elevação do pH para deslocamento significativo do H_2S para HS^- ; limpeza e reciclo do gás para o controle de sulfeto por meio de absorção em esponja de ferro ou pedaços de madeira embebidos com $FeCl_3$ ou líquido alcalino; precipitação de sulfeto com sais de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}); inibição da atividade de MRS com molibdênio; precipitação de sulfeto com MgO ; controle do sulfeto com operação em duas fases (pré-tratamento para reduzir biologicamente o sulfato, antes da etapa metanogênica). A inibição dos MRS por

molibdato e biocidas é uma possibilidade, mas que na maioria dos casos envolve alto custo (LENS *et al.*, 1995).

➤ **Biocidas**

Devido à produção de H_2S ser um sério problema na indústria de petróleo, muito esforço, além de muitas despesas, têm sido gastos para diminuir a biomassa de MRS. O método mais utilizado para o controle de H_2S é a aplicação de biocidas nos sistemas de tratamento da água produzida. Depois que a corrosão influenciada por microrganismos foi estabelecida, é necessário tratamento em longo prazo com altas concentrações de biocida. A quantidade de biocida necessária para a operação de um campo petrolífero em que a água produzida é separada e tratada, pode ser superior a 100.000 L/ano (BARTON; HAMILTON, 2007). Entretanto essa estratégia é muitas vezes limitada devido ao custo, à eficácia e ao tempo de duração (RUSESKA *et al.*, 1982).

3.3.2.2 MÉTODO ALTERNATIVO

Uma alternativa que vem sendo cada vez mais explorada no controle da atividade de MRS, e conseqüentemente na remoção de H_2S e redução da corrosão microbiológica, tem sido a aplicação de nitrato. O seu uso em substituição aos biocidas, normalmente empregados, representa não só ganhos econômicos, mas a redução das agressões ao ambiente. A aplicação de nitrato favorece a atividade dos microrganismos redutores de nitrato (MRN), o que em conseqüência inibe o metabolismo dos MRS e, por conseguinte, impede a geração de H_2S (MAXWELL *et al.*, 2003).

Segundo Maxwell *et al.* (2003), a presença de nitrato estimula a atividade dos microrganismos redutores de nitrato (MRN), por seu metabolismo ser energeticamente mais favorável do que o consumo de sulfato pelos MRS. Por sua vez, a atividade mais intensa dos MRN resulta na redução das fontes nutricionais, impedindo o desenvolvimento dos MRS. Pode ainda ocorrer a atividade concomitante de espécies de MRN que apresentam a capacidade simultânea de

oxidação de sulfeto (MRN-OS), ocasionando a remoção de sulfeto e a elevação do potencial redox do sistema, o que resulta no estabelecimento de condição imprópria para o crescimento dos MRS (JENNEMAN; GERVETZ, 1997). Mesmo havendo a presença de sulfato e nitrato, o nitrato será preferencialmente consumido propiciando o predomínio dos MRN. Algumas espécies de MRS são capazes de utilizar nitrato em substituição ao sulfato, portanto a presença de nitrato não necessariamente levará à eliminação deste grupo microbiano, mas de qualquer forma o objetivo será atingido, ou seja, haverá redução dos níveis de sulfeto (POSTGATE, 1984).

Não há dúvidas quanto à efetiva ação do nitrato na inibição seletiva dos MRS e, principalmente, no controle do sulfeto biogênico. Adicionalmente seu uso é mais vantajoso do que o tratamento com biocidas, convencionalmente adotado. Entretanto o tratamento com nitrato está condicionado ao custo, disponibilidade e, em especial, ao modo de aplicação, uma vez que dependendo do sistema a ser tratado poderá ser necessária a adição de outros sais e/ou biomassa exógena a fim de garantir a eficácia do processo biológico.

Comercialmente, o nitrato é aplicado na forma de sal de cálcio, sódio, potássio e amônio (MAXWELL *et al.*, 2003). Estudos de laboratório não mostraram diferenças apreciáveis na produção de sulfeto em função do sal utilizado (LONDRY; SULFITA, 1999). De qualquer forma, a escolha do sal a ser aplicado deverá também levar em consideração o custo, a disponibilidade no comércio e problemas técnicos, como a tendência de formar incrustações.

Vale ressaltar que a concentração de nitrato necessária para o tratamento de águas produzidas será, muito provavelmente, maior se houver a formação de biofilmes nos dutos e nos tanques de armazenamento. Normalmente, concentrações mais altas de biocidas são necessárias para o controle da atividade microbiana em biofilmes em relação aos microrganismos planctônicos (RUSESKA *et al.*, 1982), e o mesmo, provavelmente, se aplica para o tratamento com nitrato.

3.4 DESTINO DA ÁGUA PRODUZIDA

Em muitos campos terrestres de petróleo do mundo, áreas *onshore*, a água produzida pode ser injetada em formações subterrâneas que já contenham águas não disponíveis para o consumo humano, reinjetada em poços para sua utilização no processo de recuperação secundária ou ainda descartada, após devido tratamento. Segundo Stephenson (1991) e Thomas (2004), a água produzida em muitas áreas *onshore* e *offshore*, localizadas em países tropicais, é descartada diretamente no ambiente.

Segundo Thomas (2004) o descarte deve ser feito o mais próximo possível do campo produtor, para evitar problemas no transporte e armazenamento, além de desperdícios de energia. Em vista disso a solução comumente adotada é:

- Campos terrestres: reinjetá-la em poços para fins de recuperação secundária ou descarte, após o devido tratamento, de modo que esta não venha causar problemas no reservatório e nos equipamentos através de corrosão e/ou entupimento dos poços.
- Campos marítimos: lançá-la ao mar após reduzir o teor de óleo aos níveis exigidos pela legislação.

a) Reinjeção (recuperação secundária)

A injeção de água produzida em campos terrestres, desde que não cause problemas ao reservatório, é a melhor opção em termos ambientais, pois resolve a questão do destino final da água produzida junto com o óleo. Proporciona, ainda, uma economia de água doce de boa qualidade (de aquíferos), comumente utilizada para essa finalidade, que fica, assim, disponível para fins mais nobres, como o consumo humano.

b) Lançamento no mar

O descarte da água no mar tem sido bastante estudado, principalmente em regiões situadas nas proximidades das plataformas do Mar do Norte e do Golfo do México. Apesar de não haver ainda um parecer final sobre o assunto, os resultados obtidos até o presente momento mostram que a descarga contínua da água produzida não causa danos sensíveis ao meio marinho, desde que o sistema de descarte seja projetado e construído para proporcionar uma grande diluição do efluente. As forças naturais existentes no mar, como a diluição, evaporação, foto e auto-oxidação, degradam o petróleo e o gás carbônico (THOMAS, 2004).

Ainda segundo Thomas (2004), os componentes solúveis do óleo, tais como compostos aromáticos, ácidos naftênicos, parafinas normais, etc., são destruídos pelas bactérias presentes na água do mar.

3.4.1 RECUPERAÇÃO SECUNDÁRIA

Segundo Thomas (2004) os métodos de recuperação do petróleo encontrado no reservatório são assim classificados:

a) Recuperação Primária: produção do óleo é feita com a própria energia do reservatório (energia sob a forma de pressão).

b) Recuperação secundária:

- Injeção de água
- Injeção de gás no topo

c) Métodos especiais de recuperação:

- Térmicos: injeção de vapor e combustão *in situ*, com o objetivo de reduzir a viscosidade do petróleo;
- Injeção de gás miscível: CO₂, N₂ ou hidrocarbonetos com o objetivo de reduzir a viscosidade do petróleo;

- Químicos: injeção de polímeros ou tensoativos com o objetivo de reduzir a viscosidade do fluido injetado visando reduzir a tensão interfacial do fluido injetado.

Ao longo do tempo de produção em um poço de petróleo, a pressão no reservatório tende a cair, diminuindo assim a recuperação do óleo. Uma maneira de se evitar que isto ocorra, é a injeção de água através de poços injetores, que deve ser iniciada a fim de se manter a pressão do reservatório. Assim, a injeção de água em campos produtores é responsável por um aumento significativo na recuperação do petróleo.

Além de manter a pressão, a água injetada através de poços injetores faz a varredura do reservatório, deslocando o petróleo em direção aos poços produtores (FIGURA 3.6). A eficiência de varrido do reservatório com a injeção de água não é 100%, ou seja, somente parte do óleo é efetivamente deslocado pela água. A eficiência de varrido é dada pela relação entre o óleo móvel e o óleo residual, onde óleo móvel é aquele que pode ser deslocado pela água, enquanto o óleo residual é o que fica no reservatório e não pode ser deslocado pela água.

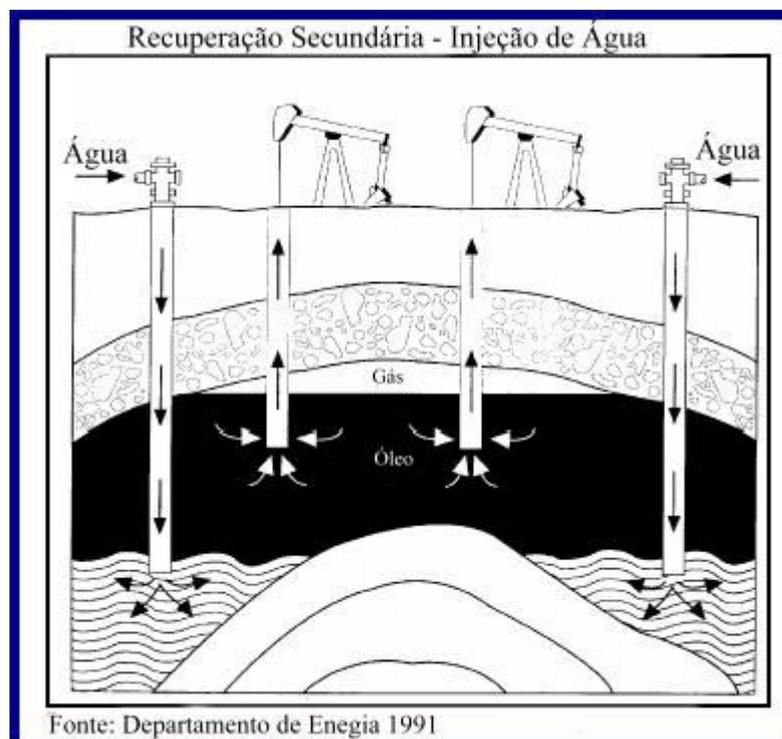


Figura 3.6: Princípio da injeção de água como método secundário de recuperação.

A classificação supracitada não apresenta necessariamente uma ordem cronológica. Atualmente sabe-se que a fim de se aperfeiçoar a recuperação do petróleo, a injeção de água deve ser iniciada tão cedo quanto possível, de forma a se evitar a despressurização do reservatório. A disponibilidade, o custo e outras características apresentadas pela água fazem com que ela seja o principal fluido utilizado na recuperação secundária do petróleo.

Como exemplo de implantação de um projeto de reinjeção de água produzida pode ser citado a Planta de Carmópolis (FIGURA 3.7), localizada no estado de Sergipe. Em Carmópolis há um projeto de reinjeção de toda água produzida até 2014. Esta planta possui uma capacidade de filtração de 3 tanques de 7500 m³/dia somando um total de 22500 m³/dia. Com a implantação deste projeto foi substituída a captação de água doce que era de 9000m³/dia (PATRICIO, 2006).



Figura 3.7: Planta de reinjeção de água produzida localizada em Carmópolis - Sergipe.

3.4.1.1 ESCOLHA DA ÁGUA A SER INJETADA

Dependendo da localização do campo produtor e da disponibilidade de água, diversas opções são propostas para utilização na recuperação secundária: água de aquíferos, de rios, do mar, e água produzida. Em campos *offshore* a injeção de água

do mar é favorecida devido a grande disponibilidade, o que não inviabiliza a reinjeção de água produzida, estratégia adotada em alguns campos produtores. No Campo de Marlin, na Bacia de Campos, a água do mar é a matéria-prima básica para a recuperação secundária, tendo sido injetados, no ano de 2000, cerca de 120.000 m³/dia de água do mar tratada (PENNA *et al.*, 2002).

Já em campos terrestres normalmente torna-se vantajoso utilizar a água produzida, apesar das dificuldades técnicas encontradas no tratamento da mesma para adequá-la à reinjeção. Os custos econômicos e sociais associados à captação e ao tratamento de grandes volumes de água doce, as restrições ambientais crescentes ao descarte da água produzida, bem como a disponibilidade de espaço e instalações para o seu adequado tratamento antes da reinjeção, têm tornado o uso de água produzida uma alternativa bastante interessante na recuperação secundária em campos terrestres.

Além da disponibilidade de água e viabilidade do seu tratamento, a escolha do tipo de água a ser injetada depende fortemente das características do reservatório (permeabilidade, composição mineralogia, etc.). A compatibilidade da água com a formação receptora deve ser garantida, a fim de se evitar problemas tais como tamponamento do reservatório, acidificação (*souring*) ou precipitação de sais pouco solúveis.

3.4.2 DESCARTE DA ÁGUA PRODUZIDA

O descarte de grandes volumes de água produzida no meio ambiente é preocupante devido ao pouco conhecimento sobre seus constituintes e, sobretudo, sobre seus efeitos a médio e longo prazo. Até o momento, os estudos realizados mostram que esse descarte pode ser feito sem qualquer dano ao ambiente aquático desde que haja a diluição adequada do efluente (HANSEN; DAVIES, 1994; STROMGREN *et al.*, 1995; THOMAS, 2004).

O impacto ambiental provocado pelo descarte da água produzida é geralmente avaliado pela toxicidade dos constituintes e pela quantidade de compostos orgânicos e inorgânicos presentes. Os contaminantes presentes nas águas produzidas podem

causar diferentes efeitos sobre o meio ambiente. Após o descarte, alguns destes contaminantes permanecem dissolvidos, ao passo que outros tendem a sair de solução. Acredita-se que os efeitos mais nocivos ao meio ambiente são aqueles relacionados aos compostos que permanecem solúveis após o descarte da água produzida (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000).

Segundo Oliveira e Oliveira (2000), geralmente a salinidade e o teor de óleo presentes nas águas produzidas são os fatores determinantes para a escolha do(s) processo(s) de tratamento e do local de descarte do efluente tratado. Na indústria de petróleo, o termo óleo é normalmente empregado para descrever o material orgânico que, em águas produzidas, pode incluir hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, fenóis e ácidos carboxílicos. O material orgânico está presente nas águas produzidas tanto na forma dispersa como na forma dissolvida.

A Resolução CONAMA nº. 393, DE 08/08/2007 (ANEXO I) dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, estabelece padrão de descarte de óleos e graxas, define parâmetros de monitoramento, e dá outras providências. Esta resolução preconiza que o descarte de água produzida deverá obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L. Além disso, as empresas operadoras de plataformas devem realizar monitoramento semestral da água produzida a ser descartada das plataformas, para fins de identificação da presença e concentração dos seguintes parâmetros:

- Compostos inorgânicos: arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, ferro, mercúrio, manganês, níquel, chumbo, vanádio, zinco;
- Radioisótopos: rádio-226 e rádio -228;
- Compostos orgânicos: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos-HPA, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos-BTEX, fenóis e avaliação de hidrocarbonetos totais de petróleo – HTP através de perfil cromatográfico;
- Toxicidade crônica da água produzida determinada através de método ecotoxicológico padronizado com organismos marinhos;

-
- Parâmetros complementares: carbono orgânico total-COT, pH, salinidade, temperatura e nitrogênio amoniacal total.

Os padrões de lançamento dos compostos e radioisótopos supracitados serão objetos de resolução específica a ser encaminhada ao Plenário do CONAMA.

Em 1993, o EPA (*Environmental Protection Agency*), dos EUA, estabeleceu novos limites, em termos de teor de óleo e graxas (TOG) livres, para o descarte de águas produzidas em ambiente *offshore*. Atualmente, estes limites são de 29 mg/L, como média mensal, e de 42 mg/L, como limite máximo diário permitido, assim como no Brasil. Em recente revisão na Convenção de Paris para a prevenção de poluição marinha por fontes baseadas em terra, reduziu-se o limite de TOG livre médio mensal de 40 mg/L para 30 mg/L nos oceanos Ártico e Atlântico. Todavia, no Mar do Norte o limite de TOG livre continua sendo de 40 mg/L como média mensal (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000).

A água separada do petróleo é um efluente cujo descarte tem que ser feito com os devidos cuidados para que não haja forte agressão ao meio ambiente, em função:

- Do seu volume. Em média, para cada m^3 /dia de petróleo produzido são gerados de 3 a 4 m^3 /dia de água. Há campos onde este número se eleva a 7 ou mais m^3 /dia. Nas atividades de exploração, perfuração e produção, a água produzida responde por 98% de todos os efluentes gerados;
- Da sua composição (presença de sais, óleo e outros constituintes nocivos ao meio ambiente, ausência de oxigênio, temperatura elevada).

Segundo Stromgren (1995) a água presente no reservatório está contaminada com compostos inorgânicos, tais como metais pesados e minerais advindos das formações geológicas, em concentrações bem diferentes da água do mar.

Durante o processo de produção de petróleo, a água e o óleo tornam-se intimamente emulsionados, e gotículas de óleo e componentes do petróleo e das substâncias químicas adicionados na produção irão dispersar ou dissolver na água

produzida. Isto pode aumentar a toxicidade da água produzida para o ambiente marinho.

Após o descarte no mar, a água produzida será diluída (dependendo das condições locais) e a evaporação e a biodegradação vão alterar o conteúdo e a composição dos componentes inorgânicos.

Os efeitos tóxicos da água produzida envolvem duas questões bastante relevantes:

- Quais os componentes responsáveis pela toxicidade da água produzida;
- Se a água produzida representa um perigo ao meio ambiente nas concentrações observadas nas proximidades do local de descarte e à qual distância a partir do ponto de saída.

Os modelos matemáticos de dispersão indicam que a água produzida é muito rapidamente

diluída para 1%, e é pertinente a utilização desta diluição para estimar os perigos ambientais causados pela água produzida. A certa distância do local exato de descarte da água produzida, ou seja, dentro de 3 - 4 km do ponto de saída, a descarga é rapidamente diluída para 0,1% e a concentração de componentes potencialmente tóxicos vai ser muito baixo para causar efeitos tóxicos agudos (RABALAIS; MCKEE; REED, 1991).

A toxicidade da água produzida pode estar relacionada a três grandes grupos de componentes: os materiais orgânicos (por exemplo, hidrocarbonetos e fenóis), os metais pesados, e os íons, principais responsáveis pela salinidade e pelas propriedades osmóticas da água. Os compostos orgânicos presentes na água produzida são volatilizados ou biodegradados, enquanto a concentração de compostos inorgânicos é constante, embora a precipitação possa reduzir seus níveis na fase aquosa. A biodegradação da matéria orgânica pode alterar a toxicidade da água produzida em diferentes maneiras, além disso, a razão de hidrocarbonetos particulados/dissolvidos pode ser alterada, fazendo com que os produtos biodegradados apresentem diferentes níveis de toxicidade, se comparados aos compostos originais (STROMGREN *et al.*, 1995).

4. MATERIAL E MÉTODOS

Esta pesquisa e as análises experimentais foram desenvolvidas no Laboratório de Saneamento (LABSAN), localizado no Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, no período de março de 2008 a novembro de 2008. Seu objetivo principal foi avaliar a diminuição da geração de sulfeto, por microrganismos redutores de sulfato, através da utilização de nitrato.

Neste tópico são descritos o ambiente de amostragem, a fonte de microrganismos, o reator UASB; a caracterização da amostra; os métodos utilizados para determinação da DQO, Sulfato, Sulfeto, Nitrato e MRS; além dos testes estatísticos realizados.

4.1 REATORES ANAERÓBIOS

Foram construídos protótipos anaeróbios, operando em batelada e com volume total de 2 litros, para o desenvolvimento do experimento, de modo a não permitir a entrada de ar no sistema (FIGURAS 4.3 e 4.4). Foram utilizadas garrafas pet com acesso tanto pela parte superior como pela parte inferior. A ambos os orifícios foram conectadas mangueiras de borracha, que foram vedadas com pinças metálicas, visando manter a anaerobiose do sistema. As amostras eram coletadas pela parte inferior, enquanto pela parte superior era adicionado gás nitrogênio para possibilitar a expulsão da amostra e a manutenção da pressão e da anaerobiose.

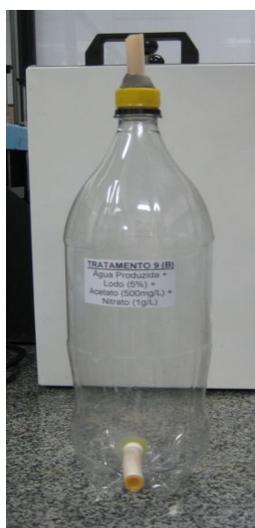


Figura 4.1: Reator anaeróbio construído utilizando-se garrafas tipo pet.

Os protótipos foram mantidos no laboratório, a temperatura ambiente e cobertos com lona preta para evitar o contato com a luz. A anaerobiose foi controlada, através da injeção de gás nitrogênio, para possibilitar o crescimento dos microrganismos redutores de sulfato (MRS), que se desenvolvem na ausência de oxigênio. Já a luminosidade foi bloqueada visando impedir a foto-oxidação de compostos presentes na água produzida.



Figura 4.2: Sistema anaeróbico montado para desenvolvimento do experimento.

4.2 FONTE DE MICRORGANISMOS

Foram selecionadas amostras ambientais de lodo provenientes do sistema de tratamento de esgoto tipo UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) (FIGURA 4.5), reator anaeróbico de fluxo ascendente com manta de lodo, localizado na Estação de Tratamento de Esgoto Experimental da UFES. Essas amostras foram adicionadas diretamente aos tratamentos, com o objetivo de aumentar a concentração de microrganismos redutores.

Subtil (2007) encontrou para a biomassa de MRS em reator anaeróbico do tipo UASB para tratamento de esgoto, o valor médio de $7,6 \times 10^5$ NMP/mL. A elevada biomassa de MRS apresentada justifica a escolha desta fonte de microrganismos para utilização no presente trabalho, além do fato de haver circulação de lodo nesse reator.



Figura 4.3: Reator anaeróbio de fluxo ascendente com manta de lodo - UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket).

As amostras de lodo foram coletadas da torneira 2 do reator UASB, situada na parte da frente e a 0,75 metros do fundo (FIGURA 4.6), visando a presença de maior diversidade de microrganismos, conforme Subtil (2007). Foi utilizado lodo na concentração de 5% em relação ao volume total do reator. Esse valor foi baseado nos testes preliminares realizados em laboratório.



Figura 4.4: Vista frontal do reator UASB, com destaque para a torneira 2, situada a 0,75 metros do fundo.

4.3 ÁGUA PRODUZIDA

4.3.1 AMOSTRAGEM E CONDICIONAMENTO

Como meio para realização dos experimentos foi utilizada água produzida, fornecida pela Petrobrás, de origem não revelada. As amostras foram coletadas de plataforma de exploração de petróleo e armazenadas em bombonas plásticas fechadas e lacradas, com capacidade para 10 litros.

4.3.2 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA

Foram analisados parâmetros físico-químicos e microbiológicos da água produzida de poços de petróleo, todos eles em triplicata, com a finalidade de se avaliar as características da amostra a ser estudada.

4.3.2.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Os parâmetros físico-químicos foram analisados em triplicata, de acordo com metodologias descritas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1995). Os parâmetros avaliados foram:

- Salinidade, pH, turbidez, DQO, NTK, amônia, nitrato, sulfato, sulfeto, sólidos suspensos, sólidos dissolvidos, sólidos totais, óleos e graxas, cloreto, dureza.

4.3.2.2 CARACTERIZAÇÃO MICROBIOLÓGICA

A caracterização microbiológica foi realizada através da quantificação da biomassa de microrganismos redutores de sulfato (MRS), de acordo com o método do número mais provável (NMP) proposto por Lima, 2006. Este método é baseado em microdiluições seriadas em microplacas de 96 poços. O procedimento de diluição inicia-se com a inserção de 5 mL da amostra no frasco tipo penicilina, capacidade de 50 mL, contendo 45 mL de solução redutora, este passo representa a primeira diluição. Em seguida são realizadas as diluições sucessivas na microplaca, sendo o volume de capa poço de 300 μ L (FIGURA 4.1).

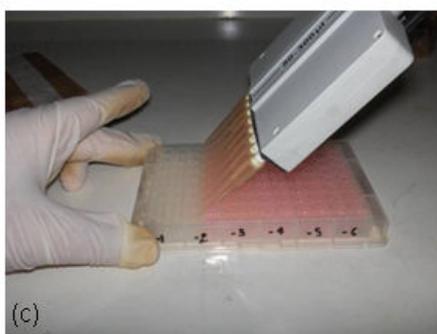


Figura 4.5: Método do Número Mais Provável através de diluições em microplaca de 96 poços.

Após a execução do procedimento a microplaca é acondicionada em estufa a 25°C durante um período de 7 dias. Os poços em que há precipitação de sulfeto de ferro são considerados positivos quanto ao crescimento de MRS (FIGURA 4.2).



Figura 4.6: À esquerda, microplaca com resultado positivo após 7 dias de incubação e à direita, microplaca imediatamente após inserção do meio de cultivo e inóculo.

4.4 EXPERIMENTO EM ESCALA LABORATORIAL

Foram desenvolvidos nove tratamentos operando em batelada para a avaliação da geração de sulfeto pelos microrganismos redutores de sulfato (MRS) em reatores com volume total de dois litros. Foram avaliados três níveis de nitrato, dois níveis de acetato (presença e ausência) e três repetições, com controles de água produzida, água produzida + lodo e água produzida + lodo + acetato, totalizando 27 unidades experimentais. Os tratamentos realizados foram os seguintes:

- 1 – Água Produzida
- 2 – Água Produzida + Lodo
- 3 – Água Produzida + Lodo + Acetato
- 4 – Água Produzida + Lodo + 300 mg/L de Nitrato de sódio (N1)
- 5 – Água Produzida + Lodo + 500 mg/L de Nitrato de sódio (N2)
- 6 – Água Produzida + Lodo + 1000 mg/L de Nitrato de sódio (N3)
- 7 – Água Produzida + Lodo + Acetato + 300 mg/L de Nitrato de sódio (N1)
- 8 – Água Produzida + Lodo + Acetato + 500 mg/L de Nitrato de sódio (N2)
- 9 – Água Produzida + Lodo + Acetato + 1000 mg/L de Nitrato de sódio (N3)

Foi utilizado lodo proveniente do sistema de tratamento de esgoto tipo UASB, na concentração de 5% (v/v) visando aumentar o inóculo.

O acetato foi utilizado, em concentração de 500 mg/L, para suplementação da fonte de carbono assimilável para os microrganismos.

Foi utilizado Nitrato Sódio P.A., tendo em vista sua maior disponibilidade e seu baixo custo.

Esses experimentos foram desenvolvidos no intuito de se propor um tratamento alternativo para atenuação de H_2S na água produzida armazenada após a extração de petróleo, visando sua reinjeção no sistema de produção. O objetivo principal é o reuso dessa água nos poços injetores para aumentar a produção de óleo nos poços produtores, minimizando assim, os processos de biocorrosão por microrganismos redutores de sulfato (MRS) e outros possíveis problemas associados à reinjeção de água produzida, conforme descrito anteriormente (tópico 1.2 da revisão bibliográfica), e utilizando metodologias de baixo custo e com baixo impacto ambiental.

4.4.1 FREQUÊNCIA DE AMOSTRAGEM

As amostras foram coletadas semanalmente durante um período de seis semanas. A análise dos parâmetros foi feita nos períodos 0, 7, 14, 21, 28, 35 dias após o início do experimento, sendo o tempo zero referente ao momento da montagem dos reatores. Esses períodos foram baseados na literatura e se referem ao tempo de experimento real, portanto, não incluem o período de testes preliminares, que foram realizados com os mesmos reatores no intuito de estabelecer as concentrações das substâncias a serem adicionadas, além das diluições utilizadas para análise de cada parâmetro.

4.4.2 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Os parâmetros físico-químicos DQO, Nitrato, Sulfato e Sulfeto foram analisados de acordo com metodologias descritas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1995):

- **Demanda química de oxigênio (DQO)**

Para determinação da demanda química de oxigênio foi utilizado o método colorimétrico (5220-D), em que se iniciou a partir de 2,5 mL de amostra, transferida

para frascos de reação (tipo Hach), aos quais foram adicionados 1,5 mL de solução de dicromato de potássio e 3,5 mL de ácido sulfúrico concentrado contendo o catalisador sulfato de prata (5,5g Ag₂SO₄/kgH₂SO₄). Após a adição dos reagentes os tubos de reação eram tampados e levados para a digestão, por duas horas, em termoreator (Hach) mantido a 150° C. Após a digestão, as amostras eram resfriadas e a leitura da absorbância feita a 600 nm. A concentração de DQO foi calculada a partir de curva de calibração feita com uma solução padrão.

- **Nitrato**

A análise do nitrato foi realizada através do método da coluna redutora de cádmio (4500-E), que consiste na redução do nitrato (NO₃⁻) a nitrito (NO₂⁻) na presença de cádmio (Cd). O teste utiliza grânulos de cádmio tratados com sulfato de cobre, disponíveis comercialmente, e empacotados em uma coluna de vidro. O nitrito produzido é então determinado colorimetricamente, através de leitura da absorbância a 543nm. A concentração de nitrato foi calculada a partir de curva de calibração feita com uma solução padrão.

- **Sulfato**

A concentração de sulfato foi medida utilizando o método turbidimétrico (4500 – E) (APHA, 1995). O princípio desse método baseia-se na oxidação do íon SO₄²⁻ em meio ácido acético com cloreto de bário (BaCl₂), formando cristais uniformes de sulfato de bário (BaSO₄) (REAÇÃO 4.1). A absorbância da suspensão de BaSO₄ é medida com espectrofotômetro e a concentração de SO₄²⁻ determinada segundo uma curva padrão.



Devido à presença de interferentes nas amostras, elas foram filtradas previamente em membranas de 0,45 µm. O que passava pela membrana era submetido à análise descrita anteriormente.

- **Sulfeto**

Para a determinação da concentração de sulfeto dissolvido, o método utilizado foi o iodométrico (4500 – F). Entretanto, a menos que a amostra esteja inteiramente livre de sólidos suspensos, o sulfeto dissolvido é igual ao sulfeto total. Dessa forma, para medir a concentração do sulfeto dissolvido, foi necessário remover a matéria insolúvel. Isso foi feito utilizando o método 4500 – B do *Standard Methods* (APHA, 1995) (FIGURA 4.7). O referido método determina que a remoção da matéria insolúvel pode ser feita produzindo um floco de hidróxido de alumínio que é sedimentado, deixando o sobrenadante clarificado para análise. A concentração do sulfeto dissolvido foi medida através de titulação com tiosulfato de sódio.



Figura 4.7: Método 4500-B para análise de sulfeto, APHA (1995).

Para determinação da concentração de sulfeto dissolvido foi utilizada a equação 4.1:

$$\text{mg/L} = \frac{[(A.B) - (C.D)].16000}{\text{Volume da amostra}} \quad (4.1)$$

Onde:

- A = Volume (mL) da solução de iodo;
- B = Concentração (N) da solução de iodo;
- C = Volume (mL) da solução de tiosulfato de sódio;
- D = Concentração (N) da solução de tiosulfato de sódio.

4.4.3 QUANTIFICAÇÃO DA BIOMASSA DE MICRORGANISMOS REDUTORES DE SULFATO (MRS)

A quantificação da biomassa de microrganismos redutores de sulfato (MRS) foi realizada através do método do número mais provável (NMP) em microplaca de 96 poços, com utilização do meio de cultivo Postgate B modificado, segundo Lima, 2006.

4.4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

O experimento foi planejado utilizando tratamentos envolvendo três níveis de nitrato, dois níveis de acetato (presença e ausência) e três repetições, com controles de água produzida, água produzida + lodo e água produzida + lodo + acetato, totalizando 27 unidades experimentais.

A comparação entre os tratamentos foi realizada por meio da média de sulfeto de cada tratamento, utilizando a técnica estatística de análise de variância (ANOVA) e posteriormente a análise pareada dos tratamentos pelo teste de Tamhane. A verificação da normalidade foi aferida pelo teste não – paramétrico de Kolmogorov – Smirnov. O pacote estatístico utilizado para tratamento dos dados foi o SPSS 17.0.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA

A caracterização da água produzida, realizada no presente trabalho foi desenvolvida no intuito de avaliar as características da amostra a ser estudada.

Os resultados obtidos referem-se aos parâmetros salinidade, pH, turbidez, DQO, NTK, amônia, nitrato, sulfato, sulfeto, sólidos suspensos, sólidos dissolvidos, sólidos totais, óleos e graxas, cloreto, dureza, além da quantificação da biomassa de microrganismos redutores de sulfato (MRS).

5.1.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Para a caracterização físico-química da amostra de água produzida foram analisados os parâmetros salinidade, pH, turbidez, temperatura, DQO, NTK, amônia, nitrato, sulfato, sulfeto, sólidos suspensos, sólidos dissolvidos, sólidos totais, óleos e graxas, cloreto e dureza.

A análise desses parâmetros físico-químicos é importante para determinação das características da água produzida fornecida, além da avaliação das condições existentes para o crescimento dos microrganismos redutores de sulfato neste meio.

É válido ressaltar, que a caracterização físico-química de águas produzidas descrita na literatura, tem ênfase na análise de parâmetros como o pH, salinidade, sulfato, sulfeto e, principalmente, teor de óleos e graxas. Portanto, não existem muitos dados descritos a respeito de parâmetros como turbidez, DQO e sólidos, por exemplo.

Na tabela 5.1 são apresentados os valores dos parâmetros físico-químicos avaliados, sendo o resultado expresso em relação à média entre as triplicatas, além do desvio padrão encontrado.

Tabela 5.1: Caracterização físico-química da água produzida.

Parâmetro (unidade)	Média ± DP *
Salinidade (g/L)	62±0
pH	7,0±0,5
Turbidez (NTU)	23±2
DQO (mg/L)	987±50
Sulfato (mg/L)	443±25
Sulfeto (mg/L)	88±6
NTK (mg/L)	3±0
Amônia (mg/L)	0
Nitrato (mg/L)	0,276±0,02
Óleos e graxas (mg/L)	85±4
Sólidos suspensos (mg/L)	0,0145±0,001
Sólidos dissolvidos (mg/L)	7,7776±0,6
Sólidos totais (mg/L)	7,7922±0,6
Dureza (g/L CaCO ₃)	13±0,6
Cloreto (g/L)	41,18±1,4

* DP = desvio padrão

Vários autores enfatizam a análise de determinados parâmetros físico-químicos na água produzida, como a salinidade, por exemplo. Esse dado se refere à quantidade de sais dissolvidos presentes na água produzida e pode limitar a atividade das bactérias presentes no meio (MAGOT; OLLIVIER; PATEL, 2000). Na amostra foi encontrado um valor de 62 g/L, que é superior à média encontrada para água do mar, 35 g/L, porém, está dentro dos limites encontrados por alguns autores. De acordo com Rittenhouse *et al.* (1969), a salinidade da água produzida pode variar de 3 a 300 g/L. Rabalais, Mckee e Reed (1991) encontraram valores de 43 a 192 g/L, em amostras retiradas de poços de petróleo dos Estados Unidos.

Caracteristicamente, a salinidade da água de formação, aquela armazenada nos reservatórios antes de atingir a superfície, se deve à presença de íons nos materiais rochosos onde se encontra o petróleo. Provavelmente, a salinidade elevada da amostra analisada é determinada pela localização do campo de onde ela foi coletada. A procedência da amostra não foi revelada, entretanto, pode-se prever que ela tenha vindo de uma plataforma *offshore* (mar). Nesses casos, como a injeção de

água do mar é a principal forma de recuperação secundária do petróleo, a água de formação pode adquirir características semelhantes às da água do mar, conferindo à água produzida, elevada salinidade.

O principal problema relacionado à salinidade da água produzida é a formação de sais insolúveis, como o sulfato de bário, que geram incrustações no poço injetor e o plugueamento (entupimento) da formação rochosa, com conseqüente redução da permeabilidade do poço e diminuição da produção do petróleo.

O valor encontrado para a salinidade da água produzida se deve, principalmente, aos altos níveis de cloreto. A amostra analisada apresentou 41,18 g/L de cloreto, valores superiores aos encontrados por Schluter (2007), que apresentaram média de 250 mg/L. Já Souza (2007), encontrou valores que variaram de 5 a 40 g/L para amostras de água produzida de poços de petróleo do estado de Sergipe, Brasil. O valor encontrado para a análise de cloreto no presente trabalho também reforça a origem da amostra de água produzida, que possivelmente é de uma plataforma *offshore*, com reinjeção de água do mar.

Londry e Sulfito (1999), analisando amostras de água produzida com salinidade elevada, equivalente à água do mar, obtiveram melhores resultados para a inibição da geração de sulfeto após a adição de 3 g/L de nitrato, em comparação com amostras com salinidade baixa. Nesse caso, segundo conclusão dos autores, deve ter havido uma potencialização da atividade dos microrganismos redutores de sulfato (MRS) em água doce, enquanto que as redutoras de nitrato heterotróficas e autotróficas (oxidam o sulfeto) devem ser relativamente mais ativas em água salgada.

A amostra de água produzida analisada apresentou concentração média para dureza de 13 g/L de CaCO_3 . Segundo Custódio e Llamas (1983), ela é classificada com água muito dura (>200 mg/L de CaCO_3). Esse resultado encontrado está acima dos valores citados na literatura que variam entre 20 mg/L e 7 g/L (PARENTE, 2006; SCHLUTER, 2007; SOUZA, 2007). Na indústria de petróleo, durezas elevadas podem representar uma série de problemas, pois os sais formados ao passarem

pelas tubulações precipitam formando crostas e causando entupimento (FEITOSA, 2000).

O valor médio encontrado para o pH foi 7,56. Esse valor apresenta-se dentro dos padrões encontrados por outros autores, que variam de 7,0 a 8,5 (DAVIDOVA *et al.*, 2001; PARENTE, 2006). Segundo Magot, Ollivier e Patel (2000), o pH é um fator que pode limitar a atividade bacteriana, e a faixa ideal varia de 5,0 a 8,0.

A água produzida tem aparência levemente “leitosa”. A média encontrada para a medida de turbidez foi de 22,67 NTU. A turbidez na água produzida é causada, majoritariamente, pela fração de petróleo emulsionada, já que os valores encontrados para os sólidos suspensos (0,0145 mg/L) não justificam a turbidez presente na amostra.

A análise de óleos e graxas apresentou concentração média de 85 mg/L. A Resolução CONAMA nº. 393, DE 08/08/2007 (ANEXO I) dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural. Esta resolução preconiza que o descarte de água produzida deverá obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L. Isso comprova que a amostra de água produzida sob análise ainda não poderia ser descartada no meio ambiente, pressupondo-se que ela teria que passar por mais uma etapa do processo de separação óleo/água para atender à legislação.

Além de influenciar na turbidez, a quantidade de óleo emulsionado à água produzida pode influir também na demanda química de oxigênio (DQO) da amostra. Este parâmetro é determinado pela presença de compostos orgânicos dissolvidos, tais como acetato, propionato e butirato, além de compostos aromáticos, como tolueno e fenóis. O valor médio encontrado para a DQO da amostra de água produzida analisada foi 987,36 mg/L. Deve-se salientar que o parâmetro DQO talvez não seja muito representativo devido aos fatores interferentes presentes na água produzida, tais como elevada concentração de cloreto.

A concentração média de sulfato na água produzida foi de 443,21 mg/L. Esse ânion, em ambiente anaeróbio, e em presença de matéria orgânica, pode favorecer o desenvolvimento de microrganismos redutores de sulfato (MRS), que utilizam o íon sulfato como aceptor final de elétrons e geram como produto do seu metabolismo o gás sulfídrico (H_2S), um gás tóxico e corrosivo. Isso poderia explicar o alto valor de sulfeto dissolvido encontrado nas amostras (87,97 mg/L). A corrosão e o acúmulo de H_2S são os principais problemas envolvidos com a água de produção na indústria do petróleo, uma vez que essa água é utilizada para reinjeção nos poços com o objetivo de aumentar a recuperação do óleo. Parente (2006) encontrou concentração máxima de 30,799 mg/L de sulfato em amostras de água produzida da Bacia Potiguar. Já Eckford e Fedorack (2002a) encontraram valores que variaram de 53 a 566 mg/L de sulfato e de 24,9 a 86,4 mg/L de sulfeto em amostras de água produzida de campos no Canadá.

O resultado encontrado para o nitrogênio total Kjeldhal (NTK), foi 3,0 mg/L. Esse valor foi determinado pela presença de nitrogênio orgânico, uma vez que o valor obtido para o nitrogênio amoniacal foi zero, o que pode ter ocorrido devido ao tempo de chegada da amostra no laboratório. É válido ressaltar que os valores encontrados para análise de nitrogênio em água produzida normalmente são baixos. Parente (2006) encontrou valores bem próximos de zero para o nitrogênio amoniacal (0 - 0,7 mg/L). Com relação à análise de nitrato, o valor encontrado foi 0,276 mg/L. Esse resultado está abaixo das concentrações médias encontradas por Parente (2006), que variaram de 0,31 a 2,63 mg/L.

5.1.2 CARACTERIZAÇÃO MICROBIOLÓGICA

A caracterização microbiológica da água produzida foi realizada no intuito de quantificar a biomassa de microrganismos redutores de sulfato (MRS) presente na amostra.

Tendo em vista os elevados teores de sulfeto na amostra analisada, e considerando que conversão de sulfato a sulfeto ocorre, principalmente, de forma biogênica, o valor encontrado para a quantificação de biomassa de MRS foi abaixo do esperado, 21,52 NMP/ml nas três repetições analisadas. Admitindo-se que a maioria dos

microrganismos redutores de sulfato (MRS) esteja junto ao sedimento, é provável que a amostragem, possivelmente, superficial incluiu poucos microrganismos representativos nessa amostra, por isso o baixo valor obtido na análise de MRS.

Outros autores encontraram valores altos, acima de $2,0 \times 10^3$ NMP/mL (ECKFORD; FEDORAK, 2002a; DAVIDOVA *et al.*, 2001). Entretanto, Eckford e Fedorak (2002b) encontraram valores menores que 0,3 NMP/mL para biomassa de MRS em água produzida de poços de petróleo no Canadá.

Devido aos baixos valores obtidos para o número mais provável de MRS na caracterização da amostra, foram utilizados 5% de lodo de esgoto em todos os tratamentos (exceto no controle com água produzida) com o intuito de aumentar o inóculo de bactérias redutoras para atender aos objetivos propostos.

5.2 EXPERIMENTO EM ESCALA LABORATORIAL

Após a caracterização da água produzida utilizada para realização do experimento em escala laboratorial, foi constatada a alta concentração de sulfeto dissolvido na amostra (87,97 mg/L) e a alta disponibilidade de sulfato (443,21 mg/L) para o crescimento dos microrganismos redutores de sulfato (MRS). Essas condições são características de campos de petróleo que sofrem com o *souring* biogênico (acúmulo de grandes quantidades de H_2S).

5.2.1 MONITORAMENTO DA DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO)

Os valores de DQO total nos nove tratamentos (cada um com três repetições), durante as seis semanas de monitoramento, são apresentados na Tabela 5.2. Sendo o valor citado referente às médias entre as três repetições de cada tratamento com os desvios padrão.

Tabela 5.2: Valores de DQO no experimento em escala laboratorial*.

Tratamentos	DQO (mg/L)					
	1ª Sem	2ª Sem	3ª Sem	4ª Sem	5ª Sem	6ª Sem
1 - Água Produzida	970±75	949±17	828±21	714±30	673±20	672±24
2 - AP + Lodo	1358±69	1246±11	975±10	861±14	828±12	813±11
3 - AP + Lodo + Acetato	1462±108	1224±22	1023±24	835±16	780±27	743±14
4 - AP + Lodo + N1	1363±85	1245±16	1043±23	865±18	834±22	826±14
5 - AP + Lodo + N2	1306±113	1258±20	994±34	841±15	827±28	812±13
6 - AP + Lodo + N3	1376±123	1244±56	960±16	836±41	814±23	808±33
7 - AP + Lodo + Acetato + N1	1506±86	1289±37	1019±18	883±15	777±17	753±22
8 - AP + Lodo + Acetato + N2	1515±71	1276±23	1017±35	859±33	754±24	753±11
9 - AP + Lodo + Acetato + N3	1502±125	1290±68	1031±62	841±21	756±14	748±42

* AP = Água Produzida; N1 = Nitrato (300 mg/L); N2 = Nitrato (500 mg/L); N3 = Nitrato (1g/L)

Para efeito de melhor entendimento, são apresentados os valores encontrados, separados por tratamentos com (3, 7, 8, 9) e sem (2, 4, 5 e 6) adição de acetato, para a DQO durante as seis semanas de experimento (FIGURAS 5.1 e 5.2). O controle com água produzida apresentou a mesma tendência em relação aos tratamentos sem adição de acetato, entretanto não foi citado nas figuras devido às concentrações iniciais inferiores, já que nessa amostra não houve adição de 5% lodo.

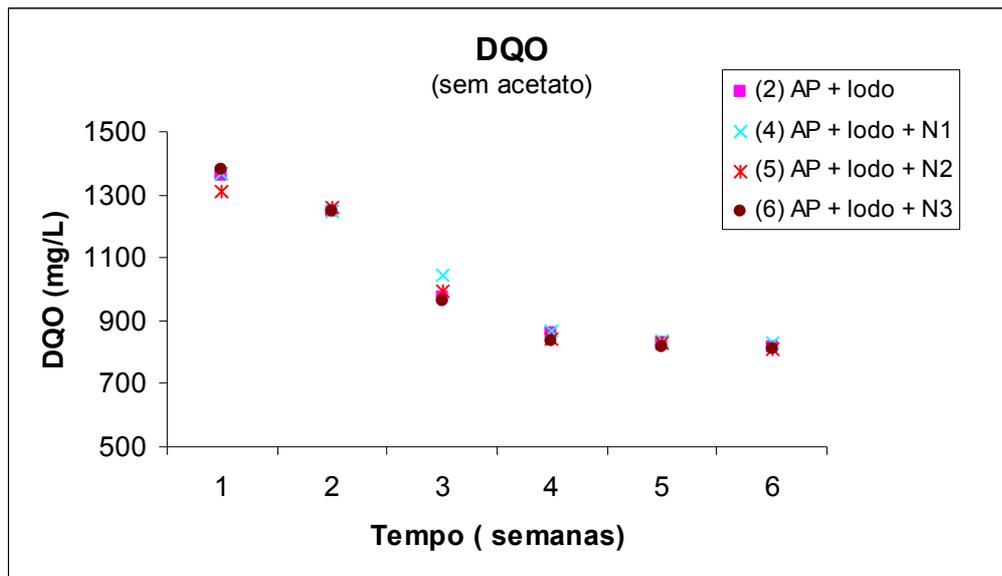


Figura 5.1: Variação temporal da DQO nas amostras em que não houve adição de acetato. AP=Água produzida; N1=Nitrato (300 mg/L); N2=Nitrato (500 mg/L); N3=Nitrato (1000 mg/L)

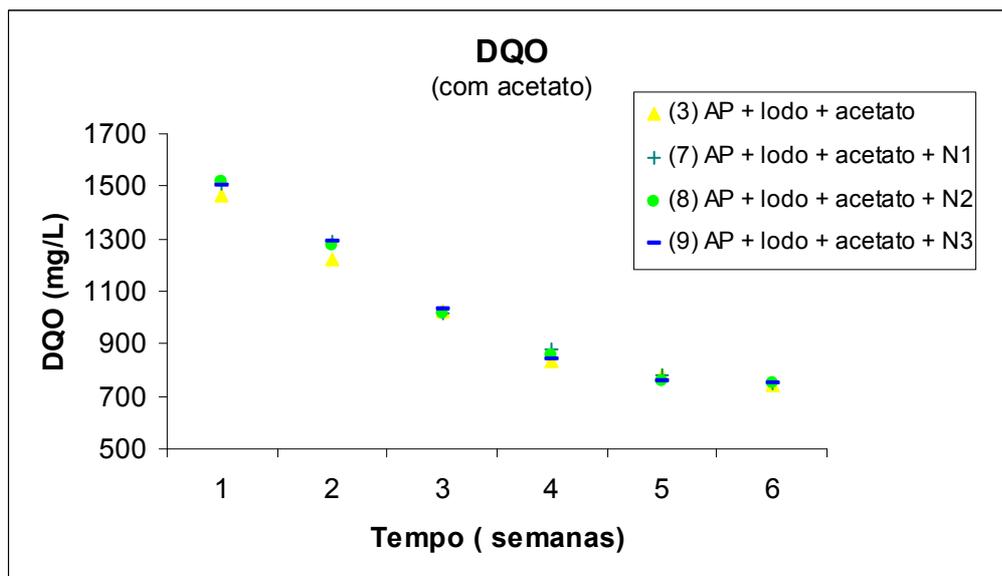


Figura 5.2: Variação temporal da DQO nas amostras em que houve adição de acetato. AP=Água produzida; N1=Nitrato (300 mg/L); N2=Nitrato (500 mg/L); N3=Nitrato (1000 mg/L)

O acetato e outros ácidos graxos de cadeia curta são comuns em águas de campos de petróleo (MAGOT; OLLIVIER; PATEL, 2000) e estas substâncias podem servir de substrato para a redução heterotrófica tanto do nitrato como do sulfato.

Pode-se perceber que nos tratamentos em que não houve adição de acetato, o decaimento da DQO aconteceu até a quarta semana, enquanto que onde houve adição de acetato, o decaimento aconteceu até a quinta semana. Isso

provavelmente aconteceu porque primeiramente houve o consumo da matéria orgânica mais facilmente assimilável pelos microrganismos. A partir do momento em que nota-se a estabilização dos valores de DQO, possivelmente o que restou no meio foi a matéria orgânica de difícil degradação, como cadeias carbônicas longas presentes no óleo emulsionado.

Nota-se ainda que onde não houve adição de acetato, o decaimento da DQO na primeira semana foi menor. Isso possivelmente aconteceu devido ao tempo de aclimação das bactérias às condições da água produzida.

Londry e Sulfito (1999) utilizaram suplementação de acetato na concentração de 590 mg/L para avaliação da geração de sulfeto por microrganismos redutores de sulfato associados a resíduos oleosos de processos de extração de petróleo. Neste trabalho, o acetato foi consumido em quinze dias nos tratamentos em que houve adição de nitrato. Porém, onde as condições eram favoráveis à redução do sulfato, não houve decréscimo na concentração de acetato, para o mesmo período analisado.

5.2.2 MONITORAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE NITRATO

As concentrações de nitrato adicionadas aos tratamentos foram baseadas em testes preliminares e em outros trabalhos reportados na literatura. Eckford e Fedorak (2002a) e Davidova *et al.* (2001) utilizaram somente a concentração de 620 mg/L de nitrato em amostras de água produzida, enquanto Londry e Sulfito (1999) concluíram que 16mM, ou aproximadamente 1g/L inibiram o acúmulo de sulfeto em tratamentos contendo resíduos oleosos da indústria do petróleo.

Os níveis de nitrato foram monitorados em todos os tratamentos durante o experimento. Nas amostras em que não houve adição de nitrato, seus níveis permaneceram constantes durante todo o período de análise. Os resultados encontrados são apresentados na Tabela 5.3 sendo o valor citado referente às médias entre as três repetições de cada tratamento, considerando que os desvios padrões variaram entre 5 e 8 por cento.

Tabela 5.3: Variação temporal do nitrato nos tratamento sem adição de nitrato.

Tratamentos	Nitrato (mg/L)					
	1ª Sem	2ª Sem	3ª Sem	4ª Sem	5ª Sem	6ª Sem
1 - Água Produzida	0,27	0,28	0,25	0,27	0,25	0,25
2 - AP + Lodo	0,28	0,28	0,24	0,25	0,24	0,27
3 - AP + Lodo + Acetato	0,27	0,27	0,27	0,25	0,26	0,25

Já nos tratamentos com adição de nitrato, os resultados variaram significativamente durante o período de análises. Para melhor entendimento dos dados, serão apresentados os valores obtidos para o nitrato nas seis semanas de experimento nos tratamentos com (7, 8 e 9) e sem (4, 5 e 6) a adição de acetato (FIGURAS 5.3 e 5.4).

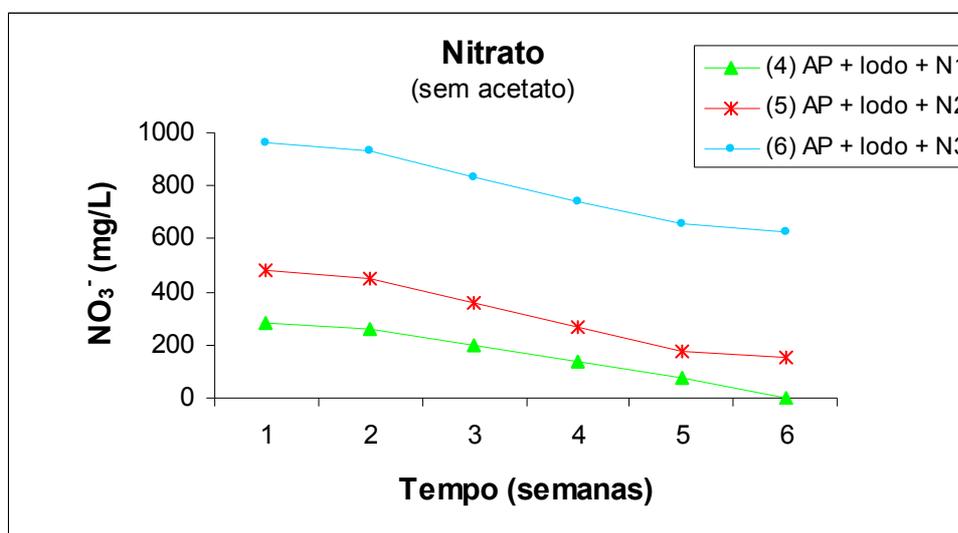


Figura 5.3: Variação temporal do nitrato nos tratamentos sem adição de acetato. AP=Água produzida; N1=Nitrato (300 mg/L); N2=Nitrato (500 mg/L); N3=Nitrato (1000 mg/L)

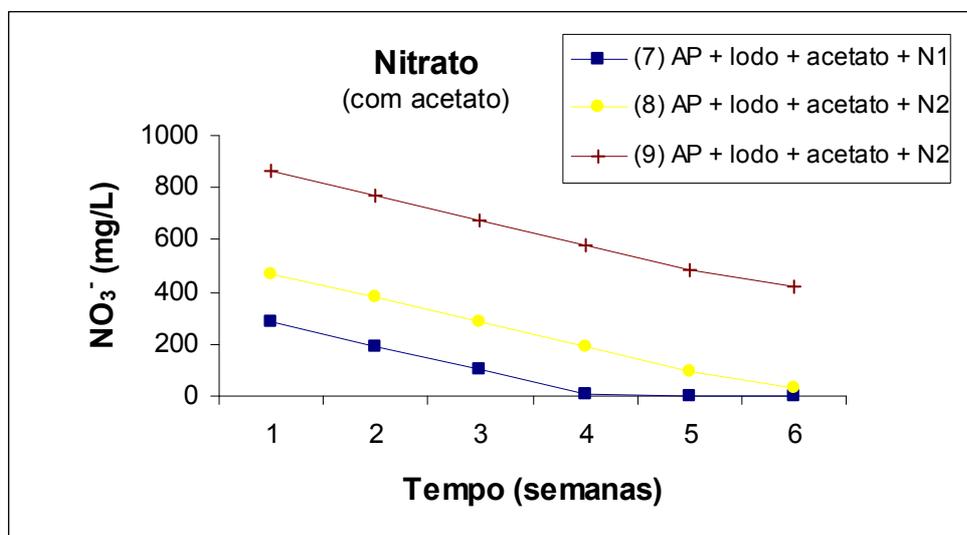


Figura 5.4: Variação temporal do nitrato nos tratamentos com adição de acetato. AP=Água produzida; N1=Nitrato (300 mg/L); N2=Nitrato (500 mg/L); N3=Nitrato (1000 mg/L)

De acordo com as Figuras 5.3 e 5.4, nota-se que o decaimento do nitrato seguiu a mesma tendência nos tratamentos com e sem a adição de acetato. Isso aconteceu porque na amostra de água produzida analisada, possivelmente havia compostos orgânicos assimiláveis pelos microrganismos redutores de nitrato (MRN), entretanto, a adição de acetato acelerou a taxa de remoção do nitrato.

Pode-se perceber também que o nitrato foi totalmente consumido nos tratamentos (4 e 7), em que houve adição da concentração inferior do sal que foi de 300 mg/L (N1). No tratamento 4, sem adição de acetato, isso aconteceu na sexta semana, enquanto que no tratamento 7, com a suplementação da fonte de carbono, o nitrato foi totalmente consumido na quinta semana. Isso, possivelmente, ocorreu porque onde a oferta de matéria orgânica assimilável era maior, a atividade dos microrganismos redutores de nitrato (MRN) foi potencializada, esgotando o nitrato mais rapidamente.

Já nos tratamentos em que houve adição de 500 mg/L ou 1000 mg/L de nitrato, ele não foi completamente consumido após as seis semanas de experimento, ou seja, ainda havia aceptor de elétrons disponível para atividade dos microrganismos redutores de nitrato (MRN).

Na literatura, a faixa ótima de utilização de nitrato é muito variável. Em trabalho realizado no Canadá por Eckford e Fedorak (2002a), foram adicionados 620 mg/L de nitrato em amostras de água produzida, sem suplementação com carbono orgânico, e esses valores atingiram níveis não detectáveis no décimo quarto dia de experimento. Essa foi a mesma concentração utilizada por Davidova (2001), enquanto Londry e Sulfita (1999) reportaram que, aproximadamente, 1000 mg/L de nitrato impediram a geração de sulfeto em tratamentos contendo amostras de resíduos oleosos da indústria de petróleo.

Londry e Sulfita (1999) compararam a eficácia de três diferentes sais de nitrato para a prevenção da redução de sulfato e geração de sulfeto. Foram eles o nitrato de sódio (NaNO_3), nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) e o nitrato de potássio (KNO_3). A conclusão do trabalho mostrou que os resultados foram independentes do sal utilizado, confirmando que os cátions não têm grande interferência no processo de redução do nitrato.

No presente trabalho, foi utilizado o sal nitrato de sódio, por este estar disponível e ser o mais econômico. Considerando-se a média de preço do adubo nítrico encontrado no mercado de US\$ 300,00 a tonelada e a utilização de 500 mg/L de nitrato para o controle de H₂S, verifica-se que 1 tonelada de nitrato seria capaz de tratar 2000m³ de água produzida. Assim, em um campo que produz 40000 barris de petróleo por dia, e que a água produzida representa 30% da produção, 2000m³ seria o volume de água produzido em um dia de exploração. Dessa forma, US\$ 300,00 por dia seria o custo para o tratamento da água de produção com nitrato.

5.2.3 MONITORAMENTO DO NÚMERO MAIS PROVÁVEL DE MICRORGANISMOS REDUTORES DE SULFATO (MRS)

Os MRS estão fortemente envolvidos nos processos de geração de sulfeto em ambientes confinados nos sistemas de produção e armazenamento de petróleo, e são os principais causadores da corrosão influenciada por microrganismos (CIM) em plataformas, linhas de transmissão e equipamentos em geral. Eles também são a causa mais provável de importantes danos aos reservatórios, como o *souring* do óleo e do gás produzidos, além do plugeamento da formação geológica. As conseqüências lesivas da atividade dos MRS têm levado a indústria do petróleo a investir em estratégias para a sua contenção (NEMATÍ *et al.*, 2001).

Com exceção ao controle, foi adicionado lodo de esgoto na concentração de 5% (v/v) aos demais tratamentos com o intuito de aumentar o inóculo de bactérias. Com isso, os resultados encontrados nas contagens iniciais de MRS atingiram valores entre 10³ e 10⁴ NMP/mL.

Na amostra controle com água produzida, os valores obtidos para o número mais provável de MRS por mL de amostra permaneceram próximos de 20, atingindo zero na quarta semana de experimento.

A tabela 5.4 mostra os resultados obtidos para a contagem de MRS nos tratamentos em que houve a adição de lodo, porém não houve adição de nitrato, nas seis semanas de monitoramento. Os valores citados representam as médias entre as três repetições, sendo que os desvios padrão variaram entre 0 e 5 por cento.

Tabela 5.4: Variação do NMP de MRS nos tratamentos sem adição de nitrato.

Tratamentos	MRS (NMP/mL)					
	1ª Sem	2ª Sem	3ª Sem	4ª Sem	5ª Sem	6ª Sem
2 - AP + Lodo	2,46E+03	9,24E+03	4,37E+05	6,48E+05	4,94E+05	6,93E+04
3 - AP + Lodo + Acetato	9,24E+03	3,10E+03	6,48E+05	5,26E+05	3,47E+05	2,46E+05

Nota-se que em ambos os tratamentos, a biomassa de MRS aumentou na terceira semana de experimento, passando de, aproximadamente, 10^3 para valores próximos à 10^5 NMP/mL. Esse período se refere ao tempo de aclimação das bactérias, que foram retiradas do lodo de um reator anaeróbio de tratamento de esgoto, e colocadas na água produzida, por isso, demoraram a entrar na fase de crescimento exponencial.

No tratamento 2, onde não houve adição de acetato, a biomassa de MRS diminuiu na sexta semana, já que a parcela de carbono orgânico assimilável, provavelmente, já estava se esgotando. Por outro lado, no tratamento 3, em que houve a adição do acetato, o número mais provável de MRS permaneceu elevado até o fim do experimento.

Para melhor visualização dos resultados, serão apresentados os dados obtidos para a contagem de microrganismos redutores de sulfato nos tratamentos em que houve a adição de nitrato nas três diferentes concentrações, com e sem a adição de acetato (FIGURAS 5.5 e 5.6), durante as seis semanas de experimento.

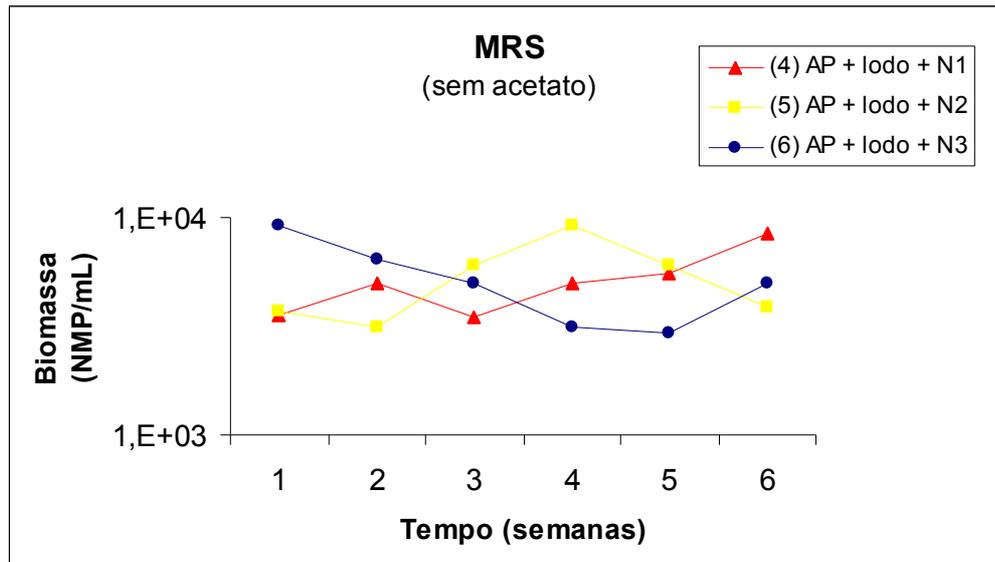


Figura 5.5: Variação do NMP de MRS nos tratamentos sem acetato. AP=Água produzida; N1=Nitrato (300 mg/L); N2=Nitrato (500 mg/L); N3=Nitrato (1000 mg/L)

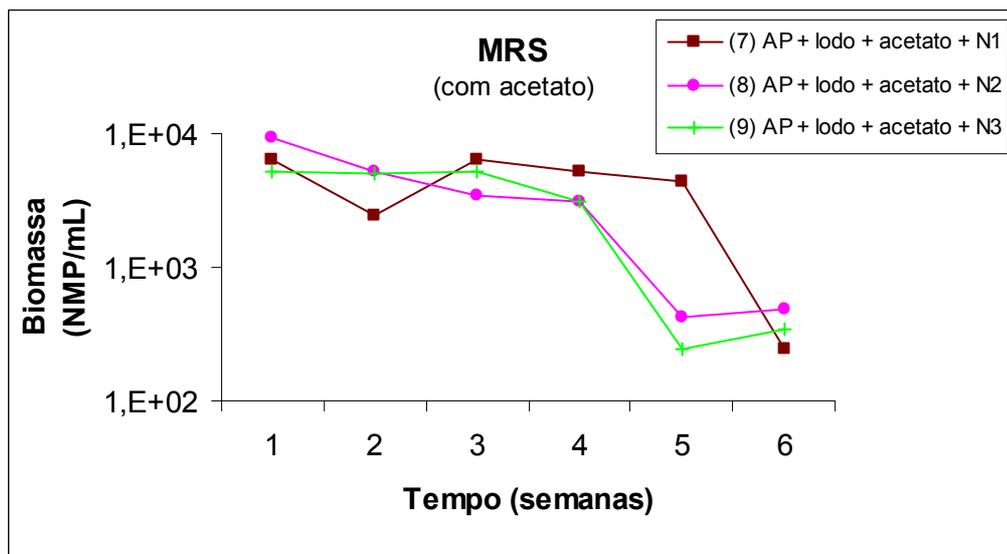


Figura 5.6: Variação do NMP de MRS nos tratamentos com acetato. AP=Água produzida; N1=Nitrato (300 mg/L); N2=Nitrato (500 mg/L); N3=Nitrato (1000 mg/L)

Nota-se que onde não houve adição de acetato o número mais provável de MRS por mL de amostra permaneceu entre 10^3 e 10^4 durante as seis semanas de análises.

Já onde houve a adição de acetato, pode-se observar que a biomassa de MRS na amostra permaneceu constante em, aproximadamente, 10^3 NMP/mL até um período e depois apresentou uma queda até, aproximadamente, 10^2 NMP/mL. No caso do tratamento com a menor concentração de nitrato (tratamento 7), essa queda ocorreu entre a quinta e a sexta semana, enquanto que nos tratamentos com concentrações

maiores de nitrato, aconteceu entre a quarta e a quinta semana. Esse fato pode ser explicado pela presença do acetato no meio, que favoreceu o desenvolvimento dos microrganismos redutores de nitrato, em detrimento aos microrganismos redutores de sulfato, já que a redução de nitrato é energeticamente favorecida em relação ao sulfato. Portanto, onde havia menor nível de nitrato (tratamento 7), os MRS conseguiram crescer por um período maior.

Os microrganismos redutores de sulfato (MRS) são considerados os principais causadores do acúmulo de sulfeto nos campos de petróleo. Esses organismos utilizam uma variedade de compostos orgânicos, inclusive componentes do óleo, como doadores de elétrons para a redução do sulfato a sulfeto (CORD-RUWISCH; KLEINITZ; WIDDEL, 1987).

Eckford e Fedorak (2002a) encontraram resultados diferentes para monitoramento do número mais provável de MRS em águas produzidas de três diferentes poços sob tratamento com nitrato no Canadá. Os poços eram distantes 5Km, aproximadamente, uns dos outros. Em dois poços, o número mais provável de MRS por mL de amostra ficou constante em torno de 10^3 nos tratamentos com adição de nitrato durante um período de 38 dias. No controle sem nitrato, o NMP/mL de MRS aumentou para 10^6 na segunda semana de experimento. Nota-se que nesse caso as bactérias não apresentaram tempo de aclimatação, pois na segunda análise foi observado um aumento no número em relação à análise inicial. No terceiro poço, que estava sendo tratado também com biocida, o NMP/mL de MRS permaneceu constante em torno de 10^3 tanto no tratamento com nitrato como no controle.

5.2.4 MONITORAMENTO DAS CONCENTRAÇÕES DE SULFATO E SULFETO

Os valores obtidos para os parâmetros sulfato e sulfeto nos tratamento sem a adição de nitrato, durante as seis semanas de monitoramento, são apresentados nas figuras 5.7 e 5.8.

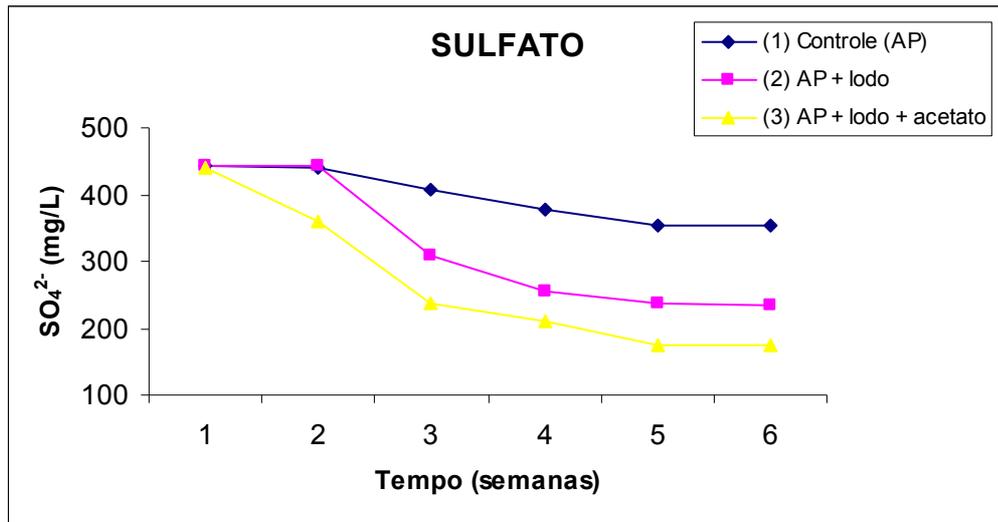


Figura 5.7: Variação temporal do sulfato nos tratamentos sem adição de nitrato.

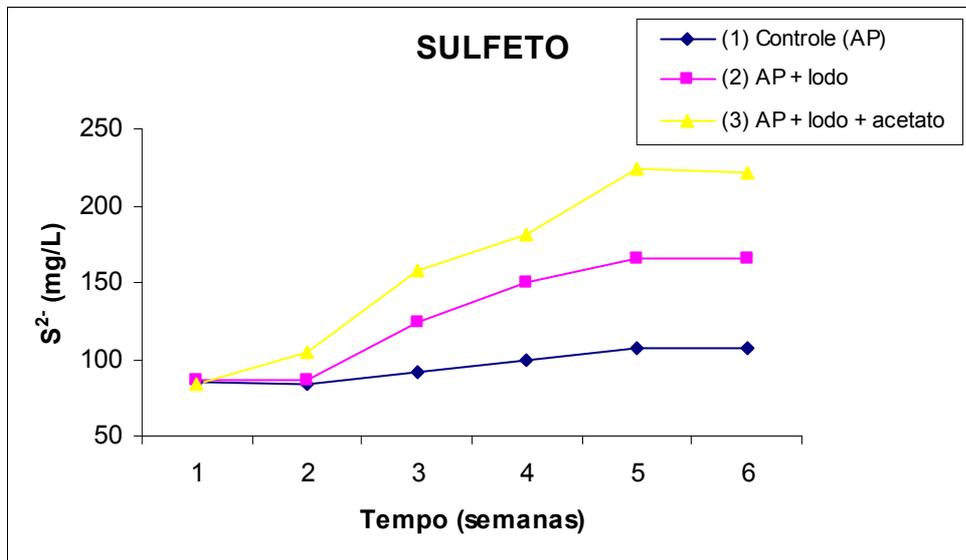


Figura 5.8: Variação temporal do sulfeto nos tratamentos sem adição de nitrato.

Nota-se que nos três tratamentos houve a diminuição dos níveis de sulfato no período de seis semanas. Essa queda se deve à redução biogênica do sulfato pelos MRS presentes na amostra. Todas as amostras apresentaram concentração inicial de sulfato próxima a 440 mg/L. No controle, onde havia uma biomassa menor, a redução foi menos intensa, com concentração final de 352,92 mg/L. Entretanto, nos tratamentos onde foi adicionado lodo, o consumo do sulfato foi maior. No caso do tratamento com lodo (2), a concentração final foi de 233,75 mg/L e no tratamento com lodo e acetato (3), o valor obtido após seis semanas de experimento foi de 174,37 mg/L, já que o acetato aumentou a fonte de carbono assimilável disponível para o crescimento das bactérias.

Pode-se notar que o comportamento do sulfeto foi inverso ao do sulfato, uma vez que as bactérias redutoras reduziram o sulfato gerando altos níveis de sulfeto. Os três tratamentos apresentaram concentrações iniciais próximas de 85 mg/L de sulfeto dissolvido. No controle, onde o consumo de sulfato foi menor, devido à menor biomassa de MRS, houve menor geração de sulfeto, o valor final obtido foi 107,2 mg/L. Já no tratamento com lodo (2), os níveis de sulfeto obtidos foram maiores (166,2 mg/L) e no tratamento com lodo e acetato (3), os valores finais encontrados foram ainda mais altos (221,6 mg/L), o que é explicado pelo aumento de matéria orgânica assimilável no meio, o que aumentou a biomassa e a atividade dos microrganismos redutores de sulfato (MRS).

Entre os tratamentos sem a adição de nitrato, o que apresentou a melhor relação estequiométrica entre o consumo de sulfato e o aumento de sulfeto foi o tratamento 2, com água produzida e lodo, onde houve redução de aproximadamente 2M de sulfato e geração dos mesmos 2M de sulfeto.

Nos tratamentos contendo nitrato, a situação se inverteu, uma vez que a atividade dos microrganismos redutores de nitrato (MRN) foi favorecida em detrimento aos MRS. Além disso, a presença de bactérias que além de reduzirem o nitrato conseguem oxidar o sulfeto (MRN-OS) fez com que os níveis de sulfeto diminuíssem enquanto o sulfato aumentou. Se essas bactérias estiverem presentes no meio, elas vão obter energia, preferencialmente, ao oxidarem compostos inorgânicos de enxofre. Elas também são capazes de formar produtos a partir do nitrato que vão aumentar o potencial redox do ambiente. Por conseguinte, essas bactérias não só removem o sulfeto, como também suprimem a formação do mesmo pelos MRS (JANNEMAN; GEVERTZ, 1999).

Para melhor entendimento, serão apresentados os resultados obtidos para os níveis de sulfato e sulfeto nos tratamentos com concentração inferior de nitrato (300 mg/L), com e sem a adição de acetato, nas seis semanas de monitoramento (FIGURAS 5.9 e 5.10).

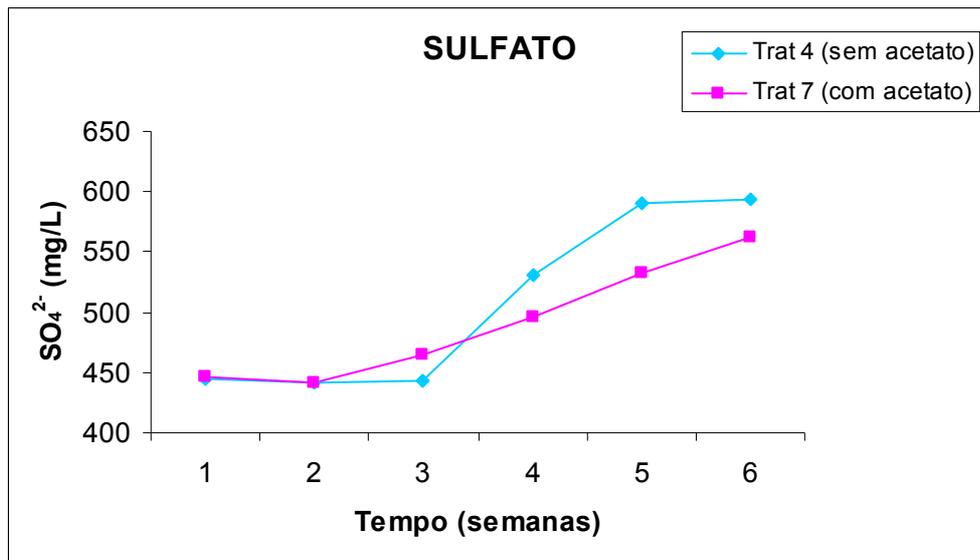


Figura 5.9: Variação temporal do sulfato nos tratamentos com adição de 300 mg/L de nitrato.

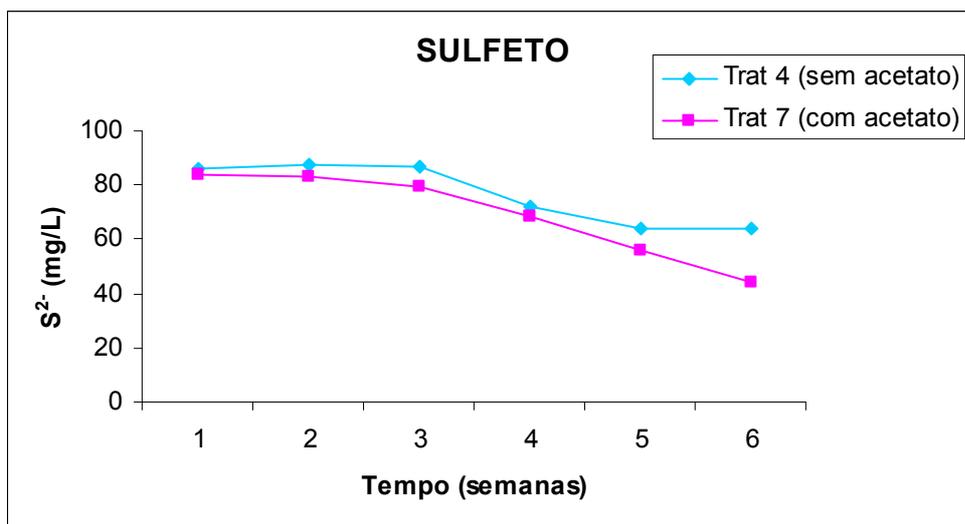


Figura 5.10: Variação temporal do sulfeto nos tratamentos com adição de 300 mg/L de nitrato.

Os tratamentos 4 e 7 foram aqueles que receberam a concentração inferior de nitrato (300 mg/L). Esses tratamentos não foram eficientes visto que neles o sulfeto dissolvido não foi totalmente eliminado até a sexta semana de análises, o que já é um tempo longo se considerada a quantidade de água produzida gerada nas plataformas por dia, que aumenta à medida que a idade do poço avança. Pode-se perceber que em ambos os tratamentos, as bactérias apresentaram um tempo de aclimação de 2 a 3 semanas. Onde não havia acetato (tratamento 4), esse tempo foi maior, três semanas para os níveis de sulfato começarem a aumentar e o sulfeto começar a diminuir. Nesse caso, os níveis de sulfato variaram de 444,50 mg/L a 592,98 mg/L, enquanto o sulfeto variou de 86,2 mg/L a 63,7 mg/L, lembrando que

esses valores se referem às médias obtidas para as três repetições. Já no tratamento 7, com acetato, esse tempo foi um pouco mais curto. Com duas semanas as concentrações já começaram a variar, já que a adaptação foi mais rápida devido ao aumento da fonte de carbono assimilável pelas bactérias retiradas do lodo. Nota-se que nesse tratamento as concentrações de sulfeto e sulfato variaram numa proporção estequiométrica exata, já que o ganho de sulfato e a perda de sulfeto foram de 1,2M, com valores de sulfato variando de 446,29 mg/L a 562,46 mg/L e de sulfeto variando de 83,6 mg/L a 44,0 mg/L. Pode-se perceber então, que onde houve adição de acetato, a atividade dos microrganismos redutores de nitrato foi favorecida em detrimento aos MRS, gerando menores quantidades de sulfeto no meio.

A seguir serão apresentados os resultados obtidos para o monitoramento das concentrações de sulfato e sulfeto nos tratamentos contendo 500 mg/L e 1000 mg/L de nitrato, com e sem a adição de acetato, nas seis semanas de monitoramento (FIGURAS 5.11 e 5.12).

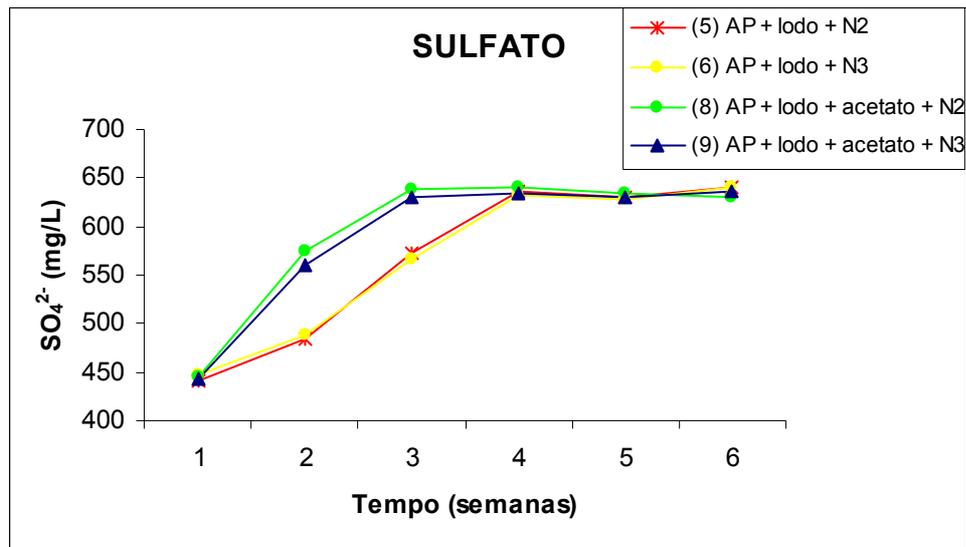


Figura 5.11: Variação temporal do sulfato nos tratamentos com adição de 500 mg/L e 1000 mg/L de nitrato.

AP=Água produzida; N2=Nitrato (500 mg/L); N3=Nitrato (1000 mg/L)

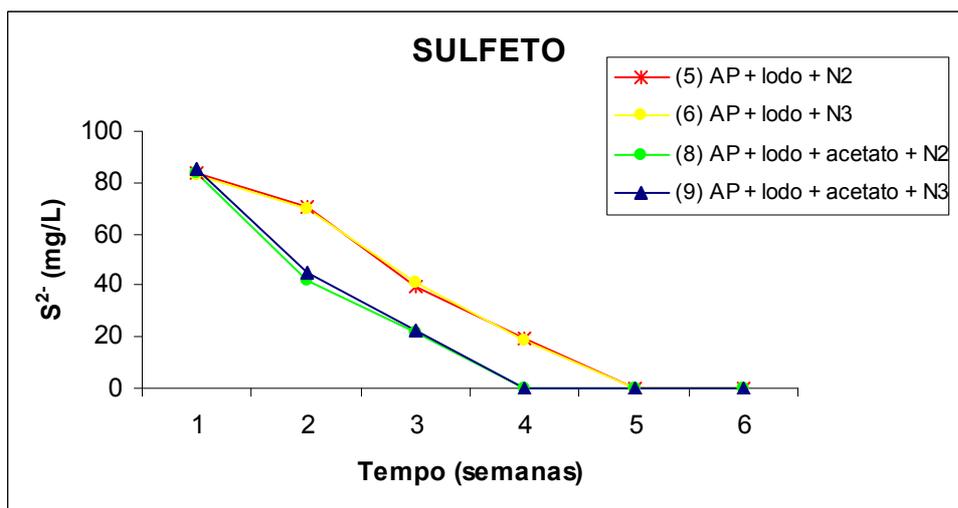


Figura 5.12: Variação temporal do sulfeto nos tratamentos com adição de 500 mg/L e 1000 mg/L de nitrato.

AP=Água produzida; N2=Nitrato (500 mg/L); N3=Nitrato (1000 mg/L)

Nesse caso, a presença do acetato também determinou uma diferença aparente no tempo de aclimação e no tempo de redução de geração de sulfeto entre os tratamentos. Onde não havia acetato (tratamentos 5 e 6), a atividade das bactérias demorou um pouco mais para se intensificar, em relação aos tratamentos com acetato (8 e 9), que logo na segunda semana já apresentaram uma redução importante na geração de sulfeto.

Quanto ao tempo gasto para redução total na geração de sulfeto, pode-se perceber que tanto os tratamentos com 500 mg/L como com 1000 mg/L apresentaram resultados semelhantes. Os tratamentos com acetato (8 e 9) foram, aparentemente,

mais eficientes do que os tratamentos sem adição da fonte de carbono (5 e 6). A redução total na geração de sulfeto nos tratamentos com acetato foi observada na análise realizada na quarta semana, o que indica que isso aconteceu entre a terceira e a quarta semana. Enquanto que nos tratamentos sem acetato, isso ocorreu entre a quarta e a quinta semana.

Eckford e Fedorak (2002a) analisaram amostras de água produzida de três diferentes poços de petróleo em um campo no Canadá. Em dois deles o sulfeto esteve presente somente em 3 a 4 dias de experimento, enquanto que no outro, esse tempo durou de 20 a 27 dias. Nesse mesmo poço, Davidova *et al.* (2001) encontrou sulfeto em baixas concentrações (≈ 10 mg/L) em amostras de água de produção por 9 semanas.

Já Londry e Sulfita (1999) analisaram amostras de resíduos oleosos de poços de petróleo e concluíram que houve inibição incompleta da sulfetogênese nas concentrações mais baixas de nitrato testadas, que foram de 370 mg/L e 1,2 g/L. Na adição de 3 g/L houve inibição de 90% na redução de sulfato, considerando que seriam necessários 5 g/L de nitrato para a inibição total da sulfetogênese. Com níveis inferiores a 3 g/L de nitrato o fluxo de elétrons se dividiu entre a redução de sulfato e a de nitrato, o que indica que ambos os aceptores estavam disponíveis. Esses resultados indicam a especificidade de cada água estudada.

5.2.5 COMPARAÇÃO DOS NÍVEIS DE NITRATO NO CONTROLE DA GERAÇÃO DE SULFETO

Neste tópico, é feita uma comparação entre os níveis consumidos de nitrato e os valores gerados de sulfeto em todos os tratamentos em que houve adição de nitrato, com ou sem a adição de acetato. São eles:

Tratamento 4: água produzida + lodo + nitrato 300 mg/L

Tratamento 5: água produzida + lodo + nitrato 500 mg/L

Tratamento 6: água produzida + lodo + nitrato 1000 mg/L

Tratamento 7: água produzida + lodo + acetato + nitrato 300 mg/L

Tratamento 8: água produzida + lodo + acetato + nitrato 500 mg/L

Tratamento 9: água produzida + lodo + acetato + nitrato 1000 mg/L

5.2.5.1 TRATAMENTOS COM ADIÇÃO DE 300 mg/L DE NITRATO

Esses tratamentos não obtiveram resposta satisfatória uma vez que não conseguiram atingir a redução total da geração de sulfeto.

Para entendimento mais claro dos resultados serão apresentadas as figuras que se referem aos valores obtidos para as análises de nitrato e sulfeto nesses tratamentos (FIGURAS 5.13 e 5.14).

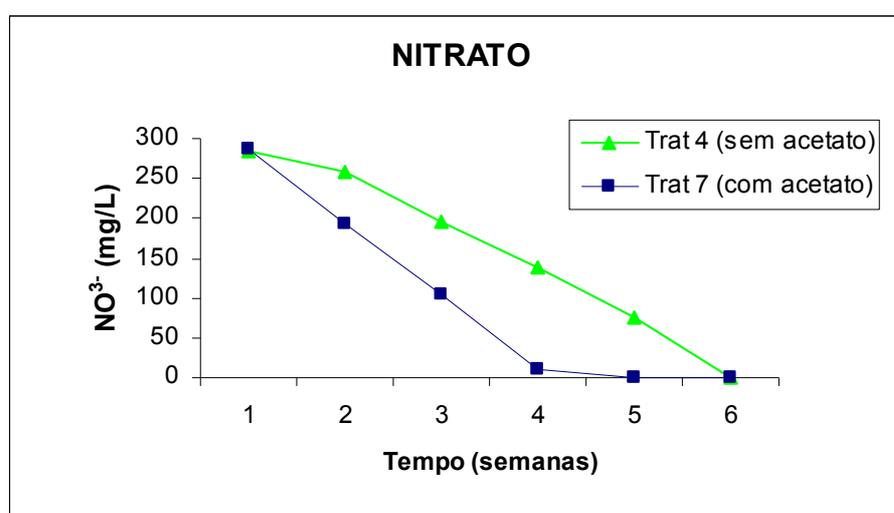


Figura 5.13: Variação temporal do nitrato nos tratamentos com 300 mg/L de nitrato.

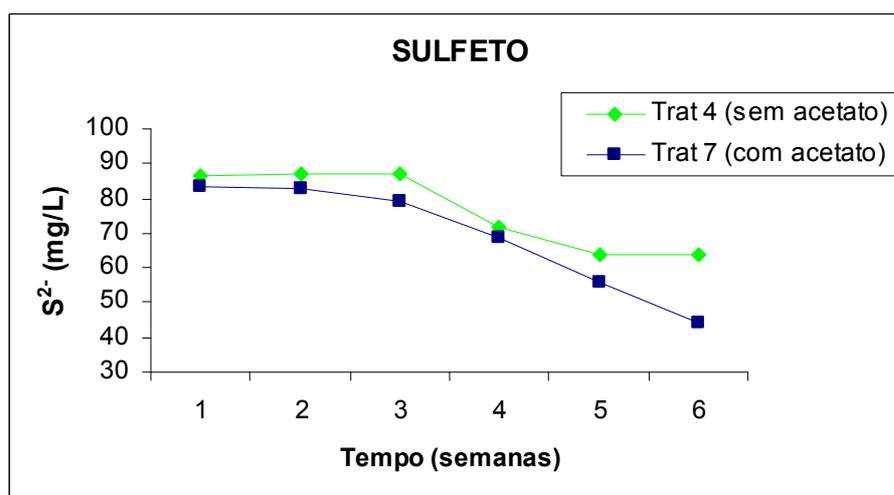


Figura 5.14: Variação temporal do sulfeto nos tratamentos com 300 mg/L de nitrato.

Após a observação dos dados nota-se que no tratamento 4 (sem acetato), o nitrato já não estava mais disponível entre a quinta e a sexta semana, o que gerou uma estabilidade nos níveis de sulfeto nesse período. Pressupõe-se, então, que os

microrganismos redutores de nitrato não conseguiram continuar a regulação da geração de sulfeto pelo fato do nitrato já não estar mais disponível em quantidades suficientes.

Já no tratamento 7 (com acetato) o nitrato foi totalmente consumido entre a quarta e a quinta semana, já que a aclimação dos microrganismos redutores de nitrato foi mais rápida, o que intensificou sua atividade. Entretanto, a queda do sulfeto acontece até o fim do experimento, o que se deve, provavelmente, à ação das bactérias autotróficas (MRN-OS) que, além de reduzirem o nitrato, conseguem utilizar compostos inorgânicos a base de enxofre, como é o caso da oxidação do sulfeto.

5.2.5.2 TRATAMENTOS COM ADIÇÃO DE 500 mg/L DE NITRATO

Esses tratamentos obtiveram resposta satisfatória uma vez que houve a redução total da geração de sulfeto.

Para melhor visualização serão apresentados os resultados para as análises de nitrato e sulfeto nos tratamentos com adição de 500 mg/L de nitrato, com e sem a adição de acetato nas seis semanas de monitoramento (FIGURAS 5.15 e 5.16).

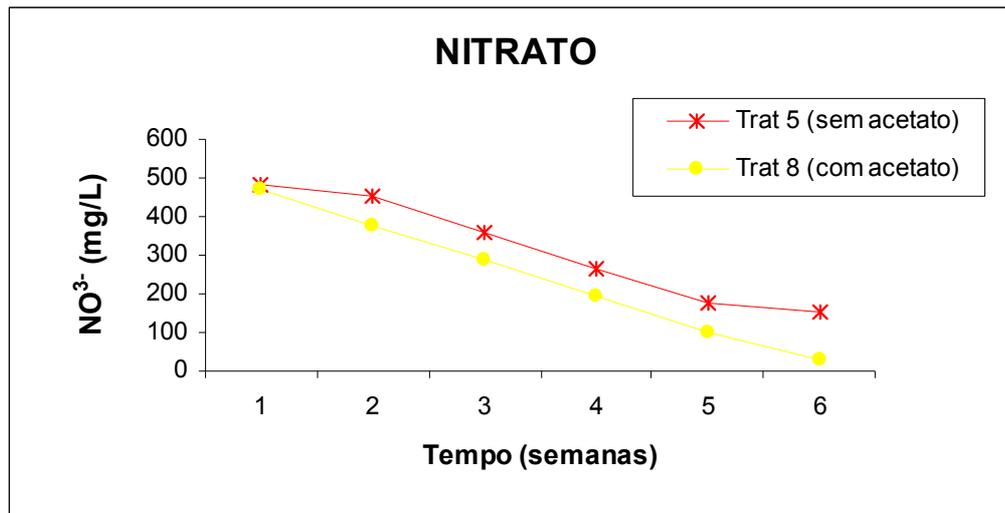


Figura 5.15: Variação temporal do nitrato nos tratamentos com 500 mg/L de nitrato.

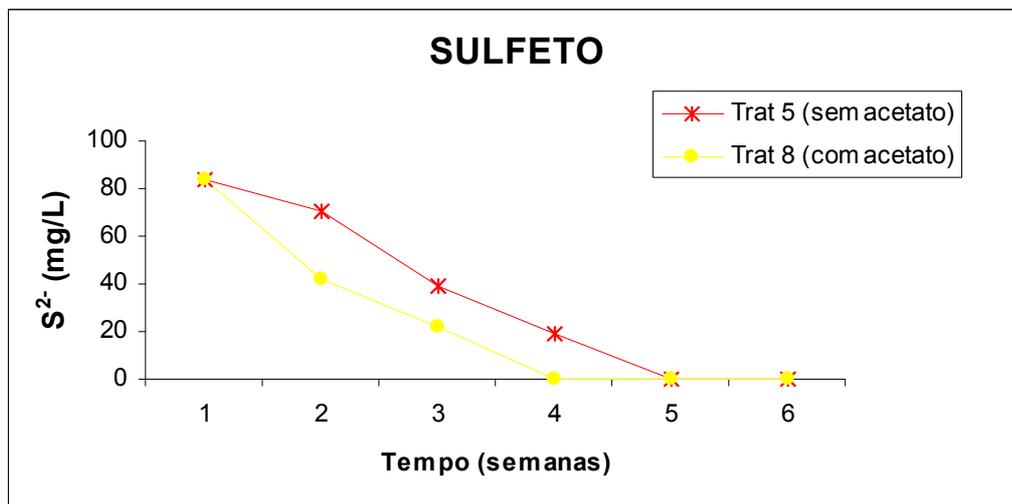


Figura 5.16: Variação temporal do sulfeto nos tratamentos com 500 mg/L de nitrato.

Em ambos os tratamentos, o nitrato não foi totalmente consumido, enquanto que a geração de sulfeto cessou. É importante ressaltar que no tratamento sem acetato (tratamento 5), observou-se uma estabilização na concentração de nitrato entre a quinta e a sexta semana, isso porque, possivelmente, a matéria orgânica assimilável já estava em níveis insuficientes. Os resultados mostram também que onde foi adicionado acetato (tratamento 8) o tempo de aclimação foi menor, uma vez que os níveis de nitrato e de sulfeto começaram a diminuir mais rapidamente. Nesse tratamento, o sulfeto foi completamente consumido entre a terceira e a quarta semana, enquanto que onde não havia suplementação de acetato isso ocorreu em semana depois.

5.2.5.3 TRATAMENTOS COM ADIÇÃO DE 1000 mg/L DE NITRATO

Assim como os tratamentos com adição de 500 mg/L de nitrato, esses também obtiveram resposta satisfatória uma vez que houve a redução total da geração de sulfeto.

A seguir serão apresentadas as figuras com os valores obtidos para as análises de nitrato e sulfeto nos tratamentos com adição de 1000 mg/L de nitrato, com e sem adição de acetato (FIGURAS 5.17 e 5.18).

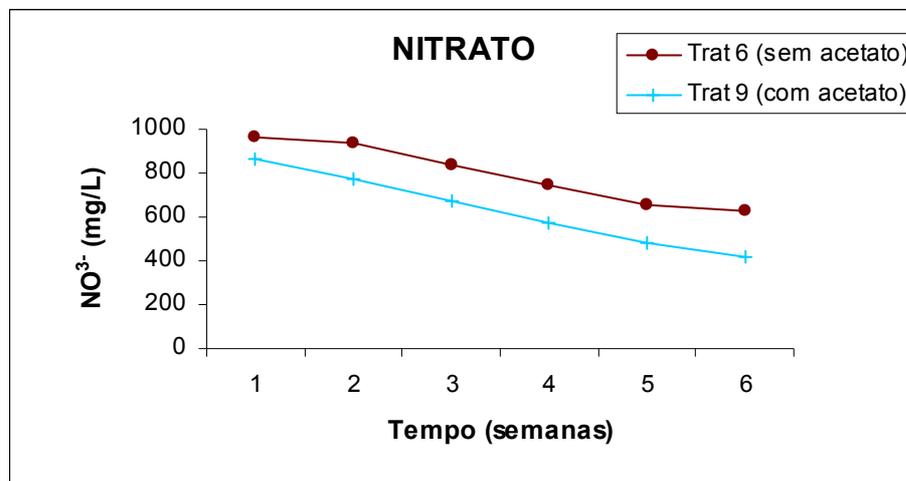


Figura 5.17: Variação temporal do nitrato nos tratamentos com 1000 mg/L de nitrato.

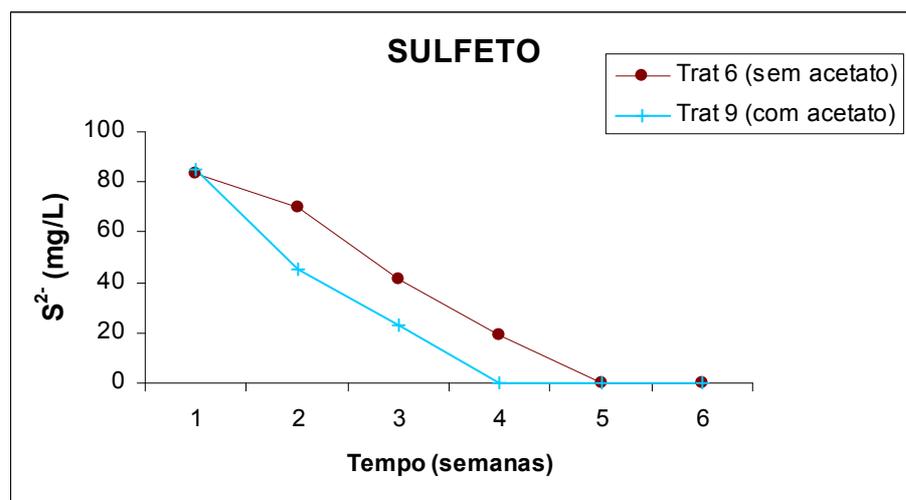


Figura 5.18: Variação temporal do sulfeto nos tratamentos com 1000 mg/L de nitrato.

Nesse caso as concentrações de nitrato permaneceram altas até o fim do experimento, o que comprova que este não foi um fator limitante. Mais uma vez,

onde não havia adição de acetato (tratamento 6), houve um tempo de aclimação maior, e a concentração de nitrato estabilizou nas últimas semanas pela insuficiência de matéria orgânica assimilável disponível para a manutenção da atividade dos microrganismos redutores. Por outro lado, onde houve a adição de acetato (tratamento 9), a geração de sulfeto cessou uma semana antes, entre a terceira e a quarta semana, o que se repetiu em relação ao tratamento com 500 mg/L de nitrato. É válido ressaltar, que houve excesso de nitrato nos tratamentos com 1000 mg/L do mesmo, já que os efeitos observados foram os mesmos em relação aos tratamentos com adição 500 mg/L de nitrato.

5.2.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Na análise estatística dos dados observados, a comparação entre os tratamentos foi realizada por meio da média de sulfeto de cada tratamento, utilizando a técnica estatística de análise de variância (ANOVA) e posteriormente a análise pareada dos tratamentos pelo teste de Tamhane. A verificação da normalidade foi aferida pelo teste não-paramétrico de Kolmogorov-Smirnov. O pacote estatístico para tratamento dos dados é o SPSS 17.0.

Para melhor entendimento dos dados será apresentada a estatística descritiva do parâmetro sulfeto em todos os tratamentos (TABELA 5.5).

Tabela 5.5: Estatística descritiva do parâmetro sulfeto em todos os tratamentos.

Tratamento*	N	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	1o Quartil	Mediana	3o Quartil
1	18	95,72	10,68	79,60	115,40	87,20	95,30	103,33
2	18	129,83	35,16	79,80	172,50	89,70	137,70	161,70
3	18	162,30	55,40	79,10	236,70	103,88	169,75	221,13
4	18	76,67	11,53	58,70	92,30	67,93	78,30	86,35
5	18	35,46	33,73	0,00	87,40	0,00	28,45	74,13
6	18	35,49	33,43	0,00	86,70	0,00	28,95	70,75
7	18	68,98	15,86	39,70	91,20	54,63	74,35	82,15
8	18	24,62	31,82	0,00	93,20	0,00	7,80	42,30
9	18	25,52	32,44	0,00	91,20	0,00	8,25	46,53

* 1- AP (água produzida); 2- AP + lodo; 3- AP + lodo + acetato; 4- AP + lodo + nitrato (300 mg/L); 5- AP + lodo + nitrato (500 mg/L); 6- AP + lodo + nitrato (1000 mg/L); 7- AP + lodo + acetato + nitrato (300 mg/L); 8- AP + lodo + acetato + nitrato (500 mg/L); 9- AP + lodo + acetato + nitrato (1000 mg/L).

Observando a estatística descritiva, verifica-se que o tratamento 3, com água produzida, lodo e acetato, obteve a maior média de concentração de sulfeto; enquanto o tratamento 8, com água produzida, lodo, acetato e nitrato na concentração intermediária (500mg/L) obteve a menor média. Os tratamentos 5, 6, 8 e 9 eliminaram totalmente a geração de sulfeto e atingiram este nível em 25% das medições aferidas.

Para entender melhor o comportamento de cada tratamento, será apresentado o gráfico Box-Plot para o sulfeto (FIGURA 5.19):

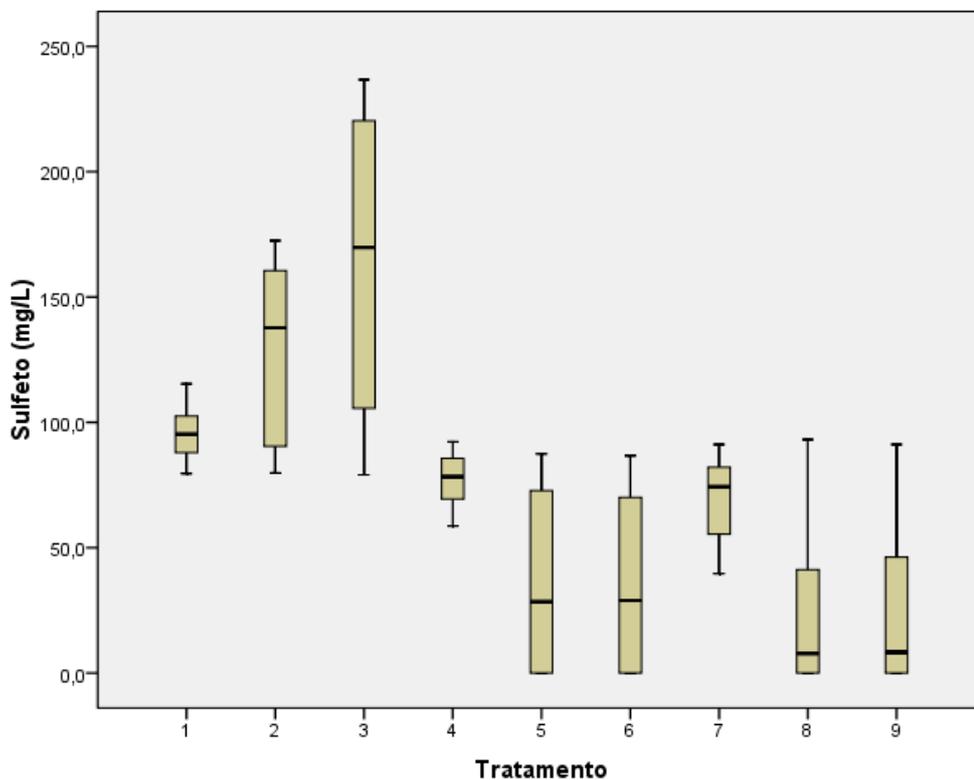


Figura 5.19: Boxplot para o sulfeto mostrando a mediana, quartis 25% e 75% e observações máxima e mínima dos dados nos nove tratamentos.

A utilização do teste de comparação de médias ANOVA possui o pressuposto de normalidade, essa verificação foi realizada pelo teste não paramétrico de Kolmogorov-Smirnov (TABELA 5.6), que é um teste robusto para dados aproximadamente normais.

Tabela 5.6: Resultado do teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov.

Tratamento	Kolmogorov-Smirnov Z	p-value
1	0,4343	0,9917
2	0,8080	0,5312
3	0,6735	0,7547
4	0,7167	0,6833
5	0,7925	0,5564
6	0,8025	0,5400
7	0,7827	0,5725
8	1,1898	0,1179
9	1,2061	0,1090

Segundo o teste de normalidade aplicado, todas as variáveis são normalmente distribuídas ($p > 0,5$).

A utilização do teste ANOVA, além do pressuposto de normalidade, determina que os grupos (tratamentos), devem possuir variâncias equivalentes. Para verificar este pressuposto foi utilizado o teste não-paramétrico de Levene (TABELA 5.7).

Tabela 5.7: Teste de Levene para igualdade de variâncias.

Teste de Levene	gl1	gl2	p-value
11,13	8	153	0,000

A Hipótese nula do teste é que os grupos possuem variâncias equivalentes, porém o teste rejeita a hipótese nula ($p < 0,5$). Dessa forma, o teste demonstrou que os grupos não apresentaram variâncias equivalentes. Para corrigir o problema em questão foram utilizados os testes de comparação de médias Welch e Brown-Forsythe (TABELA 5.8). Esses testes são robustos a não equivalência das variâncias e corroboraram com os resultados da ANOVA (TABELA 5.9).

Tabela 5.8: Resultados dos testes de Welch e Brown-Forsythe de igualdade de médias.

Teste	Estatística	gl1	gl2	p-value
Welch	33,959	8	62,586	0,0000
Brown-Forsythe	42,526	8	90,028	0,0000

Tabela 5.9: Resultados da ANOVA para o parâmetro sulfeto.

ANOVA	Soma de Quadrados	gl	Média dos Quadrados	F	p-value
Tratamentos	344.869,78	8	43.108,72	42,53	0,0000
Erro	155.098,11	153	1.013,71		
Total	499.967,89	161			

Os testes que foram apresentados rejeitaram a hipótese de igualdade de médias ($p < 0,5$), logo existe pelo menos um tratamento que difere dos demais. Para identificar estes grupos foi utilizado o teste de comparação múltipla pareada de médias de Tamhane (TABELA 5.10), que resultou em uma comparação clara entre as médias das amostras.

Tabela 5.10: Resultados do teste de Tamhane para comparação entre as médias.

Tratamento	N	1	2	3	4
8	18	***			
9	18	***			
5	18	***			
6	18	***			
7	18		***		
4	18		***		
1	18			***	
2	18				***
3	18				***

* 1- AP (água produzida)

2- AP + lodo

3- AP + lodo + acetato

4- AP + lodo + nitrato (300 mg/L)

5- AP + lodo + nitrato (500 mg/L)

6- AP + lodo + nitrato (1000 mg/L)

7- AP + lodo + acetato + nitrato (300 mg/L)

8- AP + lodo + acetato + nitrato (500 mg/L)

9- AP + lodo + acetato + nitrato (1000 mg/L).

O Teste de Tamhane classificou os tratamentos em ordem crescente de médias de sulfeto. Os tratamentos 8, 9 (com lodo, acetato e nitrato a 500 mg/L e 1000 mg/L, respectivamente), 5 e 6 (com lodo e nitrato a 500 mg/L e 1000 mg/L, respectivamente) apresentaram médias equivalentes de concentração de sulfeto,

este grupo corresponde às menores concentrações entre todos os tratamentos. Em seguida apareceram os tratamentos com a concentração inferior de nitrato (300 mg/L), 7 (com acetato) e 4 (sem acetato). O tratamento 1 (controle com água produzida) apareceu isolado na terceira subdivisão e os tratamentos 2 (água produzida + lodo) e 3 (água produzida + lodo + acetato) correspondem as maiores concentrações de sulfeto.

O gráfico a seguir é denominado “Erro Bar”, neste gráfico são plotadas as médias de sulfeto de cada tratamento e seus respectivos intervalos de confiança (FIGURA 5.20). A maior utilidade deste gráfico é a visualização da comparação entre as médias pelo teste ANOVA, ajudando a compreender os resultados alcançados pelo teste.

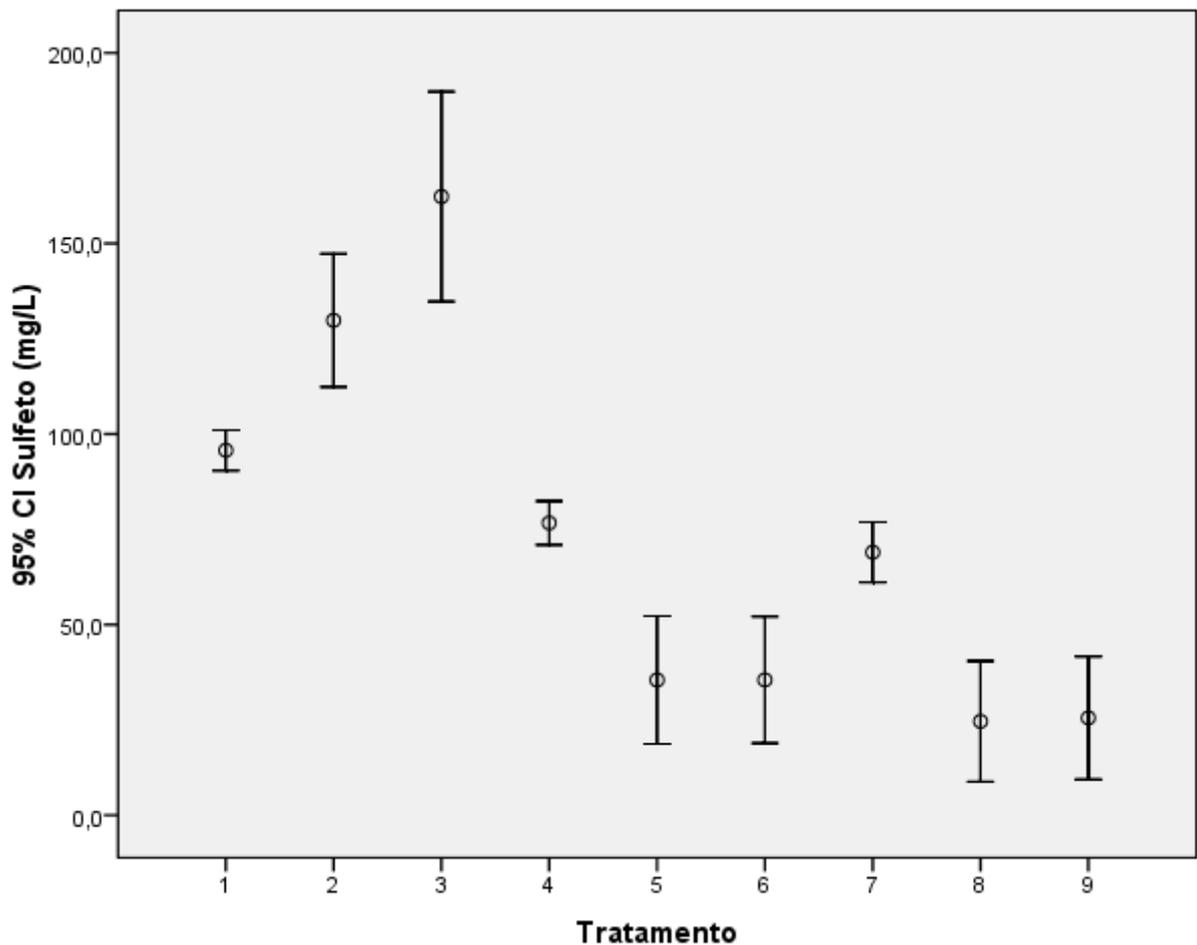


Figura 5.20: Erro Bar mostrando as médias de sulfeto de cada tratamento com intervalo de confiança de $\pm 95\%$.

A seguir será apresentada a estatística descritiva do parâmetro sulfato como base de comparação com consumo e geração de sulfeto (TABELA 5.11).

Tabela 5.11: Estatística descritiva do parâmetro sulfato em todos os tratamentos.

Tratamento	N	Média	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	1o Quartil	Mediana	3o Quartil
1	18	396,22	47,36	325,64	476,25	357,66	393,26	434,24
2	18	319,98	95,97	203,58	487,62	244,52	281,54	425,30
3	18	266,60	107,24	124,52	478,21	189,53	232,25	369,82
4	18	507,21	76,27	402,58	625,48	433,55	487,03	575,97
5	18	567,18	83,68	411,02	658,49	484,43	608,65	636,78
6	18	566,64	81,41	397,48	658,14	494,28	605,22	636,31
7	18	490,51	49,44	421,58	587,19	456,76	473,09	537,66
8	18	593,82	75,31	412,35	678,49	573,13	617,17	643,88
9	18	589,29	74,94	425,86	659,82	555,55	610,58	647,51

* 1- AP (água produzida); 2- AP + lodo; 3- AP + lodo + acetato; 4- AP + lodo + nitrato (300 mg/L); 5- AP + lodo + nitrato (500 mg/L); 6- AP + lodo + nitrato (1000 mg/L); 7- AP + lodo + acetato + nitrato (300 mg/L); 8- AP + lodo + acetato + nitrato (500 mg/L); 9- AP + lodo + acetato + nitrato (1000 mg/L).

Observando a estatística descritiva, verifica-se que o tratamento 8, com água produzida, lodo, acetato e nitrato na concentração intermediária (500 mg/L), obteve a maior média de concentração de sulfato; enquanto o tratamento 3, com água produzida, lodo e acetato obteve a menor média. Este padrão é exatamente o oposto do encontrado para o sulfeto, em que a maior média foi obtida no tratamento 3 e a menor, no tratamento 8. Isso demonstra que em determinados tratamentos houve a redução do sulfato e a oxidação do sulfeto e em outros, o processo inverso.

Para entender melhor o comportamento de cada tratamento, segue abaixo o gráfico Box-Plot para o sulfato (FIGURA 5.21):

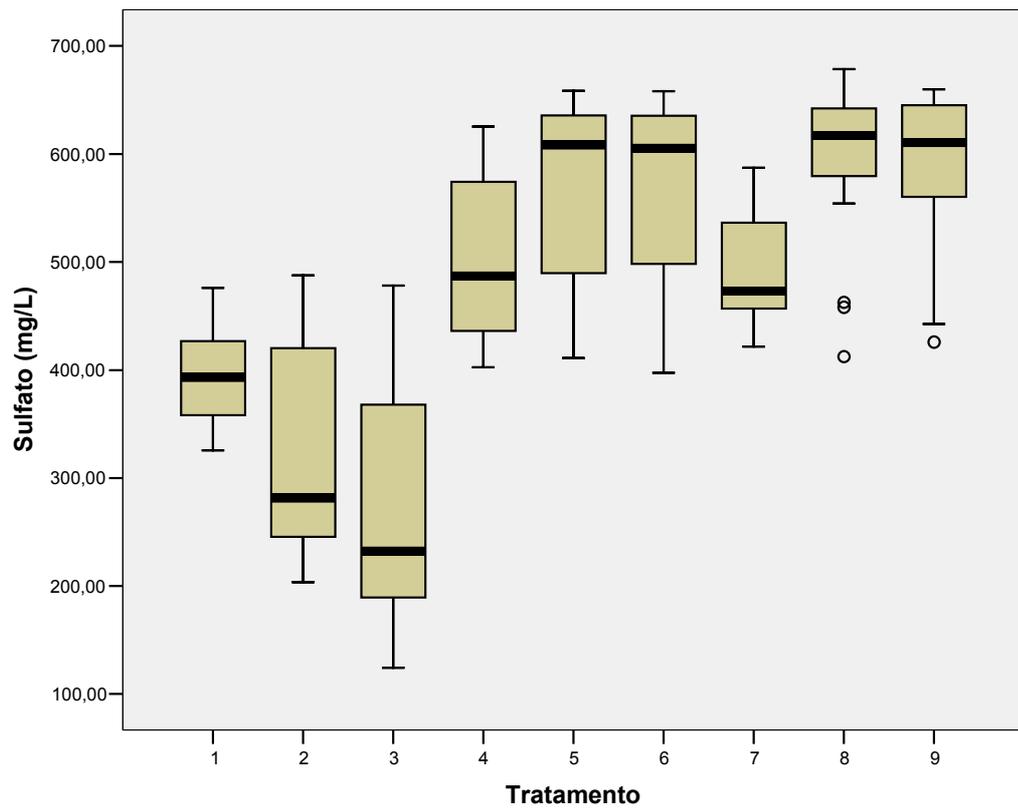


Figura 5.21: Boxplot para o sulfato mostrando a mediana, quartis 25% e 75% e observações máxima e mínima dos dados nos nove tratamentos.

Nesse gráfico, percebe-se claramente o comportamento do parâmetro sulfato inverso ao sulfeto.

6. CONCLUSÕES

6.1. A água produzida utilizada no presente estudo apresentou características de elevada salinidade, principalmente para os parâmetros de cloreto (41,18 mg/L) e sulfato (443 mg/L), o que poderia indicar uma possível origem marinha dessa amostra de água de produção. Não foram detectadas populações elevadas de microrganismos redutores de sulfato (MRS) nessa amostra, embora tenham sido detectados elevados teores de sulfeto (88 mg/L), possivelmente de origem biogênica.

6.2. No experimento de avaliação da bioatenuação da produção de sulfeto em água produzida, inoculada com lodo de esgoto, verificou-se que os níveis de 500 e 1000 mg de NO_3^-/L foram eficientes para cessar a geração de sulfeto a partir de 3 a 4 semanas de inoculação.

6.3. A adição de acetato reduziu em uma semana o tempo necessário para a eliminação total do sulfeto. Entretanto a análise dos dados comprovou que os valores obtidos para os tratamentos com 500 mg/L e 1000 mg/L, com e sem a adição de acetato, estão incluídos em um mesmo grupo de médias de sulfeto, o que os considera estatisticamente semelhantes.

6.4. Os tratamentos que podem ser considerados eficientes, são aqueles em que houve a adição de 500 mg/L e 1000 mg/L de nitrato. Entretanto, certamente será mais válida a aplicação de 500 mg/L, já que os efeitos são os mesmos, e os gastos são menores.

6.5. Verificou-se uma correlação entre o consumo de nitrato e a geração de sulfeto. Onde houve adição de nitrato, os níveis de sulfeto diminuíram, enquanto o sulfato aumentou. Pode-se inferir que este fato se deve à presença de microrganismos redutores de nitrato, que além de suprimirem a atividade dos microrganismos redutores de sulfato, e ainda podem oxidar o sulfeto inorgânico.

6.6. Considerando os níveis de nitrato para controlar a atividade dos microrganismos redutores de sulfato (MRS), podemos estimar um custo de tratamento de água produzida na ordem de US\$ 300,00 por dia para tratar um volume de 2000m³ de água.

7. RECOMENDAÇÕES

A partir dos resultados obtidos por meio das análises descritas no presente trabalho, foi possível elaborar algumas recomendações para desenvolvimento da tecnologia sugerida. Essas sugestões estão descritas a seguir.

- Pesquisar outras fontes de nitrato, como o nitrato de potássio (KNO_3) na forma de adubo, devido ao baixo custo apresentado.
- Desenvolver um sistema de tratamento de água produzida através da utilização de nitrato, com base nos resultados obtidos.
- Utilizar bactérias já aclimatadas às condições apresentadas pela água produzida, o que diminuiria o tempo para cessar a geração de sulfetos por microrganismos redutores de sulfato (MRS), sem a necessidade de adição de acetato.
- Determinar o número de bactérias redutoras de nitrato.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA. **Standar methods for examination of water and wastewater**. 19. ed. America Public Health Association, Washington, 1995.

ANGELL, P. *et al.* A multiple chemostat system for consortia studies on microbially influenced corrosion. **Journal of Microbiological Methods** 30:173-178, 1997.

BARTON, L. L., **Sulphate-reducing bacteria**. Biotechnology Handbooks, v. 8, New York, Plenum Express, 1995.

BARTON, L. L.; HAMILTON, W. A. **Sulphate-reducing Bacteria. Environmental and Engineered Systems**. Cambridge University Press, 2007.

BARTON, L. L.; TOMEI, F. A. Characteristics and activities of sulfate-reducing bacteria. In: **Sulphate-reducing bacteria**. Biotechnology Handbooks, v. 8, New York, Plenum Express, 1995.

BEIJERINCK, W. M. *Spirillum desulfuricans* als Ursache von Sulfatreduktion. **Centralbl. Bakt.** II Abt. 1:1-9, 49-59, 104-14, 1895.

BEECH, I. B. Sulfate-reducing bacteria in biofilms on metallic materials and corrosion. **Microbiology Today**. v. 30, 2003.

BEEDER, J. *et al.* Penetration of Sulfate Reducers through a Porous North Sea Oil Reservoir. **Applied and Environmental Microbiology**. v. 62, n. 9, p. 3551-3553, 1996.

CASTRO H. F. *et al.* Phylogeny of sulfate-reducing bacteria. **FEMS Microbiology Ecology**. v. 31, p. 1-9, 2000.

CORD-RUWISCH, R.; KLEINITZ, W.; WIDDEL, F. Sulfate-reducing bacteria and their activities in oil production. **J Petrol Technol** 1: 97- 106, 1987.

CUSTÓDIO, E.; LLAMAS, M. R. “**Hidrologia subterrânea**”. 2ed. Barcelona: Ed. Omega, 2.v., 1983.

DAVIDOVA, I. *et al.* The influence of nitrate on microbial processes in oil industry production waters. **J Ind Microbiol Biotechnol** 27: 80– 86, 2001.

DILLING, W.; CYPIONKA, H. Aerobic respiration in sulfate-reducing bacteria. **FEMS Microbiology Letters**. v. 71, p. 123-128, 1990.

ECKFORD, R. E.; FEDORAK, P. M. Chemical and microbiological changes in laboratory incubations of nitrate amendment “sour” produced waters from three western Canadian oil fields. **J Ind Microbiol Biotechnol** 29: 243-254, 2002a.

ECKFORD, R. E.; FEDORAK, P. M. Planktonic nitrate-reducing bacteria and sulfate-reducing bacteria in some western Canadian oil field waters. **J Ind Microbiol Biotechnol** 29: 83-92, 2002b.

EDEN, B. *et al.* Oilfield Reservoir Souring. **Health and Safety Executive - Offshore Technology Report**. HSE BOOKS, 1993.

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

FEITOSA, F. A. C.; FILHO, J. M. “**Hidrogeologia: Conceitos e Aplicações**”, LABHID – UFPE, Fortaleza – CE: CPRM, 2000.

FLANIGAN, D. A. *et al.* Use of low-shear pumps in conjunction with hydrocyclones for improved performance in the cleanup of low-pressure produced water. **Society of Petroleum engineers (SPE)** 19743, p. 413-422, 1989.

GARBOSSA, L. H. P. **Desenvolvimento e avaliação de sistemas de leito fixo-reator misto radial seguido de reator anóxico horizontal- para remoção de matéria e de nitrogênio de esgoto sanitário.** Dissertação de Mestrado, EESC/USP, São Carlos, 2003.

HAMILTON, W. A. Sulphate-reducing bacteria and anaerobic corrosion. **Ann. Rev. Microbiol.** v. 39, p. 195-217, 1985.

HAMILTON, W. A. Bioenergetics of sulphate-reducing bacteria in relation to their environmental impact. **Biodegradation.** v. 9, p. 201-212, 1998.

HANSEN, B. R.; DAVIES, S. R. H. Review of potential technologies for the removal of dissolved components from produced water. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, London, v. 72, p. 176-188. 1994.

HER, J.; HUANG, J. Influence of carbon source and C/N ratio on nitrate/nitrite denitrification carbon breakthrough. **Bioresource technology**, 1995.

HOLMER, M.; STORKHOLM, P. Sulphate reduction and sulphur cycling in lake sediments: a review. **Freshwater Biology.** V. 46, p. 431-451, 2001

HOLT, J.G. et al. **Bergey's manual of determinative bacteriology.** 9. ed., editor John G. Holt – in – Chief, Williams & Wilkins Baltimore, London, 1994.

JAN-ROBLERO, J. *et al.* Phylogenetic characterization of a corrosive consortium isolated from a sour gas pipeline. **Appl Microbiol Biotechnol.** v. 64: 862-867, 2004.

JANNEMAN, G. E.; GEVERTZ, D. **Sulfide-oxidizing bacteria.** US Patent 5686293. US Patent and Trademark Office, Washington, DC, 1997.

JENNEMAN, G. E.; GEVERTZ, D. Identification, characterization and application of sulfide oxidizing bacteria in oil fields. **Microbial Ecology of Oil Fields**, 1999.

KLEIMKEMPER, J. *et al.* Activity and diversity of sulfate-reducing bacteria in a petroleum hydrocarbon-contaminated aquifer. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 68, p. 1516-1523, 2002.

LENS, P. *et al.* Effect of sulfate concentration and scraping on aerobic fixed biofilm reactors. **Water Research**, v. 29, n. 3, p. 857-870, 1995.

LIMA, W. B. **Avaliação de metodologia para enumeração de bactérias redutoras de sulfato (BRS) em amostras ambientais utilizando microplacas de 96 poços.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, 2006.

LONDRY, K. L.; SULFITA, J. M. Use of nitrate to control sulfide generation by sulfate-reducing bacteria associated with oily waste. **J Ind Microbiol Biotechnol** 22: 582–589, 1999.

MAGOT, M.; OLLIVIER, B.; PATEL, B. K. C. Microbiology of petroleum reservoirs. **Antonie van Leeuwenhoek**, 77: 103–116, 2000.

MAXWELL, S. *et al.*, The simulation of nitrate-reducing bacteria (NRB) in oil-field systems to control sulphate-reducing bacteria (SRB), microbiologically influenced corrosion (MIC) and reservoir souring - An introduction review. **Energy Institute**, London, 2003

MORI, K. *et al.* A novel lineage of sulfate-reducing microorganisms: Thermodesulfobiaceae fam. nov., Thermodesulfobium narugense, gen. nov., sp. nov., a new thermophilic isolate from a hot spring. **Springer-Verlag**, v. 7, p. 283–290, 2003.

NEMATI, M. *et al.* Control of biogenic H₂S production with nitrite and molybdate. **J Ind Microbiol Biotechnol** 26: 350–355, 2001.

OLIVEIRA, R. C. G.; OLIVEIRA, M. C. K. Remoção de contaminantes tóxicos dos efluentes líquidos oriundos da atividade de produção de petróleo no mar. **Bol. téc. PETROBRAS**, Rio de Janeiro, 43 (2): 129-136, 2000.

PARENTE, P. F. **Avaliação das condições de biodegradação do petróleo a partir da caracterização de parâmetros físico-químicos das águas e óleos da formação Açu na Bacia Potiguar**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

PATRICIO, F. M. R. **Modelagem analítica para reinjeção de água produzida com efeitos na incrustação de sulfato de bário**. Monografia de graduação. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, 2006.

PENNA, M. O. *et al.* Sistema dinâmico para avaliação de técnicas de monitoração e controle da CIM. **Bol. téc. PETROBRAS**. v. 45, n. 1, p. 26-33, Rio de Janeiro, 2002.

POSTGATE, J. R, **The sulphate-reducing bacteria**. 2^a ed. Cambridge, London. New York – Melbourne, Cambridge University Press, 1984;

RABALAIS, N. N.; MCKEE, B. A.; REED, D. J. **Fate and Effects of Nearshore Discharges of OCS Produced Waters**. U.S.Department of the Interior Minerals Management Service New Orleans Gulf of Mexico OCS Regional Office, New Orleans, 1991.

RABUS, R. *et al.* **Dissimilatory Sulfate- and Sulfur-Reducing Prokaryotes**. in M. Dworkin *et al.*, eds., *The Prokaryotes: An Evolving Electronic Resource for the Microbiological Community*, 3rd edition, Release 3.3, August 9, 2000, Springer-Verlag, New York, Disponível em <<http://141.150.157.117:8080/prokPUB/chaprender/jsp/showchap.jsp?chapnum=274>

RITTENHOUSE, G. *et al.* Minor elements in oilfield waters. **Chem. Geol.** 4:189-209, 1969.

ROSNES, J. T. Spore-Forming Thermophilic Sulfate-Reducing Bacteria Isolated from North Sea Oil Field Waters. **Applied and Environmental Microbiology**. v. 57, n.8, p. 2302-2307, 1991.

RUSESKA, I. *et al.* Biocide testing against corrosion - causing oilfield bacteria helps control plugging. **Oil Gas J** 80(10): 253– 264, 1982.

SCHLUTER, H. E. P. **Caracterização e amostragem da água produzida do campo de Fazenda Belém, Bacia Potiguar, em níveis de potabilidade**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

SILVA, A. J.; VARESCHE, M. B.; FORESTI, E.; ZAIAT, M. Sulphate removal from industrial wastewater using a packed-bed anaerobic reactor. **Process Biochemistry** 37(9), p. 927-935, 2002.

SILVA, S. R.; TONHOLO, J.; ZANTA, C. L. **Aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de água produzida de petróleo**. In: Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás, 3., 2005, Salvador.

SOUZA, R. E. A. **Corrosão de liga memória de forma de Cu-Al-Ni em fluido produzido de campo terrestre de petróleo**. Dissertação de mestrado. Universidade Tiradentes, Aracaju, Sergipe, 2007.

SPEECE, R. E. **Anaerobic biotechnology**. 1. ed. Nashville, Archae Press, 394 p, 1996.

STEPHENSON, M. T. **Components of Produced Water: A Compilation of Results from Several Industry Studies**. SPE 23313, First Intl. Conf. Health, Safety and Envir. Hague, Netherlands, 1991.

STROMGREN, T. *et al.* Acute Toxic Effects of Produced Water in Relation to Chemical Composition and Dispersion. **Marine Environmental Research** 40:147-169, 1995.

SUBTIL, E. L. **Avaliação da redução de sulfato e produção de sulfeto dissolvido em reator anaeróbio de manta de lodo (UASB) tratando esgoto sanitário em escala real.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, 2007.

SURAMPALLI, R. Y. *et al.* Nitrification, denitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors. **Bioresource technology**, 1997.

THOMAS, J. E. **Fundamentos da engenharia do petróleo.** Rio de Janeiro: Interciência, PETROBRAS , 271 p., 2004.

VIDELA, H. A. **Biocorrosão, biofouling e biodeterioração de materiais.** São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 2003.

VIEIRA, D. S. **Avaliação da biodegradação anaeróbia no tratamento de água de produção.** Dissertação de Mestrado, EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, 2003, 156 p.

WAGNER, M. *et al.* Phylogeny of Dissimilatory Sulfite Reductases Supports an Early Origin of Sulfate Respiration. **Journal of Bacteriology** 180:975-2982, 1998.

XAVIER, J. B. *et al.* Monitorização e modelação da estrutura de biofilmes: Biomatemática - Modelação da estrutura de Biofilmes. **Boletim de Biotecnologia**, 2003.

ZITHA, P. L. J. Well Treatment and Water Shutoff by polymers gels. **Delft University Press**, Netherlands, 1999.

9. ANEXO

RESOLUÇÃO Nº. 393, DE 08 DE AGOSTO DE 2007

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE
CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA

Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências.

O **CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA**, no uso das competências que lhe são conferidas pelos arts. 6º, inciso II e 8º, inciso VII, da Lei nº. 6.938, de 31 de agosto de 1981, regulamentada pelo Decreto nº. 99.274, de 6 de junho de 1990 e suas alterações, tendo em vista o disposto em seu Regimento Interno, e o que consta do Processo nº. 02000.000344/2004-86, e

Considerando a Lei nº. 9.966, de 28 de abril de 2000, que dispõe sobre a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional;

Considerando que o art. 17, § 1º da Lei 9.966, de 2000, estabelece que no descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas aplica-se a regulamentação ambiental específica;

Considerando a Resolução CONAMA nº. 357, de 17 de março de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de descarte de efluentes, e dá outras providências;

Considerando que o art. 43, § 4º da Resolução CONAMA nº. 357, de 17 de março de 2005, estabelece que o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural será objeto de Resolução específica;

Considerando que o meio marinho e seus organismos vivos são de importância vital para a humanidade, sendo do interesse de todos assegurar a manutenção da qualidade e da quantidade de seus recursos;

Considerando que a capacidade de suporte do mar não é ilimitada;

Considerando que a saúde e o bem-estar humano, bem como o equilíbrio ecológico aquático, não devem ser afetados pela deterioração da qualidade das águas;

Considerando que o controle da poluição está diretamente relacionado com a proteção da saúde e do meio ambiente ecologicamente equilibrado, levando em conta os usos prioritários e classes de qualidade ambiental exigidos para um determinado corpo de água;

Considerando que o petróleo e o gás natural são responsáveis por parcela significativa da matriz energética brasileira e que deverão permanecer com demanda crescente nos próximos anos;

Considerando que cerca de 80% do petróleo nacional são produzidos através de plataformas marítimas localizadas ao longo da costa brasileira; e

Considerando as particularidades e limitações técnicas e tecnológicas de que se revestem a produção de petróleo e gás natural em plataformas e o tratamento de seus efluentes, resolve:

Art. 1º Esta Resolução dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, estabelece padrão de descarte de óleos e graxas, define parâmetros de monitoramento, e dá outras providências.

Art. 2º Para efeito desta Resolução são adotadas as seguintes definições:

I - **ÁGUA DE PROCESSO OU DE PRODUÇÃO OU ÁGUA PRODUZIDA:** é a água normalmente produzida junto com o petróleo, doravante denominada “água produzida”;

II - **ÁREA ECOLOGICAMENTE SENSÍVEL:** regiões das águas marítimas ou interiores, definidas por ato do Poder Público, onde a prevenção, o controle da poluição e a manutenção do equilíbrio ecológico exigem medidas especiais para a proteção e a preservação do meio ambiente;

III - **CONDIÇÕES DE DESCARTE:** condições e padrões de lançamento da água produzida no mar;

IV - **DESCARTE CONTÍNUO:** lançamento no mar da água produzida durante um processo ou uma atividade desenvolvida, de maneira permanente ou intermitente;

V - **ENSAIOS ECOTOXICOLÓGICOS:** ensaios realizados para determinar o efeito deletério de agentes físicos ou químicos sobre diversos organismos aquáticos;

VI - **MONITORAMENTO:** medição ou verificação periódica de parâmetros de qualidade da água produzida, visando o acompanhamento da qualidade da água no corpo receptor;

VII - **PADRÃO DE EMISSÃO:** valor limite adotado como requisito normativo de um parâmetro de qualidade da água produzida descartada nas plataformas;

VIII - **PLATAFORMA:** instalação ou estrutura, fixa ou móvel, localizada em águas sob jurisdição nacional, destinada à atividade direta ou indiretamente relacionada com a pesquisa e a lavra de recursos minerais oriundos do leito das águas interiores ou de sua subsuperfície, ou do mar, da plataforma continental ou de seu subsolo; e

IX - **ZONA DE MISTURA:** região do corpo receptor onde ocorre a diluição inicial do efluente.

Art. 3º As águas salinas, na área em que se localizam as plataformas, enquanto não houver enquadramento específico, serão consideradas Águas Salinas

de Classe 1, conforme definição constante da Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005.

Art. 4º A água produzida somente poderá ser lançada, direta ou indiretamente, no mar desde que obedeça às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e não acarrete ao mar, no entorno do ponto de lançamento, características diversas da classe de enquadramento para a área definida, com exceção da zona de mistura.

Parágrafo único. Para efeito desta resolução, a zona de mistura está limitada a um raio de 500 m do ponto de descarte.

Art. 5º O descarte de água produzida deverá obedecer à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L.

§ 1º A indústria petrolífera deverá apresentar ao Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, no prazo de um ano, proposta de metas de redução do teor de óleos e graxas no descarte de água produzida.

§ 2º Caso a média mensal prevista no *caput* deste artigo seja excedida, o órgão ambiental licenciador deverá ser comunicado imediatamente após a constatação, devendo ser apresentado um relatório identificando a não conformidade em até 30 dias.

§ 3º Sempre que for constatado que o valor máximo diário determinado no *caput* do artigo foi excedido, deverá haver comunicação imediata ao órgão ambiental.

Art. 6º A concentração de óleos e graxas a que se refere o art. 5º desta Resolução deverá ser determinada pelo método gravimétrico.

§ 1º O órgão ambiental poderá aceitar outras metodologias de análise, desde que apresentem correlação estatisticamente significativa com o método gravimétrico.

§ 2º A média mensal deverá ser determinada a partir de amostras diárias, compostas por quatro coletas em horários padronizados, podendo as análises ser realizadas posteriormente, respeitado o prazo de validade das amostras.

Art. 7º O órgão ambiental competente poderá autorizar o descarte de água produzida acima das condições e padrões estabelecidos nesta Resolução em condições de contingências operacionais temporárias, mediante aprovação de programa e cronograma elaborados pelo empreendedor para solução destas condições.

Art. 8º Para plataformas situadas a menos de doze milhas náuticas da costa, a possibilidade de descarte de água produzida e suas condições serão definidas pelo órgão ambiental competente, baseado em estudo de dispersão apresentado pelo empreendedor, sendo preferencialmente vazão zero.

Art. 9º É vedado o descarte de água produzida em um raio inferior a dez quilômetros de unidades de conservação e a cinco quilômetros de áreas ecologicamente sensíveis.

Art. 10. As empresas operadoras de plataformas realizarão monitoramento semestral da água produzida a ser descartada das plataformas, para fins de identificação da presença e concentração dos seguintes parâmetros:

I - compostos inorgânicos: arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, ferro, mercúrio, manganês, níquel, chumbo, vanádio, zinco;

II - radioisótopos: rádio-226 e rádio -228;

III - compostos orgânicos: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos-HPA, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos-BTEX, fenóis e avaliação de hidrocarbonetos totais de petróleo – HTP através de perfil cromatográfico;

IV - toxicidade crônica da água produzida determinada através de método ecotoxicológico padronizado com organismos marinhos; e

V - parâmetros complementares: carbono orgânico total-COT, pH, salinidade, temperatura e nitrogênio amoniacal total.

Parágrafo único. Por ocasião do monitoramento de que trata o *caput* deste artigo, deverá ser feito, concomitantemente, amostragem para determinação do teor de óleos e graxas.

Art. 11. Os métodos de coleta e de análise são os especificados em normas técnicas cientificamente reconhecidas.

Art. 12. As empresas operadoras de plataformas deverão apresentar ao órgão ambiental competente, até o dia 31 de março de cada ano, relatório referente ao ano civil anterior, dos monitoramentos realizados e metodologias adotadas em cumprimento aos arts. 5º e 10.

Parágrafo único. A critério do órgão ambiental competente, o relatório referido no *caput* poderá conter as informações de uma ou mais plataformas.

Art. 13. Os relatórios dos empreendedores, referenciados no art. 12, serão mantidos e divulgados pelo órgão federal licenciador na rede mundial de computadores - *Internet*.

Art. 14. Os padrões de lançamento dos compostos e radioisótopos mencionados no art. 10 serão objeto de resolução específica a ser encaminhada ao Plenário do CONAMA no prazo de um ano a contar da publicação desta Resolução.

Art. 15. O não cumprimento do disposto nesta Resolução sujeitará os infratores às sanções previstas pela legislação vigente.

Art. 16. Esta Resolução entrará em vigor na data de sua publicação.

MARINA SILVA
Presidente do Conselho