

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

JORGE ALBERTO SENOS LACERDA

**UTILIZAÇÃO DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (UV-C)
VISANDO A ATENUAÇÃO DA ECOTOXICIDADE EM
FLUIDOS DE TESTE HIDROSTÁTICO E HIBERNAÇÃO DE
DUTOS NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO E GÁS.**

**VITÓRIA
2010**

JORGE ALBERTO SENOS LACERDA

**UTILIZAÇÃO DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (UV-C)
VISANDO A ATENUAÇÃO DA ECOTOXICIDADE EM
FLUIDOS DE TESTE HIDROSTÁTICO E HIBERNAÇÃO DE
DUTOS NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO E GÁS.**

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, área de concentração em Saneamento Básico. Orientador: Prof^o Dr. Sérgio Túlio Alves Cassini.

**VITÓRIA
2010**

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

L131u Lacerda, Jorge Alberto Senos, 1981-
Utilização da radiação ultravioleta (UV-C) visando a
atenuação da ecotoxicidade em fluidos de teste hidrostático e
hibernação de dutos na indústria de petróleo e gás / Jorge Alberto
Senos Lacerda. – 2010.
139 f. : il.

Orientador: Sérgio Túlio Alves Cassini.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) –
Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Fluidos. 2. Impacto ambiental. 3. Radiação ultravioleta. 4.
Corrosão e anticorrosivos. 5. Ecotoxicidade. I. Cassini, Sérgio
Túlio Alves. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro
Tecnológico. III. Título.

CDU: 628

JORGE ALBERTO SENOS LACERDA

**UTILIZAÇÃO DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (UV-C)
VISANDO A ATENUAÇÃO DA ECOTOXICIDADE EM
FLUIDOS DE TESTE HIDROSTÁTICO E HIBERNAÇÃO DE
DUTOS NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO E GÁS.**

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

Aprovada em ___ de _____ de ____.

COMISSÃO EXAMINADORA

Profº. Dr. Sérgio Túlio Alves Cassini
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador

Profº. Dr. Daniel Rigo
Universidade Federal do Espírito Santo
Examinador Interno

Profº. Dr. Paulo Negrais Carneiro Seabra
Petróleo Brasileiro S.A.
Examinador Externo

Ao meu pai, à minha mãe, minha irmã
e meu irmão.

Agradecimentos

A meus pais Jorge e Regina, por tudo. Quaisquer palavras que use para tentar expressar a minha gratidão e afeto seriam muitíssimo pouco.

À minha irmã Laura, e meu irmão Daniel pela confiança, paciência e força.

Ao professor Sérgio Túlio pela oportunidade, paciência, orientação e apoio.

À Vanessa Vólaro, sem a qual este trabalho jamais teria sido realizado, por sua tenacidade, confiança, auxílio, companheirismo e amizade.

À Ana Carla Cruz e Danielle Altomari pela amizade, doçura e confiança.

Ao Laboratório Interdepartamental de Biocorrosão da PUC-Rio, especialmente a Walter Cravo Jr. e Saulo Monteiro, pela parceria e ajuda na realização de análises e por compartilhar sua experiência.

A Juliana Rangel do Nascimento e João Luis Batista da Silva pelo apoio no planejamento e realização deste estudo.

Aos amigos Pasquale Fernando Fúlvio e Vinicius de Oliveira Balthar pela inspiração, incentivo e amizade sincera. Nunca os esquecerei.

Ao professor Luis Carlos Machado pela primeira oportunidade de conhecer o mundo da pesquisa científica. Assim como aos amigos, Antonio Augusto Lopes Marins e Emanuel José Bassani Muri por compartilhar o começo de tudo.

Ao professor Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro pela ajuda no retorno ao Mestrado.

Aos amigos Bruno Lacava, Felipe Cardoso, Sueli Akemi, Fabrício Soares, Amanda Ohara, Wilson Grava, Andrea Julião, Cristiane Salgado, Íris Júnior, Rodrigo Skinner, Fernando Protti e tantos outros que tornaram a jornada mais leve e divertida.

À Gerência de Biotecnologia e Tratamentos Ambientais do CENPES, especialmente Gina Vazquez Sebastian que me ofereceu a oportunidade de concluir o mestrado e me apoiou todo esse tempo.

À PETROBRAS pela oportunidade de realizar um estudo desta magnitude e pelo apoio institucional e financeiro.

A todos do PPGEA que contribuíram com meu crescimento profissional.

E a tantos outros que minha memória me impede de listar, mas que foram, e ainda são igualmente importantes.

“Anelar que as gerações futuras sejam
mais felizes que a nossa é o prêmio
mais grandioso a que se possa aspirar.

Não haverá valor comparável ao
cumprimento desta grande missão que
consiste em deixar para a humanidade
futura um mundo melhor.”

Carlos Bernardo Gonzáles Pecotche

RESUMO

O escoamento da produção de óleo e gás por dutos terrestres (*on-shore*) e submarinos (*off-shore*) é um meio econômico, eficiente e seguro de transporte destes insumos entre a unidade de produção (*upstream*) e os terminais e refinarias (*downstream*). Após a montagem e o lançamento dos dutos, estes precisam ser preenchidos com fluidos para evitar o colapso da linha sob pressão e avaliar o grau de estanqueidade da mesma. Estes fluidos são normalmente água do mar ou água industrial, aditivada com produtos químicos para prevenir e inibir o processo de corrosão pelo oxigênio ou induzido por microrganismos, durante o período de retenção que pode durar vários meses (período de hibernação). Previamente à entrada em operação, o fluido contido na linha é geralmente liberado no ambiente marinho, razão pela qual o IBAMA demanda estudos de avaliação ecotoxicológica e modelagem da pluma de dispersão para se fazer uma estimativa dos riscos potenciais do fluido sobre a comunidade biológica. A persistência da ecotoxicidade do fluido aliada à extensão da pluma com indícios de ecotoxicidade crônica no corpo receptor são fatores críticos que podem inviabilizar o descarte *in situ* do efluente. Para reduzir a ecotoxicidade dos fluidos usados em testes hidrostáticos, o uso de menores concentrações de biocida foi tentado com a aplicação da radiação ultravioleta (UV) como técnica de pré-tratamento da água do mar. As composições foram testadas em diferentes condições de temperatura, uso ou não de UV e a presença ou não do agente seqüestrante de oxigênio. O fluido foi avaliado sob parâmetros microbiológicos e de toxicidade a organismos marinhos. Verificou-se que a redução de cerca de 50% na concentração do biocida THPS não prejudica o controle microbiológico quando a água é previamente tratada com radiação UV. Esta melhoria não somente representa uma redução de custos como também uma redução substancial do impacto ambiental quando da liberação dos fluidos no meio ambiente.

Palavras Chave: Fluidos de teste hidrostático. Corrosão. Corrosão microbiológica. Impactos ambientais marinhos. Ecotoxicidade. Ultravioleta.

ABSTRACT

The flow of oil and gas production through terrestrial (on-shore) and submarine (off-shore) pipelines is an economic, efficient and secure way to transport these goods from production facilities (upstream) to terminals and refineries (downstream). After the pipelines assembling and positioning, they are filled with fluids to prevent collapse due to external pressure and must be submitted to a hydrostatic test to investigate the occurrence of leakages. These fluids usually are sea water or industrial water added with chemicals to prevent and inhibit oxygen promoted or microbiologically induced corrosion processes, during the retention time, which can last for several months (hibernation period). Previously to the pipelines start up, the hydrostatic test fluid is generally discharged at sea, and the Brazilian Environmental Agency (IBAMA) demands ecotoxicity evaluation studies and dispersion modeling to estimate the potential environmental impact of the fluid over the biota. The fluid's ecotoxicity persistency allied to the extension of the dispersion, with chronic ecotoxicity indicatives in the ocean, are critical factors that might make its discharge *in situ* unfeasible. Aiming to reduce the hydrostatic fluids' ecotoxicity, the use of lesser biocides concentrations was attempted with the application of ultraviolet radiation (UV) as a seawater pre-treatment technique. The formulations were tested in different temperature conditions, UV applying or not as well as the adding of oxygen scavenger or not. Microbiological and ecotoxicity parameters were evaluated. It was observed that a 50% reduction in the biocide concentration does not reduce the microbiological control efficiency when the seawater is previously UV treated. That improvement not only represents a cost reduction but also represents a substantial reduction in the environmental impact caused by the fluids' discharge.

Keywords: Hydrostatic test fluids. Corrosion. Microbiological induced corrosion. Environmental impacts at sea. Ecotoxicity. Ultraviolet radiation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas de uma operação de instalação de dutos.	23
Figura 2 - Efeito da radiação UV sobre a cadeia de DNA da bactéria, dimerizando a timina e fazendo com que os filamentos do DNA não tenham mais a capacidade de encaixe.....	35
Figura 3 – Dimerização fotoquímica de duas bases timina.	36
Figura 4 – Fluxograma do procedimento de diluição para contagem de BRS.....	60
Figura 5 – Interligação do equipamento UV ao loop de 14”, e posicionamento dos pontos de monitoramento da corrosão e de amostragem de fluido.....	79

LISTA DE FOTOGRAFIAS

Fotografias 1, 2, 3 e 4 – Coleta e armazenamento de água do mar natural.	54
Fotografias 5 e 6 – Tratamento da água do mar com UV.	55
Fotografias 7 e 8 – Preparação dos fluidos e colocação de cupons.	55
Fotografias 9 e 10 – Loops metálicos.....	69
Fotografias 11 e 12 – Loops e cupons sob radiação UV.....	70
Fotografia 13 – Tratamento da água com radiação UV.....	70
Fotografias 14 e 15 – Preparação e análise dos fluidos.....	71
Fotografias 16 e 17 – Montagem e preenchimento dos loops metálicos.....	72
Fotografias 18 e 19 – Loops preenchidos com água tratada com UV e sem tratamento respectivamente.....	72
Fotografia 20 – Duto de 14” instalado no CTDUT.	75
Fotografias 21, 22 e 23 – Cobertura e sistema de gotejamento de água para refrigeração do duto.	76
Fotografias 24 e 25 – Equipamento de tratamento UV de grandes vazões equipado em skid para operação embarcado.	78
Fotografia 26 – corpo de prova antes da hibernação, com aumento de 50x (a) e 50x em detalhe (b), no microscópio Alicona.	101
Fotografia 27 – corpo de prova 1 (com UV e com QAT), com aumento de 50x (a) e 50x em detalhe (b), no microscópio Alicona.....	128
Fotografia 28 – corpo de prova 2 (com UV e com QAT), com aumento de 50x (a) e 50x em detalhe (b), no microscópio Alicona.....	128
Fotografia 29 – corpo de prova 1 (com UV e sem QAT), com aumento de 50x (a) e 50x em detalhe (b), no microscópio Alicona.....	131
Fotografia 30 – corpo de prova 2 (com UV e sem QAT), com aumento de 50x (a) e 50x em detalhe (b), no microscópio Alicona.....	131

Fotografia 31 – corpo de prova 1 (sem UV e com QAT), com aumento de 50x (a) e 50x em detalhe (b), no microscópio Alicona.....	134
Fotografia 32 – corpo de prova 2 (sem UV e com QAT), com aumento de 50x (a) e 50x em detalhe (b), no microscópio Alicona.....	134
Fotografia 33 – corpo de prova 1 (sem UV e sem QAT), com aumento de 50x (a) e 50x em detalhe (b), no microscópio Alicona.....	137
Fotografia 34 – corpo de prova 2 (sem UV e sem QAT), com aumento de 50x (a) e 50x em detalhe (b), no microscópio Alicona.....	137

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Resultados microbiológicos para formulação com 5 ppm THPS, 5°C, uso de seqüestrante de oxigênio após hibernação.	87
Gráfico 2 – Resultados microbiológicos para formulação com 25 ppm THPS, 5°C, uso de seqüestrante de oxigênio após hibernação.	88
Gráfico 3 – Resultados microbiológicos para formulação com 15 ppm THPS, 12,5 °C, uso de seqüestrante de oxigênio após hibernação.	89
Gráfico 4 – Resultados microbiológicos para formulação com 15 ppm THPS, 12,5 °C, sem uso de seqüestrante de oxigênio após hibernação.	89
Gráfico 5 – Resultados microbiológicos para formulação com 25 ppm THPS, 20 °C, uso de seqüestrante de oxigênio após hibernação.	90
Gráfico 6 – Resultados do perfil de profundidade do corpo de prova sem tratamento (branco).	101
Gráfico 7 – Comportamento das sondas de LPR.	113
Gráfico 8 – Resultados do perfil de profundidade do corpo de prova 1 (com UV e com QAT).	129
Gráfico 9 – Resultados do perfil de profundidade do corpo de prova 2 (com UV e com QAT).	130
Gráfico 10 – Resultados do perfil de profundidade do corpo de prova 1 (com UV e sem QAT).	132
Gráfico 11 – Resultados do perfil de profundidade do corpo de prova 2 (com UV e sem QAT).	133
Gráfico 12 – Resultados do perfil de profundidade do corpo de prova 1 (sem UV e com QAT).	135
Gráfico 13 – Resultados do perfil de profundidade do corpo de prova 2 (sem UV e com QAT).	136
Gráfico 14 – Resultados do perfil de profundidade do corpo de prova 1 (sem UV e sem QAT).	138

Gráfico 15 – Resultados do perfil de profundidade do corpo de prova 2 (sem UV e sem QAT).....	139
---	-----

LISTA DE SIGLAS

APHA	American Public Health Association
ASTM	American Society for Testing and Materials
AWWA	American Water Works Association
BANHT	Bactérias Anaeróbicas Heterotróficas Totais
BFHT	Bactérias Facultativas Heterotróficas Totais
BPF	Bactérias Precipitantes de Ferro
BRS	Bactérias Redutoras de Sulfato
CaCO ₃	Carbonato de Cálcio
CE ₅₀	Concentração de Efeito para 50% dos organismos
CENO	Concentração de Efeito Não Observado
CENPES	Centro de Pesquisas da PETROBRAS
CEO	Concentração de Efeito Observado
CETEM	Centro de Tecnologia Mineral
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CIM	Corrosão Influenciada por Microrganismos
CL ₅₀	Concentração Letal para 50% dos organismos
CTDUT	Centro de Tecnologia em Dutos
DNA	Ácido Desoxirribonucléico
DODIGEN 1611	Cloreto de Alquildimetilbenzilamônio - Produto comercial
E&P	Exploração e Produção
EVTE	Estudos de Viabilidade Técnica e Econômica
FD	Fator de Diluição
Fe _{total}	Teor de Ferro total
FLUORENE R2	Fluoresceína - Produto comercial

FONGRABAC THPS (75%)	Sulfato de Tetrakishidroximetilfosfônio - Produto comercial
FT	Fator de Toxicidade
FTHH	Fluidos de Teste Hidrostático e Hibernação
H ₂ S	Ácido Sulfídrico
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
ICP-MS	Espectrometria de Massa com ionização por Plasma Indutivamente Acoplado
ICSU	International Council of Scientific Unions
LPR	Sondas de Resistência de Polarização Linear
m-BRS	Bactérias Redutoras de Sulfato Mesofílicas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
N.D.	Não Determinado
N.R.	Análises Não Realizadas
NACE	National Association of Corrosion Engineers
NMP	Número Mais Provável
OD	Oxigênio Dissolvido
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S.A.
pH	Potencial Hidrogeniônico
ppm	Partes Por Milhão
P _{total}	Teor de Fósforo total
QAT	Sal Quaternário de Amônio (Cloreto de dimetilbenzilamônio)
RNA	Ácido Ribonucléico
S ²⁻	Íon Sulfeto
SEQUEST OS 40	Bissulfito de Sódio - Produto comercial
SPD	Sub-Produtos de Desinfecção

T ₀	Amostras tempo zero (sem hibernação)
T ₈	Amostras após 8 dias de hibernação
T ₃₀	Amostras após 30 dias de hibernação
T ₆₀	Amostras após 60 dias de hibernação
T ₉₀	Amostras após 90 dias de hibernação
T ₁₂₀	Amostras após 120 dias de hibernação
TEBIG	Terminal da Baía da Ilha Grande
THM	Trihalometanos
THPS	Sulfato de Tetrakis(hidroxi)metilfosfônio
TLM ₅₀	Tempo de Letalidade Médio para 50% dos organismos
TRANSPETRO	Petrobras Transporte S.A.
U.S. EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América
UFC	Unidades Formadoras de Colônias
UV	Ultravioleta
WEF	Water Environment Federation

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Doses de radiação UV para inativação de bactérias, vírus, algas protozoários, helmintos e leveduras.....	37
Tabela 2 – Indicação para utilização de ensaios de toxicidade.....	48
Tabela 3 – Escopo geral dos experimentos de caracterização dos FTTH.....	52
Tabela 4 – Condições de teste dos FTTH na etapa 1.....	53
Tabela 5 – Parâmetros de monitoramento da etapa 1.....	56
Tabela 6 – Composição da água do mar sintética.....	58
Tabela 7 – Exame Microbiológico – NMP por W. F. Harrigan.....	62
Tabela 8 – Critérios de desempenho controle microbiológico.....	63
Tabela 9 – Resumo das condições de teste de toxicidade aguda com <i>Mysidopsis juniae</i>	65
Tabela 10 – Resumo das condições de teste de toxicidade crônica com <i>Lytechinus variegatus</i>	67
Tabela 11 — Resumo das condições de teste de toxicidade aguda com a bactéria <i>Vibrio fischeri</i>	68
Tabela 12 – Configuração dos loops metálicos.....	73
Tabela 13 – Parâmetros de monitoração para a etapa de loop.....	73
Tabela 14 – Parâmetros de monitoração para a etapa piloto.....	77
Tabela 15 – Resultados físico-químicos das amostras T0 (caracterização FTTH)...	82
Tabela 16 – Resultados físico-químicos das amostras T120 (caracterização FTTH).....	83
Tabela 17 – Resultados microbiológicos para a água do mar natural (caracterização FTTH).....	84
Tabela 18 – Resultados microbiológicos das amostras T0 (caracterização FTTH) ..	85
Tabela 19 – Resultados microbiológicos das amostras T120 (caracterização FTTH).....	86

Tabela 20 – Resultados ecotoxicológicos das amostras T0 (caracterização FTTH).	93
Tabela 21 – Resultados ecotoxicológicos das amostras T120 (caracterização FTTH)	94
Tabela 22 – Resultados dos parâmetros físico-químicos das amostras de FTTH....	96
Tabela 23 – Resultados microbiológicos das amostras T0 com UV (ensaios em loop)	97
Tabela 24 – Resultados microbiológicos das amostras T90 com UV (ensaios em loop)	98
Tabela 25 – Resultados microbiológicos das amostras T0 sem UV (ensaios em loop)	99
Tabela 26 – Resultados microbiológicos das amostras T90 sem UV (ensaios em loop)	99
Tabela 27 – Resultados dos parâmetros obtidos nos cupons de corrosão (ensaios em loop)	103
Tabela 28 – Resultados das avaliações ecotoxicológicas das formulações com Lytechinus variegatus e Vibrio fischeri (ensaios em loop).....	104
Tabela 29 – Resultados dos parâmetros físico-químicos das amostras de FTTH em escala piloto	107
Tabela 30 – Resultados microbiológicos das amostras de fluido coletadas no loop de 14” (ensaio piloto).....	110
Tabela 31 – Resultados microbiológicos das amostras de biocupons coletadas no loop de 14” (ensaio piloto).....	112
Tabela 32 – Resultados Ecotoxicológicos do FTTH na etapa piloto.....	114
Tabela 33 – Levantamento de custos em 12 de maio de 2010.....	116
Tabela 34 – Custos para cada condição de preparo do fluido com volume final de 10 m3	117
Tabela 35 – Receita obtida para escoamento de petróleo e gás natural com vazão de 300 m3/h	118
Tabela 36 – Investimento e tempo de retorno para cada condição.....	119

Sumário

RESUMO	8
ABSTRACT	9
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE FOTOGRAFIAS	11
LISTA DE GRÁFICOS	13
LISTA DE SIGLAS	15
LISTA DE TABELAS	18
1. INTRODUÇÃO	22
2. OBJETIVOS	25
2.1 OBJETIVO GERAL.....	25
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
3.1 FLUIDOS DE TESTE HIDROSTÁTICO E HIBERNAÇÃO (FTHH).....	26
3.2 ULTRAVIOLETA EM SISTEMAS DE DESINFECÇÃO.....	31
3.3 MONITORAMENTO MARINHO.....	39
3.3.1 <i>Ecotoxicologia</i>	41
3.3.1.1 Indicação do uso de testes de toxicidade para diferentes tipos de amostra..	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1 ETAPA 1 – ENSAIOS PRELIMINARES DE CARACTERIZAÇÃO DOS FTHH.....	52
4.1.1 <i>Preparação do Fluido</i>	54
4.1.2 <i>Parâmetros Avaliados</i>	56
4.1.2.1 <i>Ecotoxicologia</i>	63
4.2 ETAPA 2 – ENSAIOS ESTÁTICOS EM LOOP (CIRCUITO FECHADO).....	69
4.3 ETAPA 3 – ENSAIOS ESTÁTICOS EM ESCALA PILOTO.....	74
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
5.1 ETAPA 1 – ENSAIOS PRELIMINARES DE CARACTERIZAÇÃO DOS FTHH.....	81
5.1.1 <i>Parâmetros Físico-químicos</i>	81
5.1.2 <i>Parâmetros Microbiológicos</i>	84
5.1.3 <i>Parâmetros Ecotoxicológicos</i>	92
5.2 ETAPA DE ENSAIOS ESTÁTICOS EM LOOP (CIRCUITO FECHADO).....	96
5.2.1 <i>Parâmetros Físico-Químicos</i>	96
5.2.2 <i>Parâmetros Microbiológicos</i>	97
5.2.3 <i>Avaliação da Corrosão Localizada</i>	100
5.2.3.1 Cupons obtidos do ensaio com fluido tratado com UV, com sal quaternário de amônio.....	100
5.2.4 <i>Avaliação Ecotoxicológica</i>	104
5.3 ENSAIOS EM ESCALA PILOTO.....	105
5.3.1 <i>Parâmetros Físico-Químicos</i>	105
5.3.2 <i>Parâmetros Microbiológicos</i>	109

5.3.3 Parâmetros de Corrosão.....	112
5.3.4 Parâmetros Ecotoxicológicos.....	114
5.4 AVALIAÇÃO DE CUSTOS.....	115
6. CONCLUSÕES.....	121
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	125
ANEXOS.....	127
ANEXO A – RELATÓRIO DE ACOMPANHAMENTO DA TEMPERATURA DO DUTO DO TESTE PILOTO.....	127
ANEXO B – MICROSCOPIA DOS CUPONS IMERSOS EM FTTH COM SAL QUATERNÁRIO DE AMÔNIO E USO DE UV.....	128
ANEXO C – MICROSCOPIA DOS CUPONS IMERSOS EM FTTH SEM SAL QUATERNÁRIO DE AMÔNIO E USO DE UV.....	131
ANEXO D – MICROSCOPIA DOS CUPONS IMERSOS EM FTTH COM SAL QUATERNÁRIO DE AMÔNIO E SEM USO DE UV.....	134
ANEXO E – MICROSCOPIA DOS CUPONS IMERSOS EM FTTH SEM SAL QUATERNÁRIO DE AMÔNIO E SEM DE UV.....	137

1. INTRODUÇÃO

Na atividade de exploração e produção (E&P) de petróleo e gás há diversas etapas, as quais necessitam de equipamentos e produtos específicos para que possam ser desenvolvidas. Uma vez perfurado o poço e produzidos o óleo e o gás nas plataformas (*upstream*), estes devem ser enviados aos terminais e refinarias (*downstream*). Este transporte pode ser realizado tanto via embarcações quanto dutos, entretanto, a utilização de dutos representa o meio mais econômico, eficiente e seguro de transporte entre as unidades de produção e os terminais e refinarias.

Os dutos submarinos na Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRAS) são, em sua maioria, construídos em aço carbono e transportados para montagem no local de sua destinação final. Após o lançamento dos dutos ao mar os mesmos são submetidos a testes hidrostáticos a fim de se verificar a qualidade das soldas realizadas, a existência de defeitos e a condição de estanqueidade do duto.

Na maior parte dos casos, o duto passa por uma fase de teste hidrostático e não entra em operação imediatamente. Enquanto isto não ocorre, o duto fica aguardando preenchido com fluido. Este período é chamado de período de hibernação. Para a realização do teste hidrostático, o duto é preenchido, pressurizado (à uma pressão ligeiramente maior que a pressão na qual ele vai operar) e mantido sob essa pressão por um período de uma a duas horas, com uma formulação de fluido que visa tanto à visualização de possíveis vazamentos quanto a preservação do mesmo durante sua hibernação antes de sua entrada em operação. Este fluido é constituído basicamente por água do mar natural acrescida por produtos seqüestrantes de oxigênio, biocidas e indicador (corante).

A adição do indicador é necessária para se identificar o local de eventuais vazamentos. O indicador atualmente utilizado em atividades de teste hidrostático de dutos submersos é a fluoresceína. Com o objetivo de prevenir e inibir a corrosão causada pela ação do oxigênio presente na água do mar adiciona-se bissulfito de sódio, que atua como seqüestrante de oxigênio. O uso de bissulfito de sódio torna o meio gradativamente mais anaeróbico e, por conseguinte, favorecendo o crescimento de microrganismos anaeróbicos (tanto planctônicos quanto sésseis). Faz-se necessário então, o uso de produtos biocidas para controlar o crescimento microbiológico.

O efeito do agente biocida principal pode ser potencializado pelo uso de um dispersante a base de sal quaternário de amônio (cloreto de alquil (C12 a C14) dimetilbenzilamônio), controlando a formação de biofilmes e facilitando a entrada do agente biocida na estrutura dos biofilmes que venham a ser formados durante o período de hibernação.

Ao final do período de hibernação, o fluido contido no duto deve ser retirado, e normalmente é descartado no meio ambiente. Uma vez que a legislação ambiental está cada vez mais restritiva quanto aos parâmetros de qualidade dos produtos e efluentes lançados ao meio ambiente marinho e as tecnologias atualmente disponíveis ainda não apresentam alternativas a esta prática, torna-se necessário que os fluidos utilizados nos testes hidrostáticos e de hibernação sejam os menos tóxicos possíveis à biota marinha. Para tanto, são realizados ensaios de toxicidade com organismos marinhos e modelagens matemáticas da pluma de dispersão do fluido a fim de estimar o seu risco tóxico. A identificação de fatores críticos como possíveis efeitos crônicos no corpo receptor, aliada à perseverança na toxicidade do fluido, e a extensão da pluma de dispersão, pode inviabilizar o descarte *in situ* do fluido.

A Figura 1 mostra as etapas de uma operação típica de instalação de dutos.

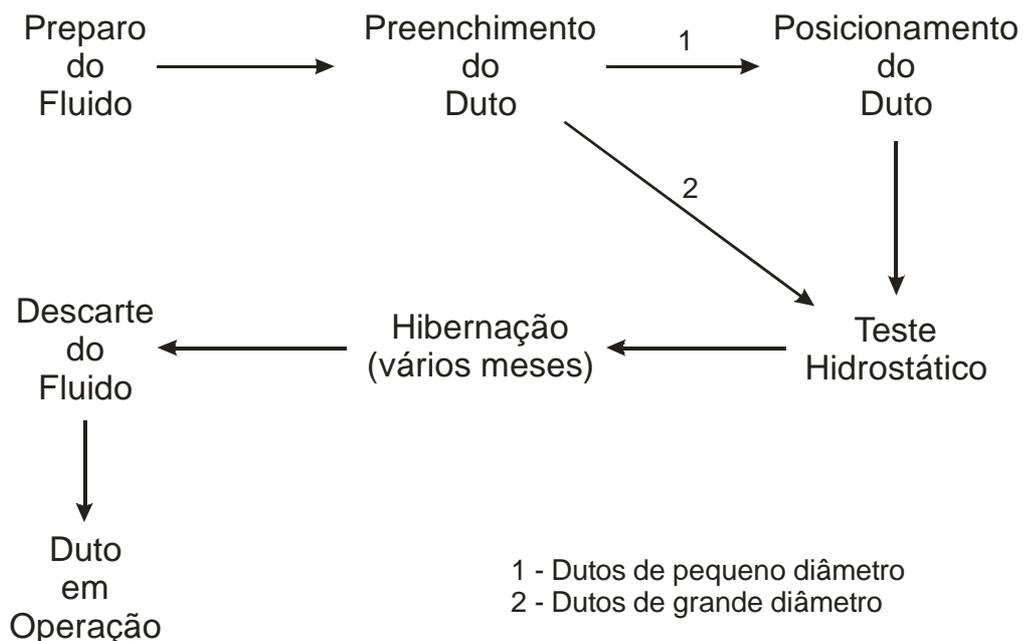


Figura 1 – Etapas de uma operação de instalação de dutos.

Além do uso de compostos que apresentem um menor potencial de danos ao meio ambiente, neste projeto se propôs o uso da técnica de radiação ultravioleta (UV) como tratamento da água a ser usada na formulação do fluido. A idéia é que ao se usar uma água com uma menor população de microrganismos, a quantidade de aditivos, em especial o componente biocida, pudesse ser diminuída grandemente.

A técnica de desinfecção por UV é largamente utilizada no mundo nas mais variadas áreas. Destacam-se o tratamento de água para usos, tais como: água de abastecimento, água utilizada em viveiros de peixes, aquários, água de processo, utilizada na produção de bebidas e no tratamento de efluentes, entre outros. Há hoje cerca de 60.000 equipamentos de UV instalados, tratando água no mundo, o primeiro foi instalado em 1901 na Cidade de Marselha na França, mas seu uso só se incrementou a partir de 1955, quando se descobriram os trihalometanos. Aparelhos domésticos de UV na Europa e EUA têm se tornado cada vez mais populares.

Em diversos trabalhos, a radiação ultravioleta utilizada é gerada por descarga elétrica através de lâmpadas de vapor de mercúrio. Para fins de desinfecção, utiliza-se radiação UV com comprimento de onda em torno de 220 nm, a qual atua alterando o código genético dos microrganismos e impossibilita a reprodução.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar novas composições e técnicas de condicionamento de Fluidos para Teste Hidrostático e Hibernação (FTHH) de dutos submarinos que, ao final do tempo de retenção no duto, possam ser descartados com baixo risco de efeitos adversos aos ecossistemas marinhos.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar os fluidos de teste hidrostático e hibernação em aspectos físico-químicos, microbiológicos e ecotoxicológicos;
- Construir e operar um sistema de bancada do tipo “*looping*” para avaliação físico-química, microbiológica e ecotoxicológica preliminar de fluidos de teste hidrostático e hibernação;
- Avaliar o efeito da radiação UV no controle microbiológico de FTTH;
- Avaliar o efeito da radiação UV no controle microbiológico de FTTH em condições de escala piloto;
- Realizar análise de custos utilizando o modelo em escala piloto.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os dutos têm sido há muito a maneira mais comum de transporte da produção de óleo e gás dos campos das diversas companhias de petróleo no mundo.

A fim de avaliar as condições de estanqueidade e de integridade do material de sua composição, antes da instalação e da entrada em operação, estes dutos ao serem lançados no mar são submetidos a testes hidrostáticos e de hibernação.¹

Nestes testes, os dutos são preenchidos com uma formulação, a base de água do mar, e pressurizados para o monitoramento da ocorrência de vazamento deste fluido. Ao término do teste hidrostático, o duto permanece inundado com o mesmo fluido, até o momento de sua entrada em operação, sendo esta fase denominada de hibernação. Durante as fases de teste hidrostático e hibernação, os dutos estão sujeitos ao ataque corrosivo.²

Geralmente durante o teste, dois processos principais de corrosão podem se desenvolver: o primeiro relacionado à presença de oxigênio, que desencadeia um processo corrosivo uniforme sobre as paredes internas dos dutos conhecido como corrosão por despolarização catódica; e posteriormente, após o consumo do oxigênio e conseqüente geração de anaerobiose no meio, um processo de corrosão influenciada por microrganismos (biocorrosão). Em função disto, durante estes testes, os dutos necessitam ser preenchidos com fluido composto por água do mar e produtos químicos capazes de controlar a corrosão química e microbiológica, além de ajudar na identificação de pontos de vazamento.¹

Estes fluidos são denominados Fluidos de Teste Hidrostático e Hibernação (FTHH).

3.1 Fluidos de Teste Hidrostático e Hibernação (FTHH)

O principal agente corrosivo é o oxigênio dissolvido presente na água do mar, pois este pode provocar corrosão por despolarização catódica. Como a despolarização tende a aumentar com o aumento do teor do oxigênio no catodo, a taxa de corrosão

dependerá da concentração de oxigênio na superfície metálica e da velocidade de fluxo nesta superfície.²

Nos casos de dutos inundados e selados com água do mar por um longo período de tempo, o processo corrosivo envolve inicialmente o fator oxigênio e, conseqüentemente, a ocorrência de corrosão uniforme nas paredes internas. No entanto, com o passar do tempo, o oxigênio é consumido pelas reações de corrosão e impedido de ser renovado, devido à baixa difusão a que as condições de estagnação induzem. Estes fatores provocam uma redução substancial da taxa de corrosão interna do duto, pois há a remoção praticamente completa do oxigênio. Contudo, a condição de anaerobiose gerada estimula a ação de Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS) e de Bactérias Anaeróbias Heterotróficas Totais (BANHT), responsáveis pela Corrosão Influenciada por Microrganismos (biocorrosão). A Corrosão Influenciada por Microrganismos (CIM) em dutos submetidos à hibernação ocorre, normalmente, após a formação de um biofilme composto por microrganismos aeróbios, facultativos e anaeróbios sobre a superfície interna da tubulação. O consumo do oxigênio residual pelas bactérias aeróbias e facultativas garante condições de crescimento para bactérias anaeróbias nas camadas internas do biofilme.²

Os processos de corrosão são considerados reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que se passam geralmente na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo.³

Considerando-se como oxidação-redução todas as reações químicas que consistem em ceder ou receber elétrons, podem-se considerar os processos de corrosão como reações de oxidação dos metais, isto é, o metal age como redutor, cedendo elétrons que são recebidos por uma substância, o oxidante, existente no meio corrosivo. Logo, a corrosão é um modo de destruição do metal, progredindo através de sua superfície.³

A corrosão induzida por microrganismos, também chamada **microbiana** ou **microbiológica**, é aquela em que a corrosão do material metálico se processa sob a influência de microrganismos, mais freqüentemente bactérias, embora existam

exemplos de corrosão atribuídos a fungos e algas. Quando ocasionada por bactérias é também chamada de corrosão bacteriana.³

Dada a variedade de ambientes que podem proporcionar crescimento de bactérias, algas ou fungos, muitos são os equipamentos que podem sofrer a corrosão induzida por microrganismos. Entre esses ambientes podem ser citados a água do mar, de rios e de sistemas de resfriamento, regiões pantanosas, sedimentos oleosos, solos contendo resíduos orgânicos ou sais como sulfatos, sulfetos, fosfatos ou ainda enxofre.³

Quando uma superfície metálica é imersa em água, começa a formação de um biofilme, de acordo com as possíveis etapas:

- 1) Compostos orgânicos dissolvidos na água são adsorvidos, iniciando a formação do biofilme;
- 2) Bactérias da fase aquosa se depositam, são as bactérias sésseis, ao contrário das plantônicas, que permanecem dispersas na fase aquosa;
- 3) As bactérias sésseis formam um biofilme através da elaboração de polímeros extracelulares, ou exopolímeros, que podem ser polissacarídeos. Esses polímeros passam a envolver e aglutinar as células protegendo-as contra condições adversas do meio ambiente como, por exemplo, alguns biocidas;
- 4) Após a fixação, e havendo nutrientes, as bactérias se multiplicam, o biofilme vai crescendo e outros organismos, como fungos e algas, podem aderir ao mesmo.³

Com o crescimento do biofilme, a difusão de oxigênio e de nutrientes para o substrato metálico é dificultada criando condições adversas para alguns microrganismos existentes na base do biofilme, causando eventualmente, a morte dos mesmos e conseqüente enfraquecimento da ligação biofilme ao substrato. Com a circulação de água pode ocorrer o desprendimento de parte ou de todo o biofilme, aparecendo áreas livres que são posteriormente colonizadas.³

O biofilme faz parte, também, do chamado *biofouling*, que é uma formação indesejável de depósitos, que reduzem significativamente o desempenho e a vida

útil dos equipamentos. Pode-se ter redução de fluxo de água, perda de eficiência de transferência de calor em trocadores de calor e corrosão sob depósito.³

As condições operacionais têm grande influência no desenvolvimento do biofilme e, entre elas, devem-se considerar:³

- A temperatura – o aumento da temperatura (30 a 40°C) facilita o crescimento. Temperaturas mais elevadas tendem a impedir esse crescimento, com exceção das bactérias termófilas capazes de resistirem a temperaturas de 80°C ou ainda mais elevadas;³
- Velocidade de fluxo – biofilmes formados em velocidades baixas tendem a ser mais volumosos e facilmente destacáveis, enquanto os biofilmes formados em velocidades altas são mais densos, menos volumosos e mais aderentes;³
- pH – a elevação de pH impede o desenvolvimento de bactérias. As bactérias redutoras de sulfato (BRS) geralmente não se desenvolvem em pH ~ 11;³
- Oxigênio – a ausência de oxigênio possibilita o desenvolvimento de bactérias anaeróbias como as redutoras de sulfato;³
- Limpeza e sanitização – impedem ou minimizam a formação do biofilme.³

Para controlar o processo corrosivo interno de dutos durante as fases de teste hidrostático e hibernação é necessário remover o oxigênio dissolvido na água do mar e inibir o crescimento de bactérias anaeróbias, principalmente, das BRS. O tratamento da água é realizado com um seqüestrante de oxigênio e agentes biocidas. Emprega-se também uma substância indicadora que pode mostrar o local exato do vazamento que porventura possa ocorrer durante o teste hidrostático. É importante, no entanto, que os produtos selecionados não apresentem riscos potenciais sobre a comunidade biológica, pois quando existe a necessidade de início de operação no duto, o fluido contido na linha é liberado no ambiente marinho.²

Tendo em vista que a legislação ambiental torna-se mais rigorosa a cada dia, em relação aos critérios de qualidade para a água descartada no mar, sendo mais restritiva em relação aos efluentes, os fluidos usados em testes de dutos tornam-se foco de estudos de avaliação ecotoxicológica e modelagem de pluma, para se fazer uma estimativa de seu risco tóxico. A persistência da toxicidade do fluido, aliada à

extensão da pluma, com indícios de toxicidade crônica no corpo receptor, são fatores críticos que podem inviabilizar o descarte *in-situ* do efluente. ²

Os bactericidas não são universais. Sendo que cada um deve ser testado conforme o microrganismo encontrado e, se possível, nas mesmas condições do seu meio ambiente. Como as bactérias possuem um poder de adaptação muito grande, após longo tratamento, elas obterão resistência ao bactericida empregado. A ação do bactericida não é instantânea e precisa de certo tempo para começar a agir. Estes biocidas devem ser testados primeiramente no laboratório para depois serem empregados no campo. ⁴

A composição de FTHH de melhores resultados obtidos em estudos da PETROBRAS tanto no aspecto de controle da corrosão quanto nos aspectos de controle microbiológico e ecotoxicidade, foi a seguinte: ²

- Água do mar natural;
- Bissulfito de sódio 40% v/v (200 µl/l) – usado como seqüestrante de oxigênio;
- Sulfato de tetrakis(hidroxi)metilfosfônio (THPS) 75% v/v (50 µl/l) – usado como agente biocida;
- Cloreto de alquildimetilbenzilamônio 50% v/v (10 µl/l) – usado como agente biodispersante;
- Fluoresceína 20% v/v (40 µl/l) – usado como indicador colorido para identificação de eventuais vazamentos nos dutos.

Apesar de sua eficiência, a utilização de biocidas acaba sendo uma prática dispendiosa financeiramente, e sendo outro ponto negativo, o potencial impacto ao meio ambiente, podendo causar desequilíbrios ecológicos. Por causa disso, há uma preferência por métodos alternativos de controles biológicos como, por exemplo, o uso de radiação UV, que tem efeito bacteriostático.

3.2 Ultravioleta em sistemas de desinfecção

A desinfecção de água é um dos mais importantes avanços na saúde pública do último século. Sua introdução nos Estados Unidos reduziu a incidência de cólera em 90%, febre tifóide em 80% e disenteria amébrica em 50%. Milhões de pessoas em todo o mundo recebem água para consumo todos os dias de seus sistemas públicos de fornecimento de água. Entretanto, a desinfecção química também levantou uma questão de saúde pública: o potencial para efeitos cancerígenos e efeitos nocivos em aspectos da reprodução e desenvolvimento, associados com sub-produtos da desinfecção (SPD).⁵

Desinfetantes químicos são efetivos para matar organismos perigosos em água de abastecimento, mas eles também são oxidantes poderosos, oxidando matéria orgânica, contaminantes antropogênicos e brometo/iodeto naturalmente presentes na maioria das fontes de água (rios, lagos e muitos aquíferos). Cloro, ozônio, dióxido de cloro, e cloraminas são os desinfetantes mais comuns em uso atualmente, cada um produz sua própria gama de sub-produtos de desinfecção, com constituintes em comum.⁵

Os cientistas tomaram conhecimento dos SPD somente no início da década de 1970. Em 1974, Rook e outros relataram a identificação dos primeiros SPD em água de abastecimento tratada com cloro: clorofórmio e outros trihalometanos (THM). Em 1976, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. EPA) publicou os resultados de uma pesquisa nacional que mostrou que clorofórmio e outros THM eram ubíquos em água de abastecimento. No mesmo ano, o Instituto Nacional do Câncer dos Estados Unidos publicou resultados mostrando que o clorofórmio apresentava comportamento carcinogênico em animais de laboratório. Em adição, os primeiros relatos foram encontrados no final da década de 1970 mostrando que extratos orgânicos de água de abastecimento eram mutagênicos nos ensaios de mutagenicidade da *Salmonella*. Como resultado destas observações, uma importante questão de saúde pública foi identificada.⁵

Ao contrário de outros desinfetantes, que têm ação química, a radiação ultravioleta atua por meio físico, atingindo principalmente os ácidos nucleicos dos

microrganismos, promovendo reações fotoquímicas que inativam os vírus e as bactérias.⁶

A radiação ultravioleta é uma forma estabelecida, bastante estudada e utilizada e de crescente aplicação como alternativa aos agentes químicos tradicionais no processo de desinfecção de águas de abastecimento e, também, de águas residuárias.⁶

O efeito germicida deste tipo de energia foi reportado pela primeira vez por Downs & Blunt em 1878. Entretanto, a radiação ultravioleta usada como alternativa para desinfecção é conhecida desde o início do século passado, mas, por problemas de confiabilidade de equipamento, tecnologia, entre outros, foi abandonada. Posteriormente, superada a maioria destes problemas, o método de desinfecção por ultravioleta começou a ganhar popularidade, principalmente nos países europeus, e a pesquisa e o desenvolvimento desse método têm aumentado bastante.⁶

A luz pode ser caracterizada como parte do espectro de ondas eletromagnéticas, que cobre grande faixa de comprimentos de ondas, desde ondas de rádio (comprimento de onda $\lambda \geq 1$ m), até raios-x ($\lambda \leq 10^{-9}$ m). As radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda curtos, como a luz ultravioleta, assumem comportamento corpuscular (fótons) governado pela física quântica (Chang, 1977 apud Gonçalves).⁷

A radiação ultravioleta pertence ao espectro eletromagnético e está situada na faixa de 40 a 400 nm de comprimento de onda, entre os raios-x e a luz visível. (Koller, 1952 apud Daniel)⁶

A radiação UV pode ser usada para [...] desnaturar o DNA de microrganismos, causando sua morte ou perda de função. Alcançar [...] a inativação de microrganismos com radiação UV depende do comprimento de onda da fonte de luz UV e da quantidade de energia transmitida (Rodriguez e Gagnon, 1991; Hunter et al, 1998, apud Summerfelt).⁸

A luz ultravioleta pode ser dividida em três faixas segundo seus efeitos sobre os seres vivos:⁷

- **UV-A:** sua radiação possui comprimento de onda entre 315 nm (90,8 kcal/Einstein) e 400 nm (71,5 kcal/Einstein). É o menos perigoso para os seres

humanos, devido à baixa energia (a “luz negra” encontra-se na faixa). É o tipo de radiação UV utilizada para causar fluorescência em materiais, sendo muito utilizado em fototerapia e câmaras de bronzeamento (Ryer, 1997 apud Gonçalves).

- **UV-B:** possui comprimento de onda entre 280 (102 kcal/Einstein) e 315 nm (90,8 kcal/Einstein). Trata-se da mais destrutiva forma da luz UV, porque tem energia bastante para gerar danos em tecidos biológicos e em quantidade mínima para não ser completamente absorvida na atmosfera. É a forma de radiação UV identificada como causadora do câncer de pele (Ryer, 1997 apud Gonçalves).
- **UV-C:** possui comprimento de onda variando de 200 (143 kcal/Einstein) a 280 nm (102 kcal/Einstein), sendo a forma de radiação aplicada como germicida. Os fótons de luz nessa faixa concentram quantidades significativas de energia que, na colisão com o oxigênio, resultam na formação de ozônio e são absorvidos em poucas centenas de metros (Ryer, 1997; Chang, 1977 apud Gonçalves). O comprimento de onda de maior efeito bactericida é o de 254 nm (112,6 kcal/Einstein), estando, portanto, inserido na faixa do UV-C. No entanto, a absorção máxima de radiação ultravioleta ocorre em 260 nm, e o comprimento de onda de 254 nm é relativo à emissão máxima de lâmpadas de baixa pressão de vapor de mercúrio. O intervalo de comprimento de onda compreendido entre 245 nm (116,7 kcal/Einstein) e 285 nm (100,4 kcal/Einstein) é considerado a faixa germicida ótima para inativação de microrganismos.
- **UV-Vácuo:** caracterizado por radiações com comprimento de onda que variam de 40 a 200 nm. ⁷

Proteínas e ácidos nucleicos absorvem intensamente a radiação na faixa de 100 a 280 nm, o que resulta em modificações fotoquímicas que podem desequilibrar o metabolismo de células e, eventualmente, resultar em morte. A região mais efetiva do espectro nesse sentido se situa em torno do comprimento de onda de 260 nm, em que a energia é mais intensamente absorvida pelos ácidos nucleicos. De acordo com a Equação 1, a energia associada a esse comprimento de onda de radiação é

de 110 kcal/Einstein, que vem a ser valor superior ao limite de vários sistemas biológicos.⁷

$$E_{\lambda} = \left(\frac{h.C}{\lambda} \right).A \quad (1)$$

Onde:

E_{λ} = Energia associada a um determinado comprimento de onda (kcal.Einstein⁻¹)

h = Constante de Planck (1,583 x 10⁻³⁷ kcal.s)

C = Velocidade da radiação eletromagnética no vácuo (3 x 10¹⁷ nm.s⁻¹)

λ = Comprimento de onda da radiação eletromagnética (nm)

A = Número de Avogadro (6,02 x 10²³ fótons.Einstein⁻¹)

A unidade “Einstein” corresponde à quantidade de energia concentrada em cada mol de fótons envolvido em determinada reação fotoquímica. O efeito de um fóton sobre uma determinada molécula depende, evidentemente, da quantidade de energia que ele concentra.⁷

De acordo com Bolton (1999, apud Daniel), o comprimento de onda de maior efeito bactericida é o de 254 nm, estando, portanto, inserido na faixa do UV-C. No entanto Harm (1980 apud Daniel) afirma que a absorção máxima de ultravioleta ocorre em 260 nm, e o comprimento de onda 254 nm é relativo à emissão máxima de lâmpadas de baixa pressão de vapor de mercúrio. O intervalo de comprimento de onda compreendido entre 245 e 285 nm é considerado a faixa germicida ótima para a inativação de microrganismos.⁶

A desinfecção por radiação UV baseia-se em alterações por fotólise do material genético (DNA, RNA) dos organismos presentes no esgoto. O DNA é um polímero de ácido nucléico, constituído por uma seqüência de quatro bases nitrogenadas

(adenina, citosina, guanina e timina) que constituem o código genético. Essas bases formam as chamadas bases emparelhadas (por exemplo, adenina com timina e citosina com guanina), ligadas por pontes de hidrogênio (Figura 2a). São essas ligações que fazem com que as duas fitas do DNA permaneçam ligadas, dando origem à estrutura conhecida como dupla hélice. As moléculas de DNA dos organismos a serem inativados absorvem radiações com comprimento de onda entre 200 e 300 nm, em especial aquelas em torno de 260 nm, que alteram sua composição e comprometem sua funcionalidade (Chang, 1977, apud Gonçalves). A radiação UV atravessa a parede celular e é absorvida pelos ácidos nucléicos e, em menor extensão, pelas proteínas e por outras moléculas biologicamente importantes (Daniel & Campos, 1992, apud Gonçalves). A energia absorvida rompe as ligações não saturadas, principalmente as bases nitrogenadas pirimídicas, provocando a dimerização de pirimidinas adjacentes de um mesmo fio de cromossomo do DNA (White et al., 1986, apud Gonçalves) (Figura 2b). Os dímeros formados em consequência das alterações provocadas pela radiação UV podem resultar em timina–timina (Figura 2), timina–citosina e citosina–citosina. As moléculas pirimídicas resultantes, uma vez unidas, deformam a estrutura helicoidal do DNA e dificultam a replicação do ácido nucléico. Caso a replicação ocorra, as novas células serão mutantes descendentes incapazes de se duplicar (WEF, 1995, apud Gonçalves).⁷

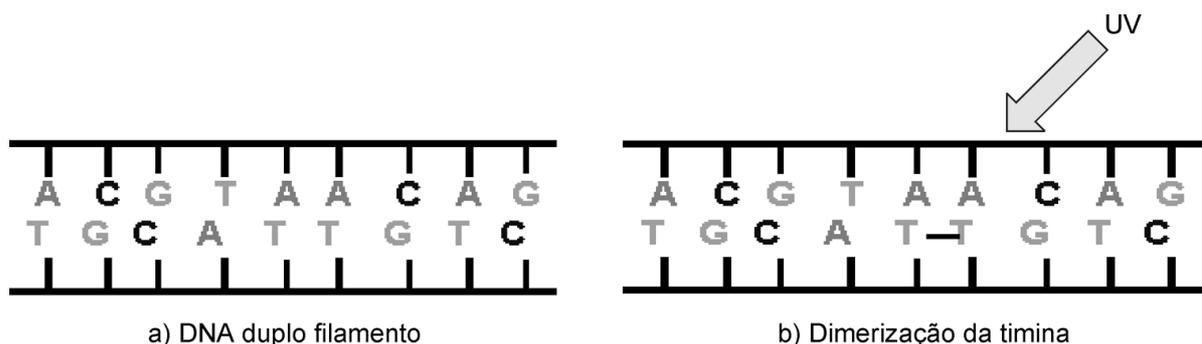


Figura 2 - Efeito da radiação UV sobre a cadeia de DNA da bactéria, dimerizando a timina e fazendo com que os filamentos do DNA não tenham mais a capacidade de encaixe.

Fonte: Gonçalves, 2003.

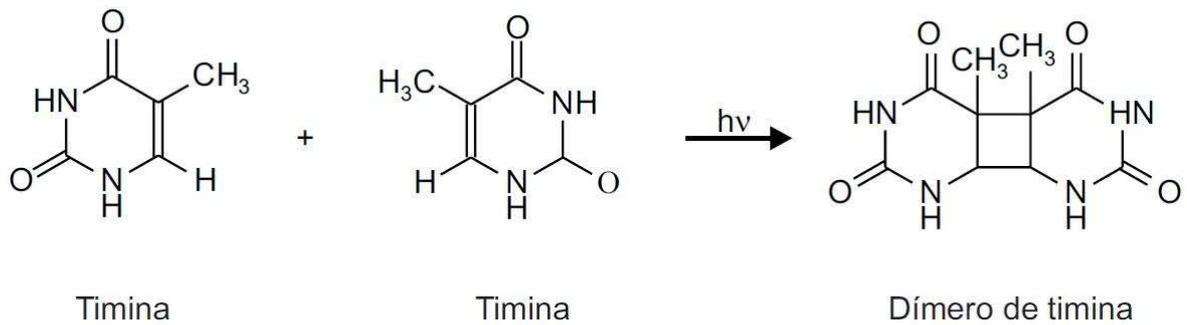


Figura 3 – Dimerização fotoquímica de duas bases timina.

Fonte: Daniel, 2001.

A resistência à inativação dos diferentes organismos patogênicos por radiações UV varia de acordo com a espécie, sendo este um dos principais parâmetros de dimensionamento dos reatores UV para desinfecção. A Tabela 1 apresenta uma compilação das doses de UV para inativação de diversos organismos (patogênicos ou não aos seres humanos), obtida por ensaios em colimadores [...]. De modo geral, bactérias e vírus são muito sensíveis à radiação UV, bastando doses efetivas da ordem de 20 mWs/cm² para inativar a maioria das espécies. Entretanto, o mesmo não pode ser dito de protozoários e helmintos, dotados de proteções naturais que permitem sua sobrevivência em ambientes adversos. As formas encistadas dos protozoários e os ovos de helmintos são muito resistentes à radiações UV, exigindo doses extremamente elevadas e, na maioria dos casos, antieconômicas, para resultar em eficiente inativação.⁷

Tabela 1 – Doses de radiação UV para inativação de bactérias, vírus, algas protozoários, helmintos e leveduras.

Bactéria	Dose UV (mWs/cm ²)	Vírus	Dose UV (mWs/cm ²)
<i>Argobacterium lumenfaciens</i>	8,5	Adenovírus Tipo III 3	4,5
<i>Bacillus anthracis</i>	8,7	Bacteriófagos	6,6
<i>Bacillus anthracis</i> (esporos de Antrax)	46,2	Coxsackie	6,3
<i>Bacillus paratyphonsus</i>	6,1	Hepatite A*	3,7
<i>Bacillus subtilis</i>	11	Hepatite Infecciosa	8
<i>Clostridium tetani</i>	23,1	Influenza	6,6
<i>Corynebacterium diphtheriae</i>	6,5	Mosaico do tabaco	440
<i>Dysentery bacilli</i>	4,2	Poliovírus*	7,5
<i>Eberthella typhosa</i>	4,1	Rotavírus	24
<i>Escherichia coli</i>	6,6	Rotavírus SA – 11*	9,9
Espécies de <i>Salmonella</i>	15,2		
Esporos de <i>Bacillus subtilis</i>	22	Protozoários e helmintos	
<i>Legionella bozemanii</i>	3,5	Cistos de <i>Giardia lamblia</i>	100
<i>Legionella pneumophila</i> (doença dos legionários)	12,3	<i>E. hystolytica</i>	8,4
<i>Leptospira interrogans</i>	6	Ovos de nematodos	40
<i>Micrococcus candidus</i>	12,3		
<i>Mycobacterium tuberculosis</i>	10	Algas	
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (cepas ambientais)	10,5	<i>Chlorella vulgaris</i>	22,0
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (cepas laboratoriais)	3,9	Alga azul-verde	420
<i>Salmonella enteritidis</i>	7,6		
<i>Salmonella paratyphi</i> (febre entérica)	6,1	Fungos	
<i>Salmonella typhi</i> (febre tifóide)	7	<i>Aspergillus amstelodami</i>	77
<i>Salmonella typhimurium</i>	15,2	<i>Aspergillus glaucus</i>	88
<i>Sarcina lutea</i>	26,4	<i>Aspergillus Niger</i>	330
<i>Shigella dysenteriae</i> – disenteria	4,2	<i>Penicillium digitatum</i>	88
<i>Shigella flexneri</i> – disenteria	3,4	<i>Penicillium expansum</i>	22
<i>Shigella paradysenteriae</i>	3,4	<i>Rhizopus nigricans</i>	220
<i>Staphylococcus aureus</i>	6,6		
<i>Staphylococcus epidermidis</i>	5,8	Leveduras	
<i>Streptococcus faecaila</i>	10	Levedura do pão	8,8
<i>Streptococcus hemolyticus</i>	5,5	Levedura de cerveja	6,6
<i>Vibrio cholerae</i>	6,5	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	13,2
<i>Vibrio comma</i> (cólera)	6,5	<i>Saccharomyces ellipsoideus</i>	13,2

É muito importante salientar que após o processo de desinfecção por UV não há residual, fator que deve ser considerado em relação às águas de consumo humano. Neste caso, uma possível alternativa seria a adição de cloro após a exposição da água à radiação ultravioleta com o objetivo de conferir o residual na rede de distribuição.⁶

O mesmo efeito pode ser obtido com a adição de produtos biocidas em aplicações industriais.

Sabendo que a radiação ultravioleta é energia na forma de ondas eletromagnéticas, sua eficiência não é limitada pela maioria das variáveis que definem a qualidade da água. Isto implica que parâmetros como pH, temperatura e alcalinidade não interferem na eficiência de desinfecção com radiação ultravioleta. Entretanto quando essa operação é realizada em água dura pode ocorrer um problema relacionado à deposição de sais pouco solúveis (por exemplo, CaCO_3) no tubo que reveste a lâmpada, reduzindo a transmissão de radiação ultravioleta. A presença de sais e matéria orgânica em suspensão também pode afetar a eficiência da desinfecção. Alguns compostos como ferro, sulfeto, nitrito e fenol absorvem radiação ultravioleta no comprimento de onda de 254 nm; enquanto os microrganismos podem usar partículas em suspensão como uma forma de proteção à radiação incidente.⁶

A desinfecção com UV é mais efetiva para águas com cor e turbidez de pequeno valor, devido à necessidade de penetração da luz no meio, portanto, a qualidade da água a ser tratada é um importante fator na utilização deste processo.⁶

Podem ser listadas algumas vantagens do tratamento com UV:

- A radiação ultravioleta é efetiva para grande variedade de bactérias e vírus, usando doses relativamente pequenas;
- Mínimos riscos à saúde (a formação de subprodutos é mínima);
- Não confere residual, o qual poderia reagir com substâncias orgânicas na produção comercial ou industrial (por exemplo, não é produzida descoloração ou mudança de sabor, quando se utiliza radiação ultravioleta na indústria alimentícia);

- Segurança e aceitação dos operadores e do público (nenhum produto químico tóxico é transportado, armazenado ou manuseado);
- Simplicidade e baixos custos de operação e manutenção (o equipamento de radiação ultravioleta é mais simples do que os equipamentos de geração de ozônio e dióxido de cloro);
- Pequeno tempo de contato, conseqüentemente, não necessita de grandes tanques de contato (são alcançadas doses efetivas de desinfecção em poucos segundos, comparado ao período de 10 a 60 minutos de outras tecnologias de desinfecção).

Dentre as desvantagens da desinfecção com radiação UV, destacam-se:

- Os mecanismos de reparo do dano provocado ao DNA dos microrganismos, se uma dose subletal for empregada;
- A matéria dissolvida ou em suspensão reduz a intensidade de radiação quando atravessa a lâmina líquida;
- Não confere residual à água distribuída.⁶

3.3 Monitoramento Marinho

Diariamente toneladas de água do mar, rios e lagos são usadas em diversos processos industriais. Em alguns casos a água é consumida, mas geralmente é devolvida ao ambiente [...]. Portanto, a proteção e o melhoramento do meio ambiente requerem medidas legislativas concretas para proteger as águas da contaminação proveniente de processos industriais. A União Européia adotou a Diretriz 2006/44/CE sobre a qualidade da água do mar natural que necessita proteção ou melhoramento de forma a suportar a vida de peixes. Esta diretriz estabelece que a descarga térmica não deve ter como conseqüência uma

temperatura (medida a jusante de um ponto de descarte e no limite da zona de mistura) que exceda a temperatura natural em mais de 3 °C [...]. Ela também estabelece uma concentração total de cloro residual no efluente de 0,005 mg/l para pH = 6, aceitando maiores concentrações de cloro residual se o pH for maior. Com respeito à qualidade de águas costeiras, a União Européia adotou a Diretriz 2000/60/CE estabelecendo uma estrutura para ação da comunidade no campo da política de águas. O objetivo desta diretriz é alcançar a eliminação de substâncias perigosas e contribuir para alcançar concentrações no ambiente marinho próximas do dos valores de referência para substâncias de ocorrência natural.⁹

O meio ambiente é continuamente carregado com produtos liberados por comunidades urbanas e indústrias.

Desde o início dos anos sessenta, a humanidade se tornou ciente dos potenciais efeitos adversos destes produtos em para ecossistemas aquáticos e terrestres em particular. O destino final para muitos destes contaminantes é o ambiente aquático, seja por descargas diretas ou por processos atmosféricos e hidrológicos. A presença de um composto xenobiótico em um segmento de um ecossistema aquático não indica, por si só, efeitos danosos. Conexões devem ser estabelecidas entre níveis externos de exposição, níveis internos de contaminação em tecidos e efeitos adversos precoces.¹⁰

Do ponto de vista da engenharia sanitária, a desinfecção pode ser definida como a etapa responsável pela redução das densidades de microrganismos de interesse até os limites estabelecidos pela legislação para os diferentes tipos de usos da água. Para cada um desses usos aplicam-se critérios e padrões de qualidade, em que não apenas as incidências e as concentrações máximas de organismos são consideradas, mas os próprios organismos, grupos e tipos.⁷

Verifica-se no Brasil que a legislação federal estabelece padrões microbiológicos para águas tratadas destinadas a consumo público (padrões de potabilidade), padrões microbiológicos para águas brutas destinadas a diversos usos, como captação e tratamento para consumo, preservação da flora e da fauna, irrigação

(padrões de qualidade em geral ou padrões ambientais) e padrões microbiológicos para banho (padrões de balneabilidade).⁷

3.3.1 Ecotoxicologia

O uso dos testes ecotoxicológicos integra os conceitos da Ecologia, no que diz respeito à diversidade e representatividade dos organismos e seu significado ecológico nos ecossistemas, e da Toxicologia, em relação aos efeitos adversos dos poluentes sobre as comunidades biológicas (PLAA, 1982 apud Zagatto).¹¹

A Ecologia é a disciplina que se ocupa das relações entre os seres vivos e o ambiente. Pode ser também conceituada como o estudo do aproveitamento e da distribuição da energia no sistema. Por outro lado, a Toxicologia estuda os efeitos adversos de determinada substância num dado organismo e procura clarear o mecanismo de ação tóxica no mesmo. Embora sejam duas ciências com estruturas e direcionamentos distintos, ambas estão ligadas aos problemas de poluição ambiental.¹¹

A Toxicologia, oriunda do contexto farmacológico, dá ênfase aos efeitos ao homem (Cairns & Nederlehner, 1995, apud Zagatto). Apesar de haver algumas divergências de conceituação entre diferentes autores, os toxicologistas subdividem a Toxicologia em diferentes áreas, como Toxicologia forense, de fármacos, de drogas, ambiental, ocupacional, comportamental, dentre outras (Azevedo & Della Rosa, 1980, apud Zagatto). Isso também acontece na Ecologia, como Ecologia aquática, terrestre, de populações, comunidades, humana, etc [...].¹¹

O termo Ecotoxicologia foi sugerido pela primeira vez em junho de 1969, durante uma reunião do Committee of the International Council of Scientific Unions (ICSU), em Estocolmo, pelo toxicologista francês René Truhaut. [...] A definição de Ecotoxicologia foi bastante discutida nos encontros subsequentes desse comitê e, em 1976, [...]. Foi então definida como a *“ciência que estuda os efeitos das substâncias naturais ou sintéticas sobre os organismos vivos, populações e comunidades, animais ou vegetais, terrestres ou aquáticos, que constituem a*

biosfera, incluindo assim a interação das substâncias com o meio nos quais os organismos vivem num contexto integrado” (PLAA, 1982; Cairns & Niederlehner, 1995, apud Zagatto). Nesses encontros, foram definidos os direcionamentos dos estudos ecotoxicológicos, os quais compreendem três seqüências principais: ¹¹

1. Estudo das emissões e entradas de poluentes no ambiente abiótico, distribuição e destino nos diferentes compartimentos; ¹¹
2. Estudo da entrada e destino dos poluentes nas cadeias biológicas e suas formas de transferência como alimento via cadeia trófica; ¹¹
3. Estudo qualitativo e quantitativo dos efeitos tóxicos dos poluentes ao ecossistema com conseqüências ao homem (Truhaut, 1977) ¹¹

A Ecotoxicologia também foi definida por Ramade (1977, apud Zagatto) como a ciência que tem por objetivo estudar as modalidades de contaminação do ambiente pelos poluentes naturais ou sintéticos, produzidos por atividades humanas, seus mecanismos de ação e seus efeitos sobre o conjunto de seres vivos que habitam a biosfera. ¹¹

Torna-se claro que a Ecotoxicologia é a ciência que estuda os efeitos dos poluentes aos organismos e como esses interagem com seus habitats. ¹¹

O domínio da toxicologia em geral (incluindo a toxicologia ambiental e a ecotoxicologia como definida a seguir), inclui o conhecimento de tipos de efeitos causados por produtos químicos, os processos bioquímicos e fisiológicos responsáveis por tais efeitos, a sensibilidade relativa de diferentes tipos de organismos à exposição a produtos químicos e classes de produtos químicos. Enquanto experimentos laboratoriais controlados usando espécies “indicadoras” únicas serviram bem no passado e continuam a fornecer um suporte principal para a toxicologia (por exemplo, classificando um grande número de substâncias e meios para identificar aqueles que podem ser mais perigosos), estudos mais complexos e melhores escolhas de espécies de teste são complementos essenciais para estudos

no presente e no futuro, uma vez que se pretende prever a toxicidade a organismos indígenas sob condições de exposição reais.¹²

Percepções teóricas e métodos extraídos da ecologia são necessários para alcançar este objetivo. Existem diferenças muito reais comparadas com a toxicologia ambiental. Para a última, questões laboratoriais são primordiais (coleção, cultura, manutenção, teste) em detrimento de questões ecológicas (importância na cadeia alimentar, estrutura da comunidade e função). Toxicologistas ambientais geralmente testam espécies individuais ao invés de espécies combinadas.¹²

Desde o começo do último século, a contaminação do ambiente aquático com grandes quantidades de produtos químicos com, algumas vezes, efeitos indesejados em ecossistemas alcançou escalas regionais e globais (Schwarzenbach et al., 2006 apud M. Schmitt-Jansen, U. Veit, G. Dudel, R. Altenburger). Para atender o desafio resultante, a ecotoxicologia aquática uniu informações de diversas disciplinas. A base teórica da toxicologia, a relação dose-resposta foi aplicada para examinar e prever efeitos de contaminantes em sistemas biológicos. A ecologia teórica contribuiu menos para as estratégias de avaliação ecotoxicológicas. Por duas razões, este déficit pode ter implicações: Primeiro, problemas de contaminação em escala de ecossistema aumentam o nível de complexidade, por exemplo, por influenciar o destino e a biodisponibilidade de produtos químicos ou por efeitos indiretos à biota. Isto é uma fonte de erro e incerteza no processo de avaliação. Segundo, temos encarado cada vez mais problemas em escala global, por exemplo, a crise global de biodiversidade, que clama por análises do problema e soluções de uma perspectiva multidisciplinar tentando ir além de questões meramente genéricas em avaliações químicas.¹³

Baterias de testes em uma única espécie são uma das principais ferramentas da ecotoxicologia aquática. Elas obviamente cobrem uma grande variedade de modos de ação de produtos tóxicos, e, portanto se tornou uma ferramenta muito útil no prognóstico da avaliação de efeitos. Entretanto, a extrapolação de resultados obtidos em baterias de testes em ecossistemas pode ser limitada por super simplificação devido ao fato de que aspectos importantes da ecologia da comunidade não são considerados: (i) o conjunto de espécies geralmente cobre uma grande variedade de sensibilidades de diferentes espécies, mas somente por volta de cem espécies de

teste aquáticas são usadas para testes ecotoxicológicos (Callow & Forbes, 2003 apud M. Schmitt-Jansen, U. Veit, G. Dudel, R. Altenburger) e ainda menos em testes com fins regulatórios. (ii) As espécies estão interagindo via competição e interação na cadeia alimentar, o que não é refletido em bioensaios usando uma única espécie. (iii) A avaliação usando baterias de testes não considera a estrutura da comunidade do ecossistema sob consideração e pode não representar importantes grupos funcionais. (iv) Restringindo as estratégias de avaliação ao nível de espécies, funções do ecossistema deixam de ser consideradas.¹³

Para identificar novas estratégias de avaliação de produtos tóxicos com alta relevância ecológica, o desenvolvimento de abordagens integradas que combinam ferramentas ecológicas, químicas, analíticas e ecotoxicológicas é uma tarefa desafiadora. Uma melhor integração entre ecologia teórica e ecotoxicologia aquática têm sido reconhecida ultimamente como um grande desafio para a análise de risco ecológica (Callow & Forbes, 2003; van Straalen, 2003 apud M. Schmitt-Jansen, U. Veit, G. Dudel, R. Altenburger). Mas, como pode a ecotoxicologia aquática se beneficiar da ecologia teórica? A ecologia básica dedica-se a obter um conhecimento mecanístico da estrutura de um ecossistema, sua função e regulação. Por comparação, a ecotoxicologia aquática deve apoiar decisões regulatórias fornecendo métodos válidos para obter critérios de qualidade ambientais ou para identificar e avaliar contaminações relevantes em ecossistemas aquáticos. Em um senso mais restrito, uma base ecológica teórica válida é necessária para garantir uma base científica para ferramentas de medida ecotoxicológica, para aumentar a relevância ecológica em processos de avaliação e para reduzir a incerteza nos processos de extrapolação.¹³

Como na maioria das outras ciências, a Ecotoxicologia comporta aspectos fundamentais de outras disciplinas e também um vasto campo de aplicação. Assim, a Ecotoxicologia permite avaliar os danos ocorridos nos diversos ecossistemas após contaminação e também prever impactos futuros, quando da comercialização de produtos químicos e/ou lançamentos de despejos num determinado ambiente. Para tanto, esta ciência exige uma boa compreensão das noções fundamentais de Ecologia, Biologia, Química, Bioquímica, Fisiologia, Estatística, Oceanografia, Limnologia, dentre outras. Análises estatísticas e modelagem matemática têm sido

utilizadas como ferramentas importantes para quantificar e prever os efeitos biológicos e determinar sua probabilidade de ocorrência sob diferentes condições ambientais (Rand, 1995, apud Zagatto).¹¹

Para a avaliação ecotoxicológica de um determinado ambiente, é fundamental ter conhecimento das fontes de emissão dos poluentes, bem como de suas transformações, difusões e destinos no ambiente. É importante conhecer também os riscos potenciais desses poluentes à biota (flora e fauna), incluindo o homem.¹¹

As propriedades inerentes dos agentes químicos, tais como transformação no ambiente, potencialidade de bioacumulação, persistência e concentração ambiental ou dose administrada, assim como os processos metabólicos dos organismos (absorção, distribuição, excreção e mecanismos de destoxificação), determinam o efeito específico num determinado alvo (órgão, indivíduo, população, comunidade). Os efeitos adversos dos poluentes sobre os organismos vivos podem ser quantificados por uma variedade de critérios, como: número de organismos mortos ou vivos, taxa de reprodução, comprimento e massa corpórea, número de anomalias ou incidência de tumores, alterações fisiológicas e, mesmo, a densidade e diversidade de espécies numa determinada comunidade biológica, dentre outros.¹¹

De maneira geral, duas abordagens podem ser empregadas na avaliação do risco ao meio ambiente devido à presença de agentes tóxicos presentes em efluentes líquidos: controle pelo conhecimento das concentrações de agentes tóxicos e controle do efluente como um todo (Cetesb, 1992, apud Gonçalves). O controle por determinação das concentrações dos subprodutos, para o caso do ozônio, implica todas as dificuldades citadas anteriormente. O controle do efluente como um todo tem por base o conhecimento das concentrações ambientais do efluente, ou seja, de uma mistura complexa de componentes e da toxicidade dessa mistura. Toxicidade é entendida como propriedade inerente ao agente químico que produz efeitos danosos a um organismo quando este é exposto durante um certo tempo a determinadas concentrações (Cairns & Dickson, 1980, apud Gonçalves). Segundo essa abordagem, a enorme gama de fatores e interações em misturas complexas pode ser reduzida a uma única variável, ou seja, à toxicidade da mistura. Caso sejam conhecidas a toxicidade e as concentrações ambientais da mistura, isto é, do efluente, pode-se realizar uma avaliação do risco que o lançamento do efluente representa para a biota aquática. No entanto, essa abordagem também apresenta

algumas limitações, a saber: não é possível determinar a causa específica da toxicidade, o resultado é específico para uma dada situação e há algumas dificuldades inerentes ao método de determinação da variável toxicidade.⁷

Inicialmente, testes de toxicidade, procedimentos, organismos e pontos finais eram escolhidos com base principalmente em fatores não ecológicos, por exemplo, conveniência e disponibilidade, pois os fatores ecológicos eram geralmente irrelevantes. Muitos dos primeiros problemas ambientais na América do Norte e Europa eram agudos e óbvios, por exemplo, envolviam mortalidades persistentes sobre grandes áreas devido à falta de oxigênio. Foram necessários testes que mostrassem diferenças entre áreas impactadas e áreas de referência e que poderiam então ser usados para medir a severidade relativa dos impactos (priorização de problemas) e para analisar a efetividade de quaisquer medidas de remediação adotadas.¹⁴

A priorização de problemas foi o argumento para colocar peixes em gaiolas em correntes contaminadas ou em tanques em laboratório e medir o tempo necessário para que 50% dos peixes morressem (a TLM_{50}). Esta foi uma medida rápida e efetiva, em muitos casos na primeira metade deste século na América do Norte e Europa, a TLM_{50} foi medida em minutos, o que ainda pode ser o caso em outras partes do mundo. Uma estimativa da remediação foi determinada avaliando a diluição requerida para matar 50% das espécies do teste em 96h (a CL_{50} , que ainda é comumente usada).¹⁴

As Metas regulatórias, que geralmente orientaram o desenvolvimento dos métodos de toxicidade, também têm mudado ao longo das últimas décadas, de reparar os danos e restaurar a vida (abordagens reativas) para aumentar a proteção e a preservação dos ecossistemas (abordagens proativas). Essa mudança reflete um sucesso inicial, porém incompleto nos efeitos de remediação. Por exemplo, áreas que a um tempo foram destituídas de vida agora suportam populações de organismos, mas em alguns casos esses organismos são menos saudáveis do que o desejado. Nestes casos, testes de toxicidade continuam, medindo a concentração efetiva (CE_{50}), que não é restrita a mortalidade como ponto final. Respostas tais

como o crescimento e reprodução foram reconhecidas em meados dos anos 1970 como geralmente mais sensíveis que a mortalidade medida em uma CL₅₀ [...], e são atualmente medidas rotineiramente. A sobrevivência é ainda medida, particularmente devido ao fato de que ainda permanecem casos (e contaminantes) onde os dados de sobrevivência são mais indicadores mais sensíveis de toxicidade do que crescimento ou reprodução (Borgmann *et al*, 1993, apud Chapman, 1995).

Mudanças na ciência, nas regras e na situação resultaram em uma ênfase crescente na ecologia. A evolução da toxicologia para ecotoxicologia reflete isto, especificamente porque a extrapolação do laboratório para o campo é considerada muito importante. Portanto, estudos ecotoxicológicos devem ser baseados em ciência sólida e especificamente definidos para alcançar máxima utilidade em tomada de decisão.¹⁴

3.3.1.1 Indicação do uso de testes de toxicidade para diferentes tipos de amostra

Os ensaios de toxicidade são úteis e necessários para a caracterização de amostras ambientais. Muitos esforços têm sido direcionados para o desenvolvimento de novos métodos ou o aperfeiçoamento dos métodos já existente, especialmente no que diz respeito à sensibilidade dos teste e ao tempo de exposição. Os métodos disponíveis são numerosos e permitem desde a observação de efeitos drásticos, como a letalidade, até alterações sutis de comportamento ou mesmo alterações em reações bioquímicas.¹¹

Com o objetivo de otimizar e orientar a utilização dos testes de toxicidade, na Tabela 2 estão elencados, para cada tipo de amostra, alguns dos possíveis objetivos de estudo e os ensaios propostos para atender a esses objetivos.¹¹

Tabela 2 – Indicação para utilização de ensaios de toxicidade.

Tipo de amostra	Objetivo do estudo	Ensaios indicados
Água continental (rio, represa e lago)	Avaliação da qualidade de águas superficiais em programas de monitoramento ambiental	Toxicidade crônica com <i>Ceriodaphnia dubia</i> e/ou com peixes
	Avaliação da qualidade de água onde houve mortandade de peixes	Toxicidade aguda com <i>Daphnia</i> , peixes ou bactérias (testes exploratórios)
	Atendimento a projetos de pesquisa para avaliação da qualidade de águas	Toxicidade aguda, crônica, inclusive testes exploratórios
Água marinha (mar e estuário)	Avaliação da qualidade de água em programas de monitoramento ambiental	Toxicidade crônica com ouriço-do-mar
	Avaliação da toxicidade da fração hidrossolúvel de petróleo (em caso de derrame de petróleo no mar)	Toxicidade crônica com ouriço-do-mar ou toxicidade aguda com <i>Mysidopsis juniae</i>
Sedimento de águas continentais	Avaliação de toxicidade	Toxicidade com <i>Hyalella</i>
Água intersticial de sedimentos de águas continentais	Avaliação de toxicidade	Qualquer teste exploratório disponível
Água intersticial de sedimentos marinhos e estuarinos	Avaliação de toxicidade	Qualquer teste disponível com organismo marinho
Efluentes líquidos	Estabelecimento de critérios para a proteção da vida aquática de águas continentais (efluentes lançados em águas de classes 2 e 3)	Toxicidade aguda com <i>Daphnia</i> (48h), peixes ou algas (96h) Toxicidade crônica com <i>Ceriodaphnia dubia</i> (7 dias)
	Estabelecimento de critérios para a proteção da vida marinha/estuarina	Toxicidade aguda com misidáceo e crônica com ouriço-do-mar
Efluentes líquidos lançados em estações de tratamento de esgoto (ETE)	Estabelecimento de critérios para lançamento em ETE	Toxicidade para avaliar a inibição da respiração microbiana em lodo ativado, segundo Norma ISSO 8192 (1986)
Solos	Avaliação de toxicidade do solo propriamente dito	Toxicidade com <i>Eisenia fetida</i> (minhoca)
	Avaliação de toxicidade de lixiviado artificial de solo	Qualquer teste exploratório disponível
Chorume de sistema de destinação de resíduos sólidos	Avaliação da toxicidade de chorume que cai em corpos d'água	Toxicidade aguda com <i>Daphnia</i> (48h), peixes ou algas (96h) Toxicidade crônica com <i>Ceriodaphnia dubia</i> (7 dias)
Resíduos sólidos	Avaliação da toxicidade de lixiviados (lixiviação em laboratório)	Qualquer teste exploratório disponível

Observação: São considerados testes exploratórios, utilizados apenas como instrumento de medida de toxicidade, aqueles com *Daphnia similis* (24h), com peixes (24h) e com a bactéria *Vibrio fischeri* (15 minutos ou 2 horas)

Fonte: Zagatto *et al.*, 1993

Um dos usos mais difundidos dos ensaios ecotoxicológicos é o da avaliação da toxicidade de agentes químicos visando conhecer uma de suas características inerentes, a toxicidade, e, a partir desse conhecimento, estimar, juntamente com outras informações ecotoxicológicas, seu potencial de risco e/ou seu nível de periculosidade ao ambiente. ¹¹

Os ensaios de toxicidade, embora sejam excelentes para diagnóstico da qualidade ambiental e controle da poluição, podem ser escolhidos, utilizados e ter seus resultados interpretados de forma inadequada. Por exemplo, os resultados de ensaios de toxicidade com organismos aquáticos não podem ser extrapolados ao homem, pois não se dispõe ainda de dados científicos que correlacionem a toxicidade a organismos aquáticos com a toxicidade ao homem quanto à qualidade da água para potabilidade. Não se deve correlacionar, também, resultados de ensaios de toxicidade com organismos aquáticos com organismos de lodo ativado, tampouco com organismos de solo. Além disso, não se pode extrapolar resultados de ensaios de toxicidade com organismos marinhos para o ambiente de água doce e vice-versa. ¹¹

Há a necessidade de proceder à análise crítica quanto à escolha dos métodos disponíveis para os diferentes objetivos dos trabalhos desenvolvidos, o que poderá direcionar melhor os estudos futuros. Esta análise é recomendada não só para estudos com amostras ambientais, como também para a classificação de produtos químicos, ou avaliação dos riscos que esses produtos impõem ao ambiente. ¹¹

O ensaio de toxicidade aguda pode ser definido como aquele que avalia os efeitos, em geral severos e rápidos, sofridos pelos organismos expostos ao agente químico, em curto período de tempo, geralmente de um a quatro dias. Devido à facilidade de execução, curta duração e baixo custo, os ensaios de toxicidade aguda foram os primeiros a serem desenvolvidos e, portanto, constituem a base de dados ecotoxicológicos (Birge et al., 1988 apud Zagatto). ¹¹

Nos ensaios de toxicidade aguda usualmente os critérios de avaliação são a mortalidade e a imobilidade dos organismos-teste. Em geral, observam-se mortalidade para peixes e imobilidade para invertebrados. Esses critérios são utilizados porque são facilmente determinados e têm significado biológico e ecológico para o ambiente (van Leeuwen, 1988^a apud Zagatto). ¹¹

No ambiente aquático, devido a fatores de diluição, em geral, os organismos estão expostos a níveis subletais dos poluentes, a menos que estejam em local cujas concentrações de contaminantes possam causar efeitos agudos. Esta exposição dos organismos ao agente químico, em níveis subletais, pode não levar à morte do organismo, mas pode causar distúrbios fisiológicos e/ou comportamentais a longo prazo. Esses efeitos não são detectados em testes de toxicidade aguda, sendo necessário o uso do teste de toxicidade crônica, o qual permite avaliar os efeitos adversos mais sutis aos organismos expostos. ¹¹

No Brasil, ensaios com misidáceos têm sido utilizados para avaliação da toxicidade de produtos químicos, efluentes, dispersantes, petróleo e misturas petróleo/dispersante, amostras ambientais e fluidos de perfuração. Esses ensaios têm utilizado principalmente as espécies *Mysidopsis juniae* e *Mysidium gracile* (Badaró-Pedroso et al., 2002). ¹¹

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizadas três etapas neste estudo: a etapa 1 (ensaios laboratoriais preliminares) consistiu na avaliação da eficiência biocida e de parâmetros ecotoxicológicos de diferentes composições de fluidos tratadas ou não com raios ultravioleta, a etapa 2 (ensaios estáticos em *loop* – circuito fechado) consistiu em avaliações da composição que apresentou melhor desempenho na etapa 1 em *loops* metálicos de escala de bancada e a etapa 3 (ensaios estáticos em escala piloto) consistiu em avaliações da composição que apresentou melhor desempenho na etapa 1 em uma simulação das condições de uma operação de instalação de dutos.

A composição utilizada, atualmente pela PETROBRAS, é a seguinte:

- Água do mar natural;
- Bissulfito de sódio 40% v/v (200 µl/l) – usado como seqüestrante de oxigênio;
- Sulfato de tetrakis(hidroxi)metilfosfônio (THPS) 75% v/v (50 µl/l) – usado como agente biocida;
- Cloreto de alquildimetilbenzilamônio 50% v/v (10 µl/l) – usado como agente biodispersante;
- Fluoresceína 20% v/v (40 µl/l) – usado como indicador colorido para identificação de eventuais vazamentos nos dutos.

Os valores entre parênteses são as respectivas concentrações finais de cada componente no FTTH.

Neste estudo, as condições experimentais foram mais abrangentes do que em estudos anteriores realizados pelo Centro de Pesquisas da PETROBRAS (CENPES), com o objetivo de avaliar a eficiência biocida em uma faixa maior de

concentrações de THPS, o impacto da temperatura, o efeito do uso do seqüestrante de oxigênio e o uso do tratamento prévio com ultravioleta.

4.1 Etapa 1 – ensaios preliminares de caracterização dos FTTH

Foram testadas três concentrações do composto biocida (THPS): 5, 15 e 25 ppm, e três temperaturas de hibernação diferentes: 5°C, 12,5°C e 20°C. Foram testados ainda o uso de radiação ultravioleta para desinfecção prévia da água do mar e o uso de bissulfito de sódio como seqüestrante de oxigênio.

As concentrações dos outros componentes (à exceção do THPS) foram mantidas como citadas anteriormente.

Foi realizado um planejamento de experimentos, de acordo com metodologia estatística específica com vistas à otimização do número de experimentos a serem realizados.

A Tabela 3 mostra o escopo geral do planejamento dos experimentos realizados. Os pontos centrais (valores médios de concentração de THPS e temperatura) foram realizados em triplicata para uso em cálculos estatísticos.

Tabela 3 – Escopo geral dos experimentos de caracterização dos FTTH

Experimento	Concentração THPS (ppm)	Temperatura (°C)
1	5	5
2	25	5
3	5	20
4	25	20
5 (ponto central)	15	12,5
6 (ponto central)	15	12,5
7 (ponto central)	15	12,5

O planejamento acima foi repetido para quatro condições de preparação do fluido mostradas na Tabela 4.

Tabela 4 – Condições de teste dos FTTH na etapa 1

Condição	UV	Seq. de oxigênio	Sal quaternário de amônio
A	+	+	+
B	-	+	+
C	+	-	+
D	-	-	+

Onde: (+) significa o uso ou aplicação e (-) significa a ausência ou não aplicação.

4.1.1 Preparação do Fluido

O fluido utilizado nos ensaios foi preparado com água do mar natural coletada no Terminal da Baía da Ilha Grande (TEBIG) da TRANSPETRO em Angra dos Reis, Rio de Janeiro, a 5 m de profundidade e armazenada em frascos de polietileno como mostrado nas Fotografias 1, 2, 3 e 4.



Fotografias 1, 2, 3 e 4 – Coleta e armazenamento de água do mar natural.

A radiação UV foi aplicada com o uso de um equipamento que conta com uma lâmpada de baixa pressão que emite luz com comprimento de onda da ordem de 254 nm (na faixa do UV-C), com 30 mW/cm² de intensidade. O tratamento foi feito em fluxo com vazão controlada para obter um tempo de retenção de 10 minutos (Fotografias 5 e 6).



Fotografias 5 e 6 – Tratamento da água do mar com UV.

Os produtos químicos foram adicionados manualmente. Foram adicionados cupons metálicos aos frascos para que no fluido estivessem eventuais produtos de corrosão, que podem influenciar sobremaneira os resultados ecotoxicológicos (Fotografias 7 e 8).



Fotografias 7 e 8 – Preparação dos fluidos e colocação de cupons.

Uma parte dos fluidos foi enviada para análise imediatamente (amostras de tempo zero) e parte dos fluidos foi armazenada em frascos de polietileno previamente esterilizados em autoclave, para então ficarem hibernando durante 120 dias em estufas com temperatura controlada. Ao final da hibernação as amostras de tempo 120 foram submetidas às mesmas análises que as amostras de tempo zero.

Os produtos comerciais utilizados foram FONGRABAC THPS (75%) como agente biocida, SEQUEST OS 40 (bissulfito de sódio) como seqüestrante de oxigênio, DODIGEN 1611 (cloreto de alquildimetilbenzilamônio) como agente biodispersante e FLUORENE R2 (fluoresceína) como indicador colorido.

Com exceção do FLUORENE R2, todos os demais produtos são fornecidos pela empresa Clariant.

A fluoresceína foi adicionada a todas as composições na concentração de 40 µl/l.

4.1.2 Parâmetros Avaliados

A Tabela 5 abaixo mostra os parâmetros analisados durante esta etapa.

Tabela 5 – Parâmetros de monitoramento da etapa 1

Parâmetros Químicos	Parâmetros Microbiológicos	Parâmetros Toxicológicos
pH	Bactérias Redutoras de Sulfato Mesofílicas (m-BRS)	<i>Mysidopsis juniae</i> (ensaios agudos)
Temperatura	Bactérias Anaeróbicas Heterotróficas Totais (BANHT)	<i>Lytechnus variegatus</i> (ensaios crônicos)
Fósforo Total	Bactérias Facultativas Heterotróficas Totais (BFHT)	<i>Vibrio fisheri</i> (ensaios agudos)
THPS residual (calculado)	Bactérias Precipitantes de Ferro (BPF)	
Oxigênio Dissolvido (OD)		

O pH, foi realizado de acordo com a metodologia estabelecida pela norma ASTM D1293-99. O teor de oxigênio dissolvido foi realizado de acordo com a metodologia estabelecida pela norma ASTM D888-09. A temperatura foi determinada através do método descrito na norma 2550 que consta da compilação Standard Methods for the

Examination for Water and Waste Water, editada em conjunto pela American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) e pela Water Environment Federation (WEF).

O teor de fósforo total foi determinado pela técnica de Espectrometria de Massa com Ionização por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) para verificação da dosagem de THPS em cada formulação através de cálculo estequiométrico com base em sua massa molecular.

As análises microbiológicas realizadas incluíram a quantificação e a detecção de bactérias redutoras de sulfato mesófilas (m-BRS), quantificação de bactérias anaeróbias heterotróficas totais (BANHT) pela técnica do Número Mais Provável (NMP) descrita a seguir. Bactérias facultativas heterotróficas totais (BFHT) e bactérias precipitantes de ferro (BPF) foram determinadas pela técnica da contagem em placas, também descrita a seguir.

Todos os meios de cultura utilizados foram preparados com água do mar sintética preparada segundo a norma técnica ASTM D 1141 com modificações. A Tabela 6 abaixo mostra os reagentes e a quantidade necessária de cada um para o preparo de 1 L de solução.

Tabela 6 – Composição da água do mar sintética

Reagente	Quantidade (g)
NaF	0,003
SrCl ₂ .6H ₂ O	0,02
H ₃ BO ₃	0,03
KBr	0,1
KCl	0,7
CaCl ₂ .2H ₂ O	1,113
Na ₂ SO ₄	4,0
MgCl ₂ .6H ₂ O	10,78
NaCl	23,5
Na ₂ SiO ₃ .9H ₂ O	0,02
Na ₄ EDTA	0,001
NaHCO ₃	0,2

Os reagentes foram dissolvidos um a um, lentamente em água destilada sob agitação constante em um balão de 1000 ml, certificando-se da dissolução de cada um para evitar precipitação. O volume final foi ajustado com água destilada, e o pH foi corrigido para $8,00 \pm 0,5$ com solução de NaOH 1,0 N ou HCl 1N, com o auxílio de um medidor eletrônico de pH. A solução final foi filtrada em membrana de 0,45 μm .

Número Mais Provável (NMP):

As amostras foram homogeneizadas em agitador de tubos, por um período de 30 segundos. Foi inserida uma seringa estéril, através dos septos de borracha dos frascos que continham as amostras.

Retirou-se com o auxílio desta seringa, 1 mL de amostra bruta e injetou-se no frasco de diluição contendo 9 mL de solução salina redutora para diluição. O frasco foi identificado como 10^{-1} . Em cada um dos 3 frascos de contagem, contendo 9 mL de meio de cultura, injetou-se 1 mL de amostra bruta. Os frascos foram identificados como 10^0 .

Foi feita uma homogeneização do frasco de diluição 10^{-1} em agitador de tubos, por um período de 30 segundos. Inseriu-se uma nova seringa estéril através do septo de borracha do frasco de diluição 10^{-1} .

Retirou-se 1 mL do frasco de diluição 10^{-1} , injetou-se em outro frasco de diluição, contendo 9 mL de solução salina redutora para diluição e identificou-se como frasco de diluição 10^{-2} . Em cada um dos 3 frascos de contagem, contendo 9 mL de meio de cultura, injetou-se 1 mL de solução do frasco de diluição 10^{-1} . Os frascos de contagem foram identificados como 10^{-1} .

Este procedimento foi repetido até que se atingisse o frasco de diluição 10^{-7} e o frasco de contagem 10^{-7} .

A Figura 3 mostra as diluições.

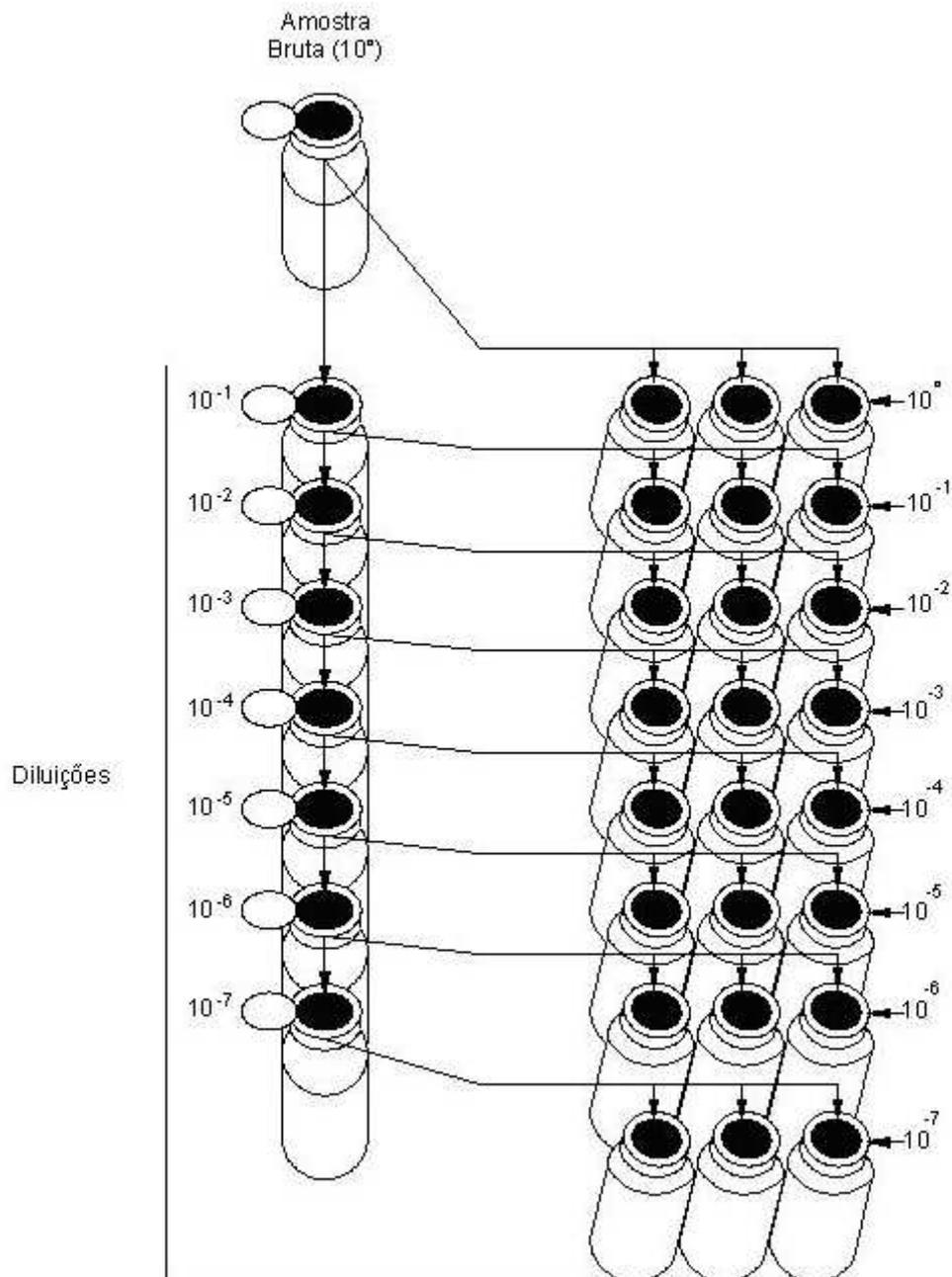


Figura 4 – Fluxograma do procedimento de diluição para contagem de BRS.

Os kits montados com as diluições acima descritas foram incubados em estufa com temperatura controlada em 30 °C por 28 dias.

A densidade de microrganismos foi expressa como NMP por mL, o qual é obtido através da Tabela 7, em que são dados os limites de confiança de 95% para cada valor de NMP determinado.

Foi utilizado o método de Harrigan que considera que os inóculos iniciais da amostra bruta são: 10/10 (10^0 ou 1), 1/10 (10^{-1} ou 0,1) e 0,1/10 (10^{-2} ou 0,01).

Além disso, para o cálculo do NMP foi multiplicado o valor do NMP/mL da tabela pelo fator de diluição da primeira diluição da série selecionada para emissão dos resultados.

Tabela 7 – Exame Microbiológico – NMP por W. F. Harrigan.

Número de frascos positivos observados em cada diluição			Fator do NMP por mL da primeira diluição	Categoria	Intervalos de Confiança (95%) (Nota)
1 ^a	2 ^a	3 ^a			
0	0	0	0	-	
0	0	1	0,3	3	
0	1	0	0,3	2	<0,1-1,7
0	1	1	0,6	4	
0	2	0	0,6	4	
1	0	0	0,4	1	<0,1-2,1
1	0	1	0,7	3	
1	0	2	1,1	4	
1	1	0	0,7	2	0,2-2,8
1	1	1	1,1	4	
1	2	0	1,1	3	
1	2	1	1,5	4	
1	3	0	1,6	4	
2	0	0	0,9	1	0,2-3,8
2	0	1	1,4	3	
2	0	2	2,0	4	
2	1	0	1,5	2	0,5-5,0
2	1	1	2,0	4	
2	1	2	3,0	4	
2	2	0	2,0	3	
2	2	1	3,0	4	
2	2	2	3,5	4	
2	2	3	4,0	4	
2	3	0	3,0	4	
2	3	1	3,5	4	
2	3	2	4,0	4	
3	0	0	2,5	1	<1,0-13
3	0	1	4,0	2	1,0-18,0
3	0	2	6,5	4	
3	1	0	4,5	1	1,0-21,0
3	1	1	7,5	2	2,0-28,0
3	1	2	11,5	3	
3	1	3	16,0	4	
3	2	0	9,5	1	3,0-38,0
3	2	1	15,0	2	5,0-50,0
3	2	2	20,0	3	
3	2	3	30,0	4	
3	3	0	25,0	1	<10-140
3	3	1	45,0	1	10-240
3	3	2	110,0	1	30-480,0
3	3	3	140,0	-	

Contagem Em Placas: volumes adequados da amostra foram inoculados em placas de Petri com posterior adição de meio de cultura fundido (técnica *pour plate*). Após o período de incubação de 5 dias à 30 °C, foi feita a contagem das Unidades Formadoras de Colônias de bactérias (UFC). A densidade de microrganismos é expressa em UFC/mL.

O desempenho das composições em termos de controle microbiológico foi avaliado comparando os resultados obtidos entre si e, também, em relação aos valores máximos previstos na Norma N-2464 – Tabela C-3 e transcritos na Tabela 8 abaixo.

Tabela 8 – Critérios de desempenho controle microbiológico

Parâmetros	Resultados	Classificação da Qualidade da Água
Bactérias Anaeróbias Heterotróficas Totais (BANHT)	0-10 ² UFC/mL >10 ² UFC/mL	Boa a razoável. Ruim.
Bactérias Facultativas Heterotróficas Totais (BFHT)	0-10 ³ UFC/mL >10 ³ UFC/mL	Boa a razoável. Ruim.
Bactérias Precipitantes de Ferro (BPF)	0-10 UFC/mL >10 UFC/mL	Boa a razoável. Ruim.

4.1.2.1 Ecotoxicologia

Em atividades de descarte de fluidos no oceano, o órgão regulador brasileiro solicita que sejam estudados parâmetros ecotoxicológicos relativos a efeitos agudos e crônicos no corpo receptor. Comumente são solicitados ensaios agudos com *Mysidopsis juniae* e ensaios crônicos com *Lytechinus variegatus*. Foram realizados também ensaios agudos com *Vibrio fischeri* para ampliar os níveis tróficos abordados neste estudo.

Ensaio de toxicidade aguda com misidáceos

Este método consiste basicamente na exposição de jovens de 3 dias de idade (obtidos de fêmeas coletadas em campo) ou com 1 a 8 dias (de fêmeas cultivadas em laboratório) a diferentes concentrações do agente tóxico por um período de 96 horas. Ao final determina-se a CL_{50} , 96 h. Na Tabela 9 consta um resumo das condições de teste com *M. juniae* e *M. gracile*.

Tabela 9 – Resumo das condições de teste de toxicidade aguda com *Mysidopsis juniae*.

Condições	<i>Mysidopsis juniae</i>
Água de diluição	Água do mar natural ou artificial
Temperatura	24 ±1 °C
Salinidade	33,5 ± 1,5
Luz	± 500 lux
Fotoperíodo	12 h luz : 12 h escuro
Aeração	Nenhuma se OD > 40% de saturação
Tamanho do recipiente-teste	Béquer de 400 ml
Volume das soluções-teste	200 ml
Idade dos organismos	3 dias (de campo) e 1 a 8 dias (de cultivo)
Alimentação	30 náuplios Artemia/jovem/dia 70 náuplios Artemia/jovem/dia
Nº organismos/frasco-teste	10
Nº de soluções-teste	Mínimo de 5 e 1 controle
Nº réplicas/concentração	3 para substância referência e no mínimo 4 para outras amostras
Duração do teste	96 h
Efeito observado	Letalidade
Critério para aceitação do teste	Mínimo 80% (organismos de campo) ou 90% (organismos do cultivo) de sobrevivência no controle
Expressão do resultado	CL ₅₀ ; 96h

Ensaio de toxicidade crônica, de curta duração, com *Lytechinus variegatus* ou *Echinometra lucunter* (ouriço-do-mar), e *Crassostrea rhizophorae* (ostra)

Os ouriços e as ostras têm sido utilizados em ensaios de toxicidade crônica com base na verificação de que a fertilização e o desenvolvimento larval são fases críticas para o crescimento normal do organismo e são sensíveis para detectar poluentes em ambientes marinhos.

Os ensaios consistem na exposição de embriões dos organismos a várias concentrações de uma amostra líquida durante 24-36 horas a fim de determinar a concentração que causa retardamento no desenvolvimento embrionário e/ou a ocorrência de anomalias nos organismos expostos. Com os resultados obtidos é possível calcular a Concentração de Efeito Não observado (CENO), que é a concentração teste que não apresenta diferença estatisticamente significativa entre o número de organismos afetados nas diferentes concentrações em relação ao controle, a Concentração de Efeito Observado (CEO), que é a concentração imediatamente superior a esta, ou Concentração de Efeito a 50% (CE₅₀), que é a concentração capaz de causar efeito em 50% dos organismos examinados, do agente químico. Na Tabela 10 consta o resumo das condições destes ensaios.

Tabela 10 – Resumo das condições de teste de toxicidade crônica com *Lytechnus variegatus*.

Condições	<i>Lytechnus variegatus</i>
Água de diluição	Água do mar natural
Temperatura	25 ± 2 °C
Salinidade	34 ±2
Luz	500 lux
Fotoperíodo	16 h luz : 8 h escuro
Aeração	Nenhuma se OD > 40% saturação
Tamanho do recipiente-teste	Tubo de ensaio > 10 ml
Volume das soluções-teste	10 ml
Nº organismos/frasco-teste	300
Nº soluções-teste	Mínimo de 5 e 1 controle
Nº réplicas/concentração	Mínimo de 3 para todas as amostras
Duração do teste	24 a 28 horas
Efeito observado	Retardamento ou anormalidade dos embriões
Critério de aceitação do teste	Mínimo de 80% de larvas pluteus normais no controle
Expressão do resultado	CENO, CEO, CI; 24h

Ensaio de toxicidade crônica, de curta duração, com *Vibrio fischeri*.

Foi utilizado o método descrito na norma ABNT NBR 15411-3: 2006 intitulada “Qualidade de Água – Determinação do efeito inibitório de amostras de água sobre a emissão de luz de *Vibrio fischeri* (Ensaio de bactéria luminescente) – Parte 3: Método utilizando bactérias liofilizadas”. Esta norma descreve três métodos para

determinação da inibição da luminescência emitida pela bactéria marinha *Vibrio fischeri*. Na Tabela 11 consta o resumo das condições destes ensaios.

Tabela 11 — Resumo das condições de teste de toxicidade aguda com a bactéria *Vibrio fischeri*.

Condições	<i>Vibrio fischeri</i>
Equipamento Utilizado	Sistema MICROTOX®
Tipo de ensaio	Agudo
Condição de ensaio	Estático: 30 min., 15 min. (5 min. opcional)
Organismo-teste	Bactéria liofilizada (bactéria luminescente)
Água de diluição	Solução Cloreto de Sódio (20g/L)
Volume da solução-teste por recipiente	1 mL
Número mínimo de soluções-testes (1)	Quatro, mais controle
Número mínimo de replicatas por soluções-testes	1 (2)
Alimentação	Nenhuma
Temperatura	15°C ± 1
pH	Entre 6,0 a 8,5
Renovação da solução-teste	Sem renovação
Efeito observado	Inibição da Luminescência
Expressão dos resultados	CE(I) ₂₀ , CE(I) ₅₀ , CE ₂₀ , CE ₅₀ ou FT

(1) Não aplicável para resultados qualitativos e em FT.

(2) No Equipamento de Microtox o Ensaio pode ser realizado com 3 amostras sem replicatas ou 1 única amostra com 3 replicatas.

4.2 Etapa 2 – Ensaio Estáticos em *Loop* (Circuito Fechado)

Esta etapa teve como objetivo a avaliação da eficiência de controle do crescimento microbiano (bactérias planctônicas e sésseis) e avaliação da corrosividade da composição de melhor desempenho, em uma simulação das condições de uma operação de instalação de dutos.

Para esta etapa, foram construídos quatro *loops* metálicos em aço carbono, cada um com diâmetro interno de $\frac{3}{4}$ " e capacidade de aproximadamente 2 litros de fluido de teste hidrostático e hibernação, além de comportar o posicionamento de 5 cupons para avaliação de parâmetros de corrosão e de crescimento de biofilmes. Os cupons foram confeccionados também em aço carbono. As Fotografias 9 e 10 mostram os *loops* construídos.



Fotografias 9 e 10 – *Loops* metálicos.

Os loops foram pintados (para evitar corrosão externa) e colocados sob radiação UV em uma câmara de fluxo laminar com comprimento de onda de 252 nm, juntamente com os cupons (Fotografias 11 e 12).



Fotografias 11 e 12 – Loops e cupons sob radiação UV.

Nesta etapa, além da influência do uso de UV como técnica de desinfecção (Fotografia 13), foi testado ainda, o impacto da retirada do sal quaternário de amônio da formulação, nos desempenhos de controle microbiológico, controle de corrosão e de ecotoxicologia.



Fotografia 13 – Tratamento da água com radiação UV.

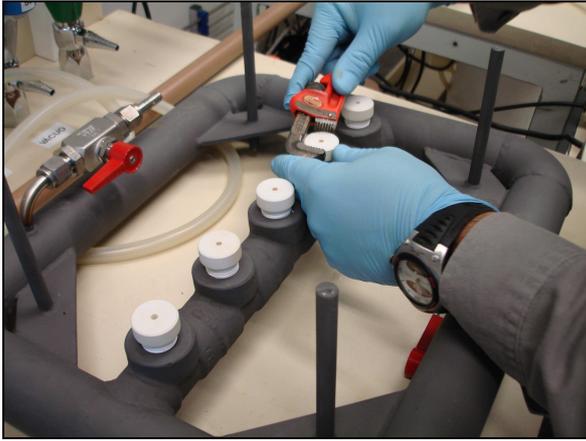
Os fluidos foram formulados manualmente (Fotografia 14) utilizando 25 ppm de THPS, seguindo a receita já mencionada na Etapa 1. Os fluidos foram analisados imediatamente após sua preparação (Fotografia 15).



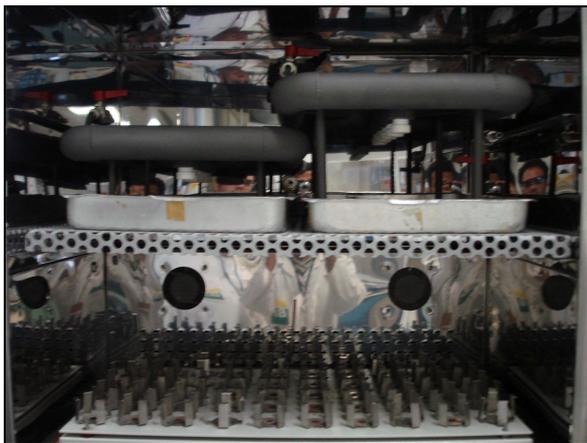
Fotografias 14 e 15 – Preparação e análise dos fluidos.

Cada *loop* foi montado e preenchido com um respectivo fluido, e todos ficaram em período de hibernação por 90 dias em câmaras frias para que suas temperaturas se mantivessem constantes em 20 °C (Fotografias 16, 17, 18 e 19). A temperatura escolhida representa o cenário mais próximo do ideal para o crescimento microbiológico testado na etapa anterior e, portanto o pior cenário do ponto de vista operacional.

A temperatura de hibernação está intimamente relacionada com a profundidade na qual o duto ficará operando. Em águas profundas, como na bacia de Campos, a temperatura no assoalho marinho fica por volta de 4 °C, o que contribui para a inibição do crescimento microbiológico, e em águas mais rasas a temperatura não fica acima de 15 °C (regiões norte e nordeste).



Fotografias 16 e 17 – Montagem e preenchimento dos loops metálicos.



Fotografias 18 e 19 – Loops preenchidos com água tratada com UV e sem tratamento respectivamente.

Com isso, foi possível obter 4 condições de fluidos hibernando. A Tabela 12 mostra o escopo de trabalho para esta etapa.

Tabela 12 – Configuração dos loops metálicos

Com UV		Sem UV	
Com sal quaternário de amônio	Sem sal quaternário de amônio	Com sal quaternário de amônio	Sem sal quaternário de amônio

A Tabela 13 mostra os parâmetros estudados nesta etapa.

Tabela 13 – Parâmetros de monitoração para a etapa de *loop*

Parâmetros Físico- Químicos	Parâmetros Microbiológicos	Parâmetros de Corrosão
Temperatura	Bactérias Redutoras de Sulfato mesofílicas (m-BRS), planctônicas e sésseis, Bactérias Anaeróbicas Heterotróficas Totais (BANHT), planctônicas e sésseis,	Densidade de Pites
Teor de fósforo total	Bactérias Facultativas Heterotróficas Totais (BFHT)	
THPS residual (calculado)	Planctônicas e Sésseis, Bactérias Precipitantes de ferro, planctônicas e sésseis	
Teor de sulfeto total		
Teor de mercapteto		

Além das análises acima, os cupons foram avaliados quanto à formação de biofilmes via análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) nas instalações do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), no Rio de Janeiro.

O *loop* foi preenchido de forma a se evitar a formação de bolsões de ar e mantido completamente inundado e selado.

A radiação UV foi fornecida pelo mesmo equipamento utilizado na Etapa 1. O tratamento também foi feito em fluxo (para simular uma operação em campo), com vazão controlada para garantir um tempo de retenção de 10 minutos, para que houvesse tempo suficiente para que a dosagem de UV fosse a desejada.

Parte dos fluidos foi enviada para análises (tempo zero) e amostras foram retiradas ao final do período de hibernação para avaliação do comportamento do fluido.

Assim como na etapa de caracterização, as análises microbiológicas realizadas incluíram a quantificação e a detecção de bactérias redutoras de sulfato mesófilas (m-BRS) e quantificação de bactérias anaeróbias heterotróficas totais (BANHT). Todos os meios de cultura utilizados foram preparados com água do mar sintética. As análises microbiológicas foram realizadas conforme descrito na etapa anterior.

Os teores de sulfeto e mercapteto foram realizados para a avaliação da geração de subprodutos metabólicos potencialmente danosos à integridade dos dutos metálicos, de acordo com a norma 4500 - S²⁻ SULFIDE que consta da compilação Standard Methods for the Examination for Water and Waste Water.

O desempenho das composições em termos de controle microbiológico foi avaliado comparando os resultados obtidos entre si e, também, em relação aos valores máximos previstos na Norma N-2464 – Tabela C-3 e transcritos na Tabela 6 anteriormente.

4.3 Etapa 3 – Ensaio Estático em Escala Piloto

Os ensaios em escala piloto foram realizados nas instalações do Centro de Tecnologia em Dutos (CTDUT) em Duque de Caxias, RJ. Esta instituição conta com um duto em U de 100 m de comprimento e diâmetro de 14”, nos quais foram feitos os testes. Esta linha possui lançadores/recebedores de pig nas duas extremidades (Fotografia 20).



Fotografia 20 – Duto de 14” instalado no CTDUT.

Foram instalados, neste duto, pontos de monitoramento da corrosão via sondas de resistência de polarização linear (LPR), pontos de inserção de cupons de corrosão, pontos de inserção de biocupons e válvulas para amostragem de fluido.

Por ser uma linha aérea e exposta ao sol, a temperatura do fluido poderia atingir valores muito altos, o que poderia fazer com que o experimento não representasse de maneira correta uma situação de campo. Para evitar esse efeito, foi construído um sistema para refrigeração da linha, que constou de cobertura para impedir a ação da luz solar, e de um sistema de gotejamento, recirculação e refrigeração da água do ciclo conforme mostrado nas Fotografias 21, 22 e 23.



Fotografias 21, 22 e 23 – Cobertura e sistema de gotejamento de água para refrigeração do duto.

O controle da temperatura do duto foi avaliado online com monitoramento 24h. Foram instalados três termopares na linha: um ponto perto de cada lançador/recebedor de pig e um ponto o mais equidistante possível dos lançadores/recebedores de pig.

Diariamente os dados eram compilados em relatórios como o mostrado no Anexo 1. Estes relatórios eram enviados periodicamente para acompanhamento da temperatura do sistema.

A água do mar foi coletada no TEBIG em Angra dos Reis, para que as características da água fossem as mais próximas possíveis das da água coletada para a etapa de caracterização.

A Tabela 14 abaixo mostra os parâmetros de monitoração utilizados nesta etapa.

Tabela 14 – Parâmetros de monitoração para a etapa piloto

Parâmetros Físico-Químicos	Parâmetros Microbiológicos	Parâmetros de Corrosão
Temperatura	Bactérias Redutoras de Sulfato mesofílicas (m-BRS), planctônicas e sésseis, Bactérias Anaeróbicas Heterotróficas Totais (BANHT), planctônicas e sésseis, Bactérias Facultativas Heterotróficas Totais (BFHT)	Taxa de corrosão
Teor de fósforo total		Densidade de Pites
Teor de ferro total		
THPS residual (calculado)		
Teor de sulfeto total	Planctônicas e Sésseis, Bactérias Precipitantes de ferro, planctônicas e sésseis	
Teor de mercaptetos		
Sólidos Totais		

Para a realização desta etapa foi adquirido um equipamento de tratamento de água com radiação UV da empresa Aquafine UV com sede em Valencia, Califórnia, EUA, que é a divisão industrial da empresa Trojan UV.

Este equipamento é capaz de tratar uma vazão máxima de 300 m³/h e conta com 8 lâmpadas capazes de gerar uma dosagem total de radiação de 42,699 mJ/cm², com comprimento de onda de 252 nm, com 85% de transmitância para água do mar, 208 a 240 V / 60 Hz, 2.140 W e 15 A.

As Fotografias 24 e 25 mostram o equipamento já montado em um skid para transporte e operação embarcado.



Fotografias 24 e 25 – Equipamento de tratamento UV de grandes vazões equipado em skid para operação embarcado.

A água foi tratada neste equipamento com vazão de trabalho de $150 \text{ m}^3/\text{h}$. O FTTH utilizado tinha a seguinte composição:

- Água do mar natural;
- Bissulfito de sódio 40% v/v ($200 \mu\text{l/l}$) – usado como seqüestrante de oxigênio;
- Sulfato de tetrakishidroximetilfosfônio (THPS) 75% v/v ($25 \mu\text{l/l}$) – usado como agente biocida;
- Cloreto de alquildimetilbenzilamônio 50% v/v ($10 \mu\text{l/l}$) – usado como agente biodispersante;
- Fluoresceína 20% v/v ($40 \mu\text{l/l}$) – usado como indicador colorido.

A composição escolhida foi a que apresentou melhor comportamento na etapa de laboratório para a temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Os componentes do fluido foram dosados em linha, com o auxílio de bombas dosadoras de produtos químicos. O tempo necessário para enchimento da linha foi de aproximadamente 5 minutos. Para garantir uma melhor homogeneização dos componentes, foi bombeado fluido durante 10 minutos sendo descartada a primeira parte da mistura injetada na linha. A Figura 5 abaixo mostra o alinhamento dos equipamentos para o ensaio e os locais dos pontos de monitoração na linha:

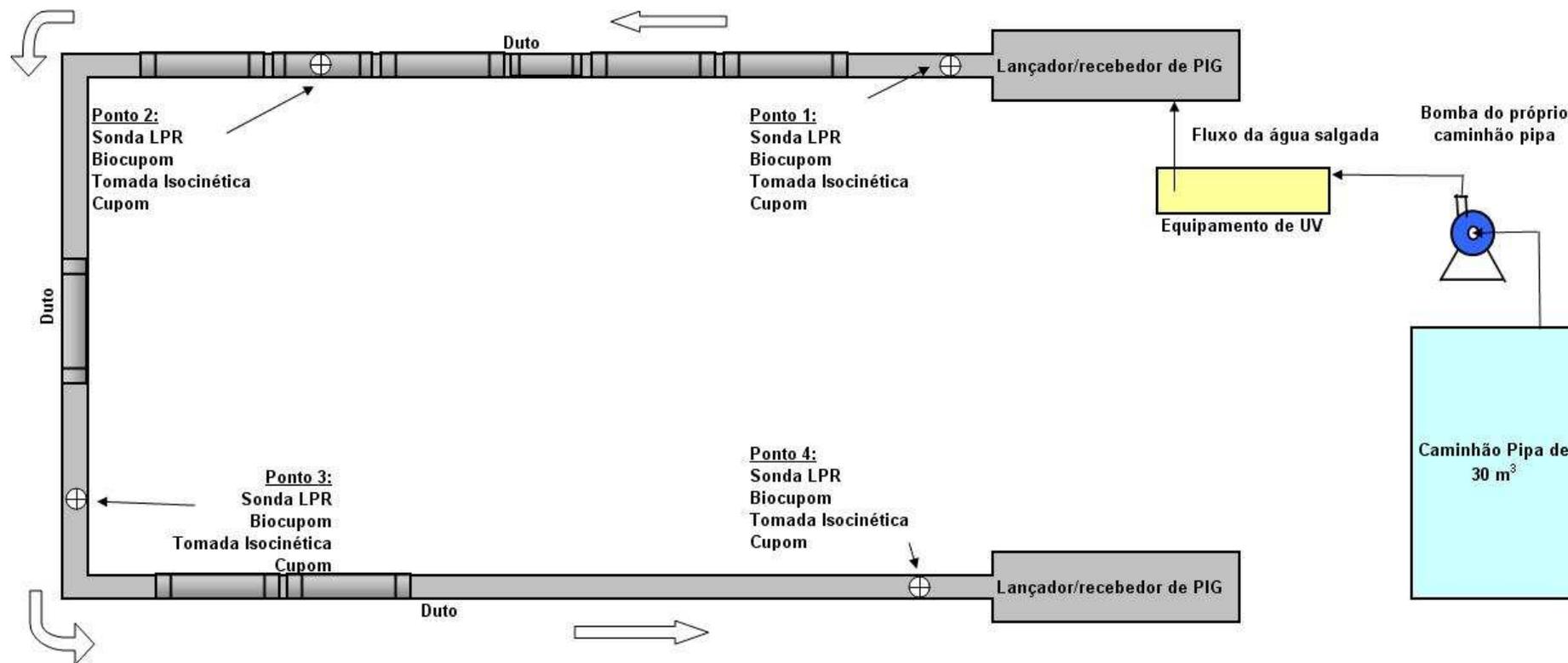


Figura 5 – Interligação do equipamento UV ao *loop* de 14", e posicionamento dos pontos de monitoramento da corrosão e de amostragem de fluido.

Foram coletadas amostras da água do mar utilizada para a formulação, do fluido imediatamente após sua preparação, e mensalmente, até o final de 90 dias do período de hibernação.

Durante a primeira semana de hibernação, o refrigerador de água do ciclo externo ao duto (para manutenção da temperatura) ficou sob operação intermitente em função de problemas de fornecimento de energia elétrica, e por isso foi realizada uma amostragem após 7 dias do início da hibernação para acompanhamento do crescimento microbiológico.

Com isso foram realizadas 5 campanhas de amostragem: Tempo zero, 7 dias de hibernação, 30 dias de hibernação, 60 dias de hibernação e 90 dias de hibernação.

Na primeira campanha (tempo zero), foram amostrados somente a água do mar bruta coletada e do fluido imediatamente após formulação (no ponto 1 mostrado no esquema acima).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Etapa 1 – ensaios preliminares de caracterização dos FTHH

5.1.1 Parâmetros Físico-químicos

Os parâmetros físico-químicos foram analisados para se obter maiores informações a respeito das mudanças no meio promovidas pela adição dos componentes do fluido. A Tabela 15 mostra os resultados obtidos para as amostras de tempo zero (T_0). A Tabela 16 mostra os resultados obtidos para as amostras que ficaram por 120 dias em hibernação (T_{120}).

Tabela 15 – Resultados físico-químicos das amostras T₀ (caracterização FTTH)

Tratamento	Código	pH	OD (mg/L)	Conc. THPS dosado (ppm)	P Total (mg/L)	THPS residual calculado (ppm)
UV e adição de seqüestrante de oxigênio	1A	6,40	0,2	5	0,87	5,71
	2A	6,43	1,1	25	4,1	26,89
	5A	6,51	0,1	15	2,5	16,40
	6A	6,53	0,18	15	2,7	17,71
	7A	6,53	0,13	15	2,4	15,74
Adição de seqüestrante de oxigênio somente	1B	6,50	0,20	5	1,3	8,53
	2B	6,56	0,13	25	4,2	27,55
	5B	6,54	0,13	15	2,5	16,40
	6B	6,57	0,13	15	3,1	15,74
	7B	6,58	0,05	15	2,7	15,74
UV sem adição de seqüestrante de oxigênio	1C	7,85	6,67	5	1,1	7,21
	2C	7,85	6,67	25	4,1	26,89
	5C	7,95	6,58	15	2,5	16,40
	6C	7,99	6,51	15	2,4	15,74
	7C	8,01	6,63	15	2,4	15,74
Sem uso de UV e ausência de seqüestrante	1D	8,04	7,31	5	1,4	9,18
	2D	7,95	6,36	25	4,0	26,23
	5D	7,98	6,78	15	2,9	19,02
	6D	7,99	6,49	15	2,9	19,02
	7D	8,00	6,23	15	2,7	17,71

Como não houve hibernação para estas amostras, a temperatura permaneceu por volta de 22,4 °C. Por esta mesma razão, as amostras foram enviadas para análises imediatamente após a formulação e, portanto, não houve temperatura de hibernação. Sendo assim, as amostras referentes aos experimentos 3 e 4 de cada condição não foram realizadas, pois tinham a mesma formulação dos experimentos 1 e 2 respectivamente.

Tabela 16 – Resultados físico-químicos das amostras T₁₂₀ (caracterização FTTH)

Tratamento	Código	pH	OD (mg/L)	Temp. (°C)	Conc. THPS dosado (ppm)	P Total (mg/L)	THPS residual calculado (ppm)
UV e adição de sequestrante de oxigênio	1A	6,88	9,5	6,60	5	1,00	6,56
	2A	6,44	6,1	7,50	25	3,60	23,61
	3A	6,77	2,40	20,2	5	0,94	6,17
	4A	7,52	2,40	20,4	25	4,10	26,89
	5A	7,65	5,70	13,4	15	2,30	15,08
	6A	7,38	6,50	13,4	15	2,30	15,08
	7A	7,05	8,20	13,4	15	2,30	15,08
Adição de sequestrante de oxigênio somente	1B	6,99	5,50	8,2	5	1,30	8,53
	2B	7,03	8,50	8,3	25	3,80	24,92
	3B	6,59	2,70	20,0	5	1,00	6,56
	4B	6,88	2,80	20,5	25	3,60	23,61
	5B	7,53	6,10	13,6	15	1,90	12,46
	6B	4,97	4,90	14,2	15	2,40	15,74
	7B	6,84	4,80	13,8	15	2,30	15,08
UV sem adição de sequestrante de oxigênio	1C	7,20	8,10	8,8	5	1,00	6,56
	2C	7,60	0,80	6,40	25	3,80	24,92
	3C	6,76	3,10	19,8	5	1,00	6,56
	4C	7,55	4,20	20,7	25	3,70	24,27
	5C	7,58	7,40	13,9	15	2,50	16,40
	6C	7,56	4,50	13,9	15	2,40	15,74
	7C	7,40	5,20	14,1	15	2,40	15,74
Sem uso de UV e ausência de sequestrante	1D	7,79	8,40	6,3	5	0,85	5,57
	2D	6,96	6,0	7,8	25	4,10	26,89
	3D	7,59	2,40	19,8	5	0,85	5,57
	4D	7,69	2,70	20,6	25	3,90	25,58
	5D	7,72	5,70	13,9	15	2,30	15,08
	6D	7,64	5,20	13,6	15	2,70	17,71
	7D	7,44	5,20	14,0	15	2,20	14,30

O teor de THPS residual calculado foi obtido através da relação da massa molecular do composto e da massa molecular do fósforo como mostrado na Equação 2.

$$[THPS] = \frac{406,2844 \times P_{total}}{61,9475} \quad (2)$$

Pode ser observado que a adição do seqüestrante de oxigênio tende a promover um decréscimo nos valores de pH (em torno de 1,5) quando se compara as amostras com adição de seqüestrante e sem adição de seqüestrante. Entretanto, o pH se manteve em uma faixa de neutralidade. Este decréscimo não foi suficiente para promover controle microbiológico ou potencializar eventuais efeitos de corrosão.

Foi possível observar que as amostras que ficaram hibernando em temperaturas maiores apresentaram teores de OD menores que os encontrados nas amostras que hibernaram em temperaturas menores. Este comportamento está de acordo com a Lei de Henry da dissolução gasosa em líquidos.

5.1.2 Parâmetros Microbiológicos

As Tabelas 17, 18 e 19 mostram os resultados microbiológicos obtidos para os parâmetros microbiológicos.

**Tabela 17 – Resultados microbiológicos para a água do mar natural
(caracterização FTTH)**

Tratamento	BFHT (ufc/mL)	BPF (ufc/mL)	BANHT (NMP/mL)	m-BRS (NMP/mL)
Água do mar natural	4,30E+06	2,60E+01	9,30E+02	9,20E-01
Água do mar após UV	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,3

Tabela 18 – Resultados microbiológicos das amostras T₀ (caracterização FTTH)

Tratamento	Código	Conc. THPS dosado (ppm)	BFHT (ufc/mL)	BPF (ufc/mL)	BANHT (NMP/mL)	m-BRS (NMP/mL)
UV e adição de seqüestrante de oxigênio	1A	5	< 30	< 30	< 0,3	< 0,3
	2A	25	< 30	< 30	< 0,3	< 0,3
	5A	15	< 30	< 30	< 0,3	< 0,3
	6A	15	< 30	< 30	< 0,3	< 0,3
	7A	15	< 30	< 30	< 0,3	< 0,3
Sem uso de UV e com adição de seqüestrante de oxigênio	1B	5	< 30	< 30	4,30E+00	9,20E-1
	2B	25	2,00E+03	< 30	2,30E+01	2,30E+00
	5B	15	< 30	< 30	2,30E+00	3,60E-1
	6B	15	< 30	< 30	2,30E+00	< 0,3
	7B	15	5,30E+04	< 30	4,30E+00	9,20E-1
UV e sem adição de seqüestrante de oxigênio	1C	5	< 30	< 30	< 0,3	< 0,3
	2C	25	< 30	< 30	< 0,3	< 0,3
	5C	15	< 30	< 30	< 0,3	< 0,3
	6C	15	< 30	< 30	< 0,3	< 0,3
	7C	15	< 30	< 30	< 0,3	< 0,3
Sem uso de UV e ausência de seqüestrante de oxigênio	1D	5	7,50E+04	< 30	9,30E+02	< 0,3
	2D	25	< 30	< 30	< 0,3	< 0,3
	5D	15	5,30E+03	< 30	2,30E+04	< 0,3
	6D	15	1,60E+03	< 30	9,30E+03	< 0,3
	7D	15	4,70E+01	< 30	4,30E+00	< 0,3

Os experimentos 3 e 4 de cada condição de tratamento não estão presentes na Tabela 18 pelo fato de não ter havido temperatura de hibernação, pois os fluidos

foram enviados para análises assim que foram preparados. Sendo assim, os resultados dos experimentos 3 e 4 seriam idênticos aos experimentos 1 e 2.

Tabela 19 – Resultados microbiológicos das amostras T₁₂₀ (caracterização FT HH)

Tratamento	Código	THPS (ppm)	Temp. (°C)	BFHT (ufc/mL)	BPF (ufc/mL)	BANHT (NMP/mL)	m-BRS (NMP/mL)
UV e adição de seqüestrante de oxigênio	1A	5	5	< 30	< 30	3,60E+01	< 0,3
	2A	25	5	< 30	< 30	4,20E+01	< 0,3
	3A	5	20	1,30E+06	3,40E+05	9,20E+04	< 0,3
	4A	25	20	9,10E+04	< 30	2,10E+03	< 0,3
	5A	15	12,5	< 30	< 30	< 0,3	< 0,3
	6A	15	12,5	1,10E+04	1,30E+04	9,20E+02	< 0,3
	7A	15	12,5	< 30	< 30	< 0,3	< 0,3
Adição de seqüestrante de oxigênio somente	1B	5	5	2,10E+04	< 30	3,80E+03	< 0,3
	2B	25	5	6,70E+02	< 30	3,80E+03	< 0,3
	3B	5	20	9,60E+05	< 30	2,30E+05	< 0,3
	4B	25	20	5,10E+05	3,50E+04	2,30E+05	7,40E+03
	5B	15	12,5	4,70E+05	9,00E+02	2,30E+05	2,10E+04
	6B	15	12,5	1,00E+05	< 30	1,50E+05	< 0,3
	7B	15	12,5	8,60E+05	3,00E+02	9,30E+05	< 0,3
UV sem adição de seqüestrante de oxigênio	1C	5	5	< 30	< 30	< 0,3	< 0,3
	2C	25	5	< 30	< 30	3,60E-01	< 0,3
	3C	5	20	< 30	< 30	< 0,3	< 0,3
	4C	25	20	< 30	< 30	3,00E-01	< 0,3
	5C	15	12,5	< 30	< 30	1,10E+00	< 0,3
	6C	15	12,5	< 30	< 30	< 0,3	< 0,3
	7C	15	12,5	< 30	< 30	< 0,3	0,3
Sem uso de UV e ausência de seqüestrante	1D	5	5	1,00E+04	1,60E+05	4,30E+05	2,30E+02
	2D	25	5	< 30	< 30	2,30E+00	< 0,3
	3D	5	20	1,40E+06	< 30	2,30E+05	< 0,3
	4D	25	20	1,20E+06	< 30	3,80E+05	< 0,3
	5D	15	12,5	4,00E+05	< 30	2,10E+04	4,00E+00
	6D	15	12,5	2,40E+06	< 30	7,30E+04	< 0,3
	7D	15	12,5	1,10E+05	2,80E+03	9,20E+03	< 0,3

Os Gráficos 1 e 2 abaixo mostram os resultados após hibernação das composições com 5 ppm e 25 ppm de THPS, na presença de seqüestrante de oxigênio, na temperatura de 5°C com e sem o uso de UV.

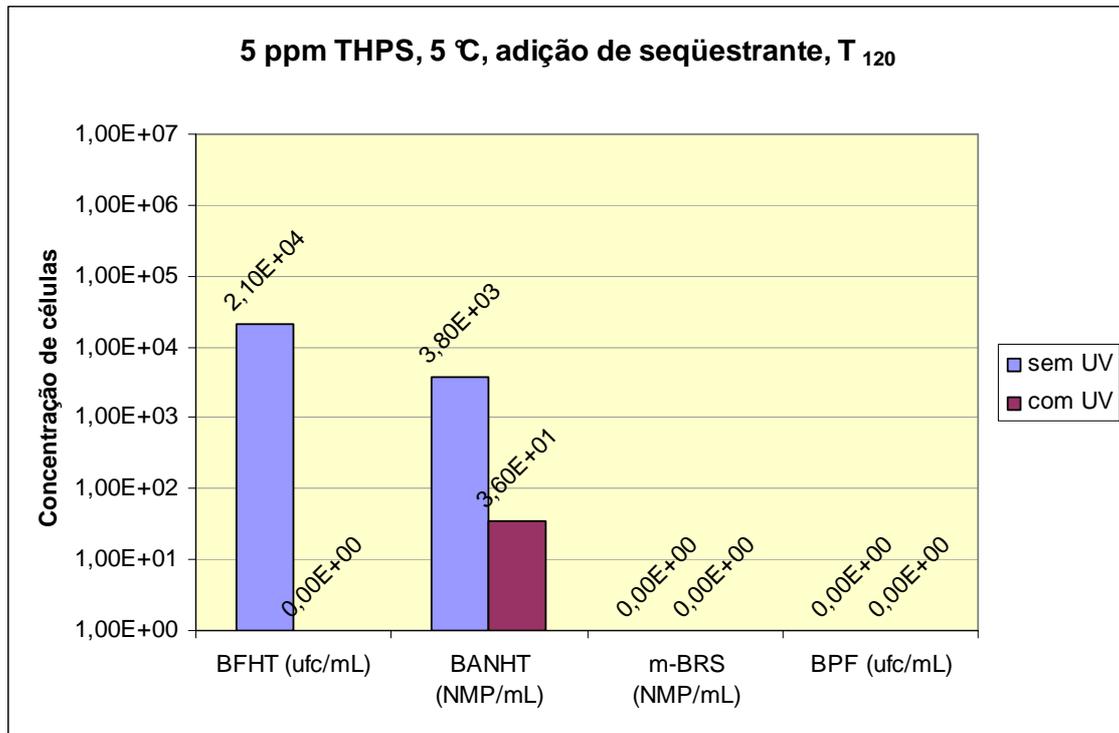


Gráfico 1 – Resultados microbiológicos para formulação com 5 ppm THPS, 5°C, uso de seqüestrante de oxigênio após hibernação.

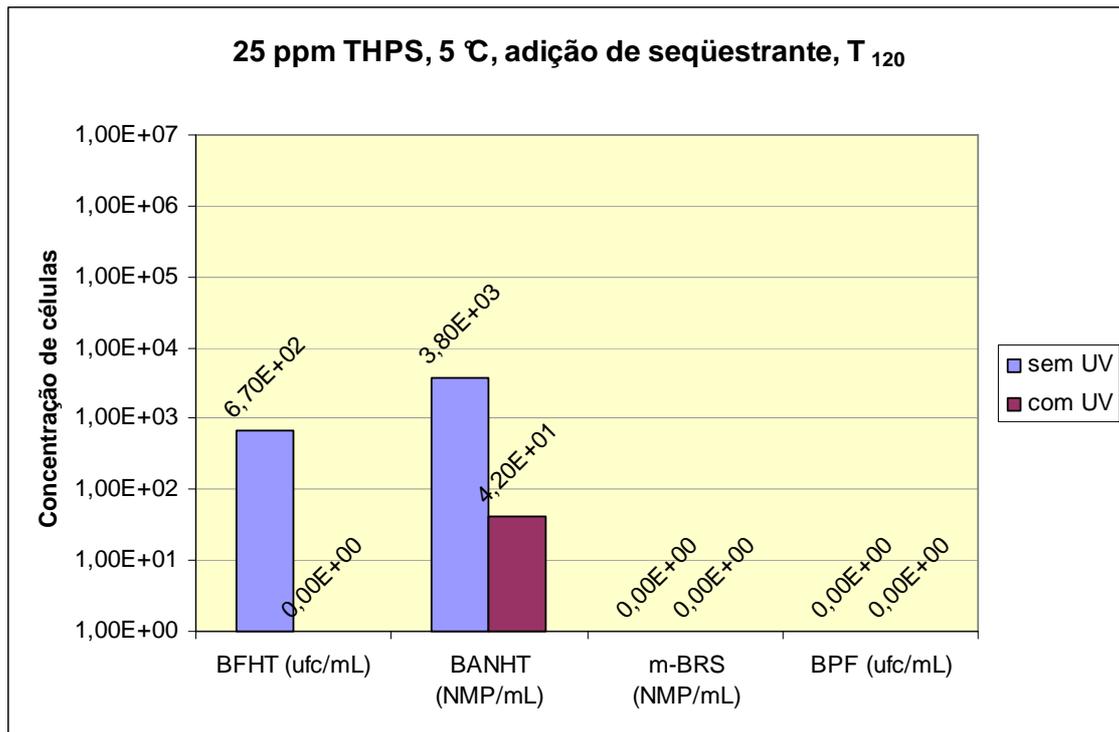


Gráfico 2 – Resultados microbiológicos para formulação com 25 ppm THPS, 5°C, uso de seqüestrante de oxigênio após hibernação.

Os parâmetros microbiológicos testados mostraram, de maneira geral, que para os fluidos mantidos a 5°C, o tratamento com UV, 5 ppm de THPS e sal quaternário de amônio (QAT) foi suficiente para alcançar o controle do crescimento microbiológico independentemente do uso de seqüestrante de oxigênio.

Nesta mesma temperatura, o fluido preparado com 25 ppm de THPS, QAT sem o uso de UV mostrou significativa eficiência no controle do crescimento microbiológico. Quando o seqüestrante de oxigênio foi aplicado, entretanto, a completa eliminação das BANHT e das BFHT não foi observada. Os Gráficos 3 e 4 abaixo mostram os resultados após a hibernação para a composição com 15 ppm de THPS, na presença e na ausência do seqüestrante de oxigênio, na temperatura de 12,5°C, com uso e sem o uso de UV. Os índices i, ii e iii referem-se às triplicatas realizadas para esta formulação em cada uma das condições.

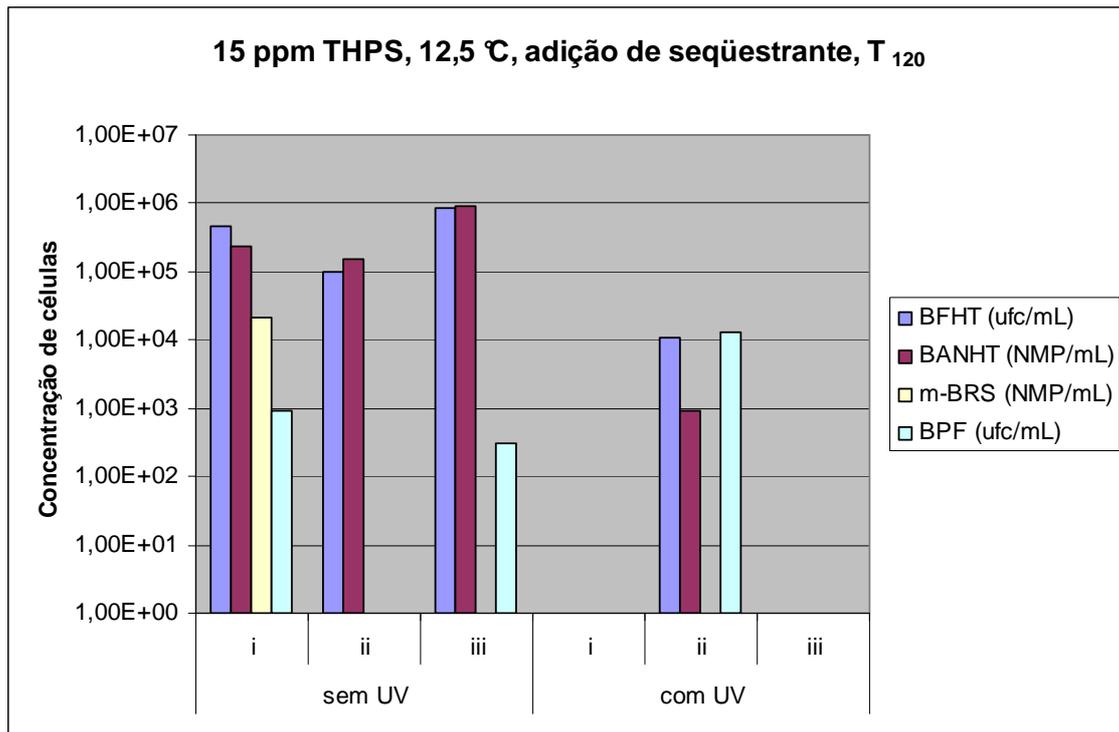


Gráfico 3 – Resultados microbiológicos para formulação com 15 ppm THPS, 12,5 °C, uso de seqüestrante de oxigênio após hibernação.

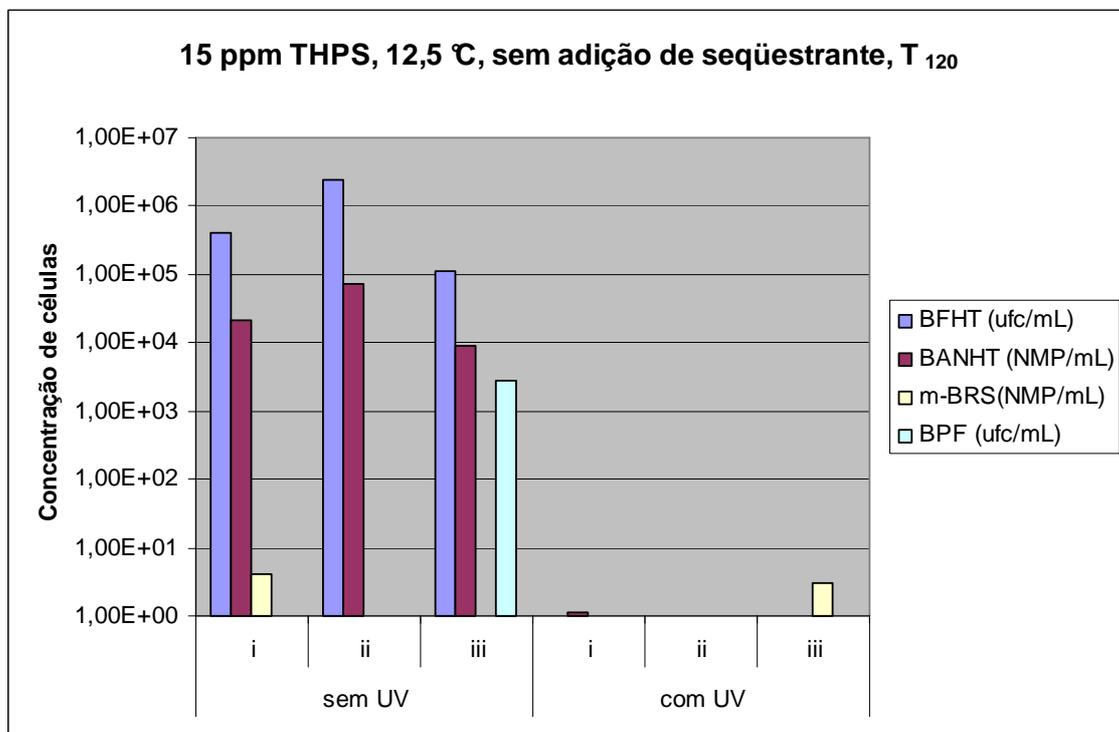


Gráfico 4 – Resultados microbiológicos para formulação com 15 ppm THPS, 12,5 °C, sem uso de seqüestrante de oxigênio após hibernação.

Quanto aos pontos centrais (12,5°C e THPS com 15 pp m), o controle microbiológico somente foi possível usando a radiação UV, independentemente do uso de seqüestrante de oxigênio.

É possível observar que o uso de UV mostrou grande eficiência no controle dos microrganismos testados. O FTTH preparado sem a adição de seqüestrante de oxigênio comporta-se como um meio mais aeróbico do que o FTTH com adição deste componente. Isto faz com que o crescimento de microrganismos anaeróbicos, no primeiro caso, seja menor, e neste caso o uso de UV foi ainda mais eficiente.

O Gráfico 5 mostra os resultados da composição que ficou em hibernação na temperatura de 20°C com 25 ppm de THPS, QAT, com e sem UV.

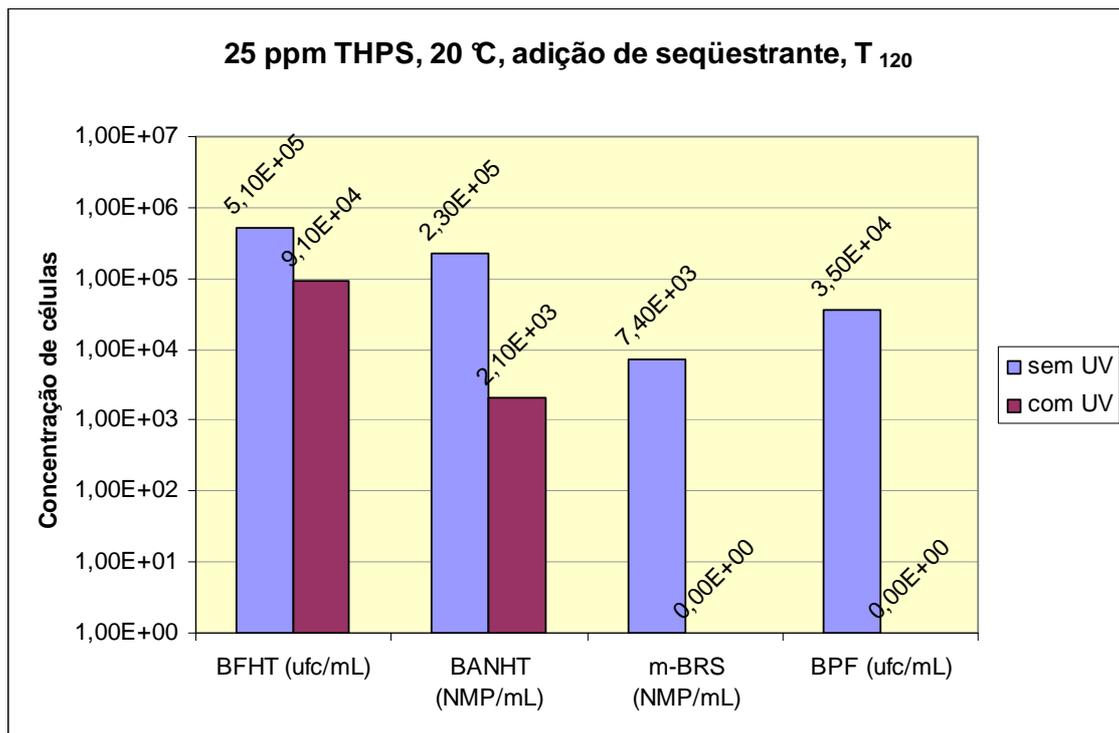


Gráfico 5 – Resultados microbiológicos para formulação com 25 ppm THPS, 20 °C, uso de seqüestrante de oxigênio após hibernação .

A 20°C os fluidos contendo seqüestrante de oxigênio apresentaram uma maior contaminação por BANHT e BFHT.

O fluido com THPS, QAT, sem aplicação de UV não mostrou grande eficiência no controle microbiológico a 20°C com adição de seqües trante de oxigênio.

O tratamento com UV não alterou profundamente o tratamento com biocida no que se refere à BANHT e BFHT. BPF e m-BRS, entretanto, mostraram-se mais sensíveis ao tratamento com biocida e radiação UV.

Observou-se que as concentrações de bactérias facultativas e anaeróbias totais, tenderam a aumentar, com o tempo de hibernação mesmo nas composições tratadas com QAT, 25 ppm de THPS e em temperatura baixa (5 °C). Este efeito foi melhor observado principalmente nas composições não tratadas com UV. Assim, verifica-se que a composição atualmente utilizada na hibernação de dutos não elimina totalmente a contaminação microbiológica no fluido em tempo de hibernação igual ou maior que 120 dias.

Os resultados obtidos demonstraram que a temperatura é o principal parâmetro quando se estuda o crescimento microbiológico nas condições dos ensaios realizados. A eficiência das condições de tratamento foi claramente reduzida em maiores temperaturas de hibernação. A 20 °C mesmo em presença de QAT, 25 ppm de THPS e com o uso do UV, as BFHT e as BANHT apresentaram concentrações consideráveis.

A composição atualmente indicada para hibernação e teste hidrostático considera a adição de seqüestrante de oxigênio, visando à redução do processo corrosivo químico. Contudo, a redução do teor de oxigênio favorece o crescimento de bactérias facultativas e anaeróbias. Estes micro-organismos estão associados a processos de corrosão microbiológica e de geração de H₂S.

Assim, os parâmetros microbiológicos considerados neste estudo para avaliação da eficiência de tratamentos compreenderam basicamente as concentrações de bactérias facultativas e anaeróbias, embora tenham sido realizados ensaios em presença de oxigênio (sem adição de seqüestrante de oxigênio).

Conforme observado, a qualidade da água (quantidade de microrganismos e teor de oxigênio dissolvido especialmente) a ser utilizada para formulação do fluido de teste

hidrostático e hibernação é um dos principais parâmetros a serem monitorados, seguida da temperatura de hibernação. Ambos afetam a eficiência do tratamento diretamente, e, para operações em campo, uma prévia caracterização da água é recomendada como uma maneira para avaliar qual o tratamento adequado.

5.1.3 Parâmetros Ecotoxicológicos

Os resultados ecotoxicológicos obtidos são mostrados nas Tabelas 20 e 21. Os organismos utilizados foram *Lytechinus variegatus*, *Mysidopsis juniae* e *Vibrio fischeri*. As análises mostraram que independente do tratamento adotado, e com exceção dos ensaios com *Vibrio fischeri*, os resultados não divergiram muito, mostrando que não houveram alterações nos parâmetros ecotoxicológicos, mesmo com a redução da concentração do componente biocida.

Este comportamento pode ser decorrência de uma eventual substituição do produto biocida como principal agente de ecotoxicidade, por algum outro componente do fluido.

Tabela 20 – Resultados ecotoxicológicos das amostras T0 (caracterização FTTH)

Tratamento	Código	Resultados (%)						
		Organismo						
		<i>Lytechinus variegatus</i>			<i>Mysidopsis juniae</i>	<i>Vibrio fischeri</i>		
		CENO	CEO	Valor Crônico	CL(I) ₅₀ ; 96h	CE(I) ₅₀ ; 30min	Efeito na maior concentração testada	FT
UV e adição de seqüestrante de oxigênio	1A	0,195	0,39	0,27	1,41	25,01	98,35	8
	2A	1,56	3,12	2,21	1,18	25,52	98,53	8
	5A	0,024	0,049	0,034	1,2	19,09	99,2	16
	6A	0,049	0,098	0,069	1,38	25,88	95,97	8
	7A	1,56	3,12	2,21	1,36	36,76	89,72	8
Adição de seqüestrante de oxigênio somente	1B	0,78	1,56	1,1	1,14	30,25	89,27	8
	2B	3,12	6,25	4,41	1,91	50,21	82,54	4
	5B	0,024	0,049	0,034	1,16	24,3	94,65	16
	6B	0,195	0,39	0,28	0,64	39,79	93,18	4
	7B	0,39	0,78	0,55	0,23	32,35	88,36	8
UV sem adição de seqüestrante de oxigênio	1C	0,39	0,78	0,55	0,48	30,31	95,66	8
	2C	0,098	0,195	0,14	0,42	23,06	99,11	8
	5C	0,195	0,39	0,28	1,75	27,17	95,43	8
	6C	0,39	0,78	0,55	1,81	65,31	65,6	4
	7C	0,098	0,195	0,14	1,16	46,76	84,5	4
Sem uso de UV e ausência de seqüestrante	1D	0,098	0,195	0,14	1,33	18,88	99,23	16
	2D	0,098	0,195	0,14	1,05	26,84	99,25	8
	5D	0,39	0,78	0,55	1,18	27,14	99,3	8
	6D	0,098	0,195	0,14	0,87	29,71	94,29	8
	7D	0,098	0,195	0,14	1	31,52	95,45	8

Tabela 21 – Resultados ecotoxicológicos das amostras T₁₂₀ (caracterização FTTH)

Tratamento	Código	Resultados (%)						
		Organismo						
		<i>Lytechinus variegatus</i>			<i>Mysidopsis juniae</i>	<i>Vibrio fischeri</i>		
		CENO	CEO	Valor Crônico	CL(I) ₅₀ ; 96h	CE(I) ₅₀ ; 30min	Efeito na maior concentração testada	FT
UV e adição de seqüestrante de oxigênio	1A	0,78	1,56	1,1	2,26	56,02	75,32	4
	2A	0,78	1,56	1,1	1,48	24,83	98,28	8
	3A	0,78	1,56	1,1	0,61	21,79	99,02	16
	4A	0,78	1,56	1,1	1,1	21,66	96,94	8
	5A	0,78	1,56	1,1	1,27	29,97	89,28	8
	6A	1,56	3,12	2,21	1,01	26,02	94,2	8
	7A	1,56	3,12	2,21	1,18	49,08	84,21	4
Adição de seqüestrante de oxigênio somente	1B	0,39	0,78	0,55	2,04	30,96	99,05	8
	2B	0,78	1,56	1,1	1,27	20,1	99,16	8
	3B	1,56	3,12	2,21	1,05	25,49	98,5	8
	4B	0,78	1,56	1,1	1,75	34,15	87,43	8
	5B	1,56	3,12	2,21	1,2	34,5	90,9	8
	6B	1,56	3,12	2,21	1,01	26,79	97,32	16
	7B	1,56	3,12	2,21	2,06	>90	34,93	4
UV sem adição de seqüestrante de oxigênio	1C	3,12	6,25	4,42	2,26	29,53	97,61	8
	2C	1,56	3,12	2,21	1,24	24,31	98,56	8
	3C	1,56	3,12	2,21	1,52	26,43	93,38	16
	4C	1,56	3,12	2,21	1,42	23,51	98,89	8
	5C	1,56	3,12	2,21	0,48	32,23	95,61	8
	6C	1,56	3,12	2,21	0,63	30,11	99,02	8
	7C	0,78	1,56	1,1	1,36	40,79	95,92	4
Sem uso de UV e ausência de seqüestrante	1D	1,56	3,12	2,21	2,06	38,21	97,85	4
	2D	1,56	3,12	2,21	1,24	26,56	98,76	8
	3D	1,56	3,12	2,21	1,39	42,18	97,36	4
	4D	0,78	1,56	1,1	1,27	28,68	99,29	8
	5D	1,56	3,12	2,21	1,42	23,4	98,71	8
	6D	1,56	3,12	2,21	1,42	29,58	98,48	8
	7D	1,56	3,12	2,21	1,49	27,81	98,75	8

Infelizmente, a comparação entre os resultados ecotoxicológicos a Etapa 1 com resultados de trabalhos anteriores desenvolvidos no Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES) ficou um pouco comprometida, devido ao fato de que a metodologia adotada pelos laboratórios de análises ecotoxicológicas foram diferentes para *L. variegatus*, e houve problemas nos ensaios com *V. fisheri*.

No entanto, uma vez que as metodologias usadas para *Mysidopsis juniae* são similares, foi possível fazer algumas comparações. Se observarmos a formulação A deste estudo e a composição 3 do trabalho de Nascimento, et al, 2007, nota-se que ocorre um aumento na ecotoxicidade dos fluidos com a redução da quantidade de THPS utilizada.

Este comportamento pode ser decorrência de uma eventual substituição do produto biocida como principal agente de ecotoxicidade, por algum outro componente do fluido.

Novos ensaios devem ser realizados para investigar qual o componente poderia ter causado o aumento de toxicidade, mesmo quando menores concentrações de biocidas foram aplicadas.

5.2 Etapa de Ensaio Estáticos em *Loop* (Circuito Fechado)

5.2.1 Parâmetros Físico-Químicos

A Tabela 22 abaixo mostra os resultados dos parâmetros físico-químicos. A temperatura de hibernação para todos os loops foi de 20 °C.

Tabela 22 – Resultados dos parâmetros físico-químicos das amostras de FTTH

Amostra	P _(total) (mg/L)	THPS calculado (mg/L)	S ²⁻ (mg/L)	Mercapteto (mg/L)
FTHH com QAT com UV	2,4	15,74	< 1,0	81,73
FTHH sem QAT com UV	3,5	22,95	< 1,0	69,18
FTHH com QAT sem UV	2,7	17,71	*	*
FTHH sem QAT sem UV	3,3	21,64	N.D.	N.D.

* as análises de sulfeto e mercapteto não puderam ser realizadas, pois o pH encontrava-se acima de 7,0.

O teor de THPS residual calculado foi obtido através da relação da massa molecular do composto e da massa molecular do fósforo como mostrado anteriormente na Equação 2.

Os teores de sulfeto e mercapteto foram realizados para a avaliação da geração de subprodutos metabólicos potencialmente danosos à integridade dos dutos metálicos. Foi possível observar que o teor de sulfeto, que é o parâmetro mais importante no que tange à corrosão microbiológica se manteve abaixo do limite de detecção do método. O teor de mercaptetos observado foi um pouco maior, mas os valores encontrados não são preocupantes do ponto de vista de integridade estrutural.

5.2.2 Parâmetros Microbiológicos

As Tabelas 23, 24, 25 e 26 mostram os resultados obtidos para os parâmetros microbiológicos.

Com uso de UV

Tabela 23 – Resultados microbiológicos das amostras T₀ com UV (ensaios em *loop*)

Resultados MTFD – Etapa de Laboratório – Tempo ZERO – 13/07/2009					
AMOSTRAS	m-BRS		BANHT (NMP/mL)	BFHT (UFC/mL)	BPF (UFC/mL)
	NMP/mL	Deteccção (dias)			
H ₂ O Mar Natural antes UV	< 0,3	6	2,3 x 10 ²	3,4 x 10 ⁴	1
H ₂ O Mar Natural após UV	< 0,3	N.D.	< 0,3	N.D.	N.D.
Fluido sem Sal Quaternário após UV	< 0,3	N.D.	< 0,3	N.D.	N.D.
Fluido com Sal Quaternário após UV	< 0,3	N.D.	< 0,3	< 30	N.D.

Tabela 24 – Resultados microbiológicos das amostras T₉₀ com UV (ensaios em *loop*)

Resultados MTFD - Etapa de Laboratório - Tempo 90 dias - 14/10/2009					
AMOSTRAS	m-BRS		BANHT (NMP/mL)	BFHT (UFC/mL)	BPF (UFC/mL)
	NMP/mL	Deteccção (dias)			
Fluido sem Sal Quaternário após UV	< 0,3	N.D.	9,3x10 ⁰	N.D.	N.D.
Fluido com Sal Quaternário após UV	< 0,3	N.D.	< 0,3	N.D.	N.D.
Cupom sem Sal Quaternário após UV	< 0,3	N.D.	0,3	N.D.	N.D.
Cupom com Sal Quaternário após UV	< 0,3	N.D.	< 0,3	N.D.	N.D.

Não foram encontradas BRS na água do mar, e este comportamento continuou no resto do período. Foram observados baixos valores nas contagens de BANHT e BFHT na água do mar antes do tratamento com UV. Após o uso de UV não foi observada a presença dos organismos monitorados.

Para as análises de tempo zero dos fluidos de hibernação, não foram observados resultados para quaisquer dos parâmetros estudados, seja para fluidos com sal quaternário de amônio quanto para fluidos sem a adição deste sal.

Ao final de 90 dias foi observada pequena presença de BANHT no fluido coletado, no entanto, não se pode observar presença de quaisquer dos microrganismos testados nos cupons retirados dos *loops* metálicos, tanto para fluido preparado com sal quaternário de amônio quanto para fluidos formulados sem adição deste sal.

Sem uso de UV**Tabela 25 – Resultados microbiológicos das amostras T₀ sem UV (ensaio em loop)**

Resultados MTFD - Etapa de Laboratório - Tempo ZERO					
AMOSTRAS	m-BRS		BANHT (NMP/mL)	BFHT (UFC/mL)	BPF (UFC/mL)
	NMP/mL	Deteccção (dias)			
H ₂ O Mar Natural Filtrada	< 0,3	N.D.	2,3 x 10 ⁵	3,9 x 10 ⁴	2,1 x 10 ¹
Fluido sem Sal Quaternário	< 0,3	N.D.	2,1 x 10 ⁵	2,0 x 10 ²	3,0 x 10 ³
Fluido com Sal Quaternário	< 0,3	N.D.	9,3 x 10 ³	N.D.	1,2 x 10 ¹

Tabela 26 – Resultados microbiológicos das amostras T₉₀ sem UV (ensaio em loop)

Resultados MTFD - Etapa de Laboratório - Tempo 90 dias					
AMOSTRAS	m-BRS		BANHT (NMP/mL)	BFHT (UFC/mL)	BPF (UFC/mL)
	NMP/mL	Deteccção (dias)			
Fluido sem Sal Quaternário após UV	< 0,3	N.D.	4,3 x 10 ²	N.D.	N.D.
Fluido com Sal Quaternário	< 0,3	N.D.	2,3 x 10 ²	N.D.	N.D.
Cupom sem Sal Quaternário	< 0,3	N.D.	< 0,3	N.D.	N.D.
Cupom com Sal Quaternário	< 0,3	N.D.	< 0,3	N.D.	N.D.

Assim como nos fluidos preparados com água tratada com UV, não foram encontradas BRS na água do mar, no entanto, foram observados valores significativos de BANHT e de BFHT, com valores pequenos de BPF.

Para os fluidos formulados e analisados em tempo zero, observou-se uma pequena diminuição dos valores de BANHT e uma grande diminuição dos valores de BFHT, o que pode ser explicado pela adição de produtos biocidas.

Para as análises realizadas no final dos 90 dias de hibernação, não se observou crescimento em nenhum dos parâmetros analisados nos cupons de corrosão. Para o fluido foi possível quantificar BANHT com contagem da ordem de 10^2 . Os valores para T_{90} foram menores que os observados nas amostras de T_0 .

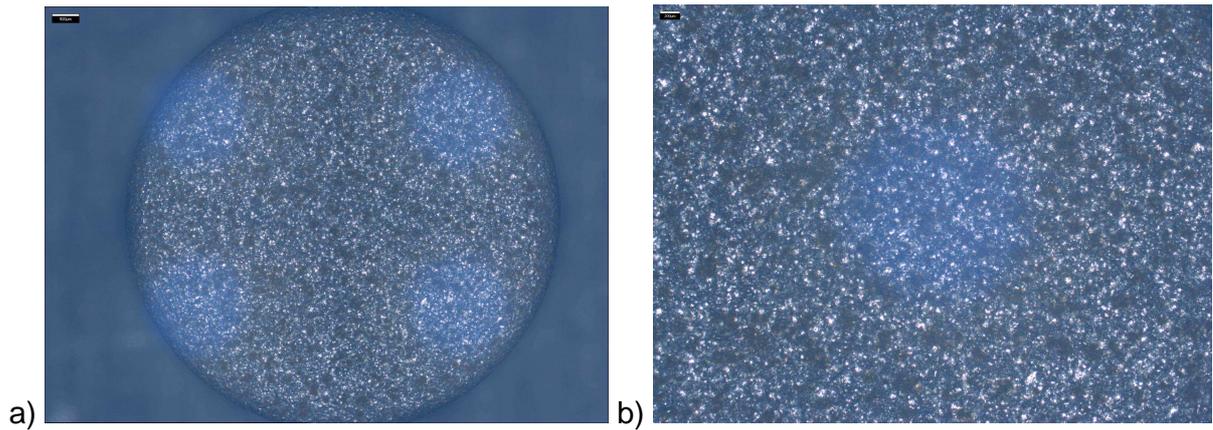
5.2.3 Avaliação da Corrosão Localizada

Dois dos cupons obtidos no ensaio com *loop* foram submetidos a avaliações da corrosão localizada por microscopia.

Após o termino do período de hibernação, os cupons foram retirados e acondicionados em sacos plásticos estéreis com sílica para retirada de umidade.

5.2.3.1 Cupons obtidos do ensaio com fluido tratado com UV, com sal quaternário de amônio.

A Fotografia 26, e o gráfico 6 mostram a condição geral da superfície dos corpos de prova antes do ensaio de hibernação.



Fotografia 26 – corpo de prova antes da hibernação, com aumento de 50x (a) e 50x em detalhe (b), no microscópio Alicona.

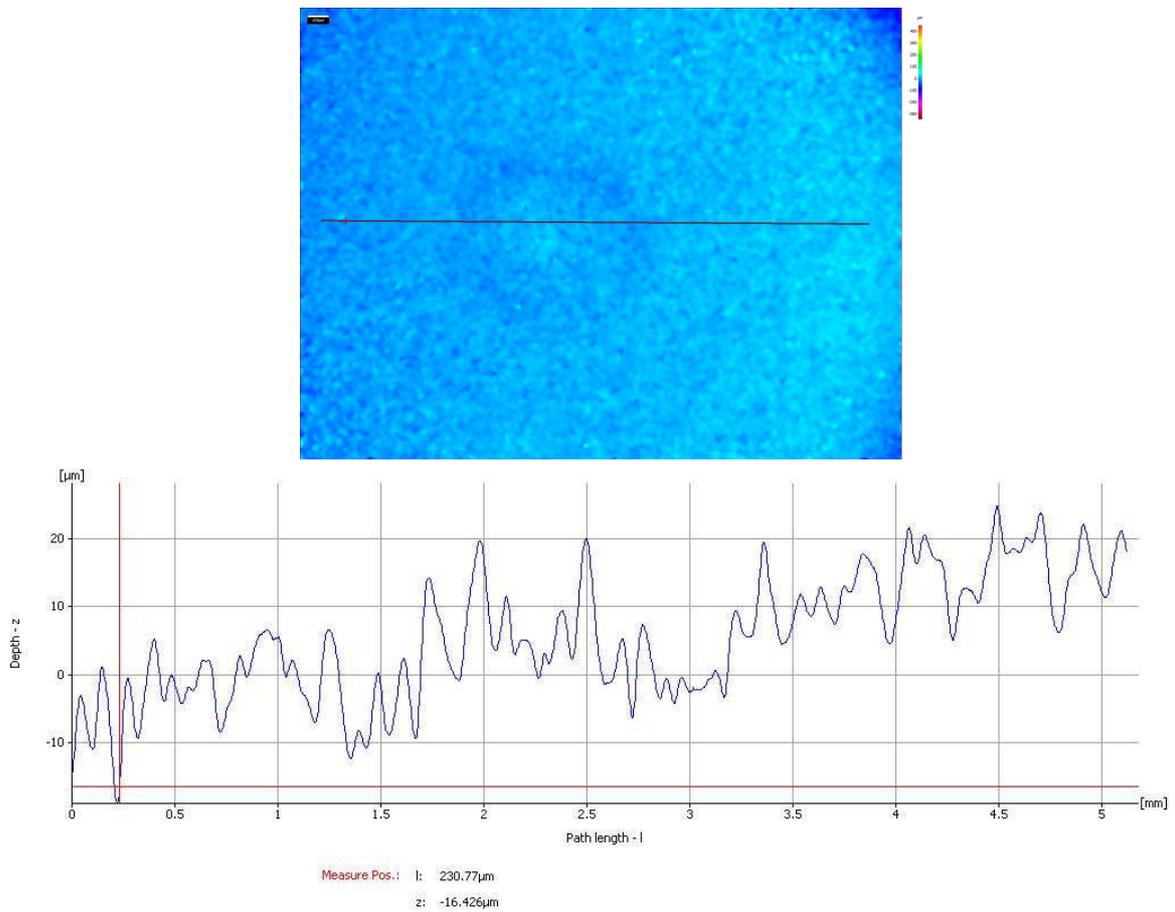


Gráfico 6 – Resultados do perfil de profundidade do corpo de prova sem tratamento (branco).

Maior pite encontrado 16,426 μ m.

O perfil irregular observado é proveniente do processo de corte e fabricação dos corpos de prova.

As Fotografias e os gráficos que constam nos Anexos B, C, D e E, mostram os resultados obtidos para os cupons submetidos aos testes com fluido na etapa de ensaios estáticos em *loop* (circuito fechado).

Não foi possível realizar análises de densidade de pites, pois as profundidades encontradas foram mínimas comparadas ao branco.

Os valores de máximas profundidades de pite encontradas em cada um dos cupons analisados são mostrados na Tabela 24.

De acordo com a norma NACE RP 0775-99 intitulada “Preparation, Installation, Analysis and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations”, a taxa anual de corrosão é o parâmetro utilizado para avaliação do comportamento dos cupons e deve ser calculada de acordo com a Equação 3:

$$TC = \frac{PMP \times 365}{TE} \quad (3)$$

Onde TC é a taxa de corrosão anual em mm/ano, PMP é a profundidade do pite mais profundo em mm e TE é o tempo de exposição do cupom ao fluido em dias.

Os valores da taxa anual de corrosão encontrados para cada um dos cupons e a média obtida para cada uma das condições são mostradas na Tabela 27 abaixo.

**Tabela 27 – Resultados dos parâmetros obtidos nos cupons de corrosão
(ensaios em *loop*)**

Profundidade máxima medida (μm)				
Branco	QAT + UV	UV	QAT	s/ QAT e s/ UV
16,426	54,127	41,362	16,949	42,724
	28,344	8,4668	32,446	42,789
Taxa anual de corrosão (mm)				
Branco	QAT + UV	UV	QAT	s/ QAT e s/ UV
0,07	0,22	0,17	0,07	0,17
	0,11	0,03	0,13	0,17
Média	0,17	0,10	0,10	0,17

Segundo esta mesma norma (NACE RP 0775-99), as taxas anuais de corrosão encontradas podem ser classificadas como altas.

No entanto “a caracterização da formação de pites pelo cálculo da taxa de corrosão anual pode ser enganosa se o início da formação dos pites ocorrer após um período de incubação. O tempo necessário para o início da formação de pites varia e o crescimento dos mesmos pode não ser uniforme. Portanto, deve-se ter cautela quando se aplica a taxa de corrosão calculada para projetar o tempo-para-falha” (NACE RP 0775-99, 1999, p. 5, tradução nossa).

As imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram um grande depósito de sal na superfície. Este fato tornou impossível a observação mais detalhada de um eventual biofilme formado. No entanto, é possível observar a presença de microrganismos de diferentes morfologias. Como a técnica de desinfecção por radiação UV não é biocida (causando a morte dos microrganismos) e sim biostática (causando lesões aos microrganismos que diminuem grandemente

sua atividade e incapacitam sua reprodução), a presença destes microrganismos não era inesperada.

5.2.4 Avaliação Ecotoxicológica

A Tabela 28 abaixo mostra os resultados obtidos nas avaliações ecotoxicológicas das amostras obtidas nos loops metálicos.

Tabela 28 – Resultados das avaliações ecotoxicológicas das formulações com *Lytechnus variegatus* e *Vibrio fischeri* (ensaios em loop)

Identificação	Organismos-Teste					
	<i>Lytechnus variegatus</i>			<i>Vibrio fischeri</i>		
	CENO(I) (%)	CEO(I) (%)	VC(I) (%)	CE(I)50 (%)	Efeito na maior conc. testada (%)	FT
QAT + UV	0,39	0,78	0,55	12,12	99,66	16
UV	1,56	3,12	2,21	77,35	59,42	4
QAT	0,63	1,25	0,88	26,51	96,76	8
s/ QAT e s/ UV	2,50	5,00	3,53	45,82	82,46	4

O Fator de Toxicidade (FT) representa o menor valor de Fator de Diluição (FD), onde o efeito inibitório Eif é menor que 20% (ABNT NBR 15411-3).

Todas as amostras analisadas apresentam ecotoxicidade para os organismos teste (assim como observado nos ensaios de laboratório). Quanto maiores os valores encontrados, menor a ecotoxicidade, para todos os organismos testados.

Independente do organismo testado ou do parâmetro de análise – CENO, CEO, CL(I)50 ou CE(I)50 – os valores encontrados são baixos, e indicam, portanto, ecotoxicidade para as amostras.

Na etapa de ensaios em loops metálicos, a composição que apresentou menor ecotoxicidade crônica foi a de fluido sem sal quaternário de amônio e sem o uso de UV.

No entanto, para ecotoxicidade aguda, a composição de menores valores foi a que se fez uso de UV, mas não houve adição do sal quaternário de amônio.

De maneira geral os valores de ecotoxicologia tenderam a melhorar nas amostras que não continham sal quaternário de amônio.

5.3 Ensaio em Escala Piloto

5.3.1 Parâmetros Físico-Químicos

A Tabela 29 mostra os resultados dos parâmetros físico-químicos.

O teor de fósforo total foi obtido através de análises de ICP-MS.

O teor de THPS residual calculado foi obtido através da relação da massa molecular do composto e da massa molecular do fósforo como mostrado anteriormente na Equação 2.

A análise de sólidos totais foi realizada para verificar se poderia ocorrer uma diminuição da eficiência do equipamento de UV utilizado para tratamento da água do mar. Por conta disso não foram realizadas mais análises deste parâmetro para o resto do período de hibernação.

Foi possível observar que o controle de temperatura foi capaz de manter o sistema sempre abaixo de 25 °C (limite para interrupção do teste), e em torno de 20 °C, com variações durante o transcorrer dos dias.

Esta temperatura (20 °C) representa o pior cenário testado na primeira etapa do projeto, ou seja, a temperatura onde o crescimento microbológico tende a ser maior.

Em condições de campo é pouco provável que se encontre sistemas nesta faixa de temperaturas, a tendência é que as temperaturas estejam abaixo do acima citado. Sendo assim a análise do desempenho do FTHH foi feita em condições piores do que as que se encontrarão em campo.

Tabela 29 – Resultados dos parâmetros físico-químicos das amostras de FTTH em escala piloto

Data	Pontos de Amostragem	Fe _(total) (mg/L)	P _(total) (mg/L)	THPS calculado (mg/L)	S ²⁻ (mg/L)	Mercapteto (mg/L)	Sólidos Totais (mg/L)
1 ^a amostragem (07/01/2010) T ₀	Água do mar (caminhão)	0,05	< 0,10	-	< 1,0	< 2,0	87.515,10
	Ponto 1	0,11	6,6	43,29	< 1,0	< 2,0	36.369,59
	Ponto 2	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.
	Ponto 3	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.
	Ponto 4	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.
2 ^a amostragem (15/01/2010) T ₈	Ponto 1	N.R.	10	65,58	N.R.	N.R.	N.R.
	Ponto 2	N.R.	10	65,58	N.R.	N.R.	N.R.
	Ponto 3	N.R.	11	72,14	N.R.	N.R.	N.R.
	Ponto 4	N.R.	10	65,58	N.R.	N.R.	N.R.
3 ^a amostragem (08/02/2010) T ₃₀	Ponto 1	97,2	7,4	48,53	N.D.	N.D.	N.R.
	Ponto 2	102,5	7,4	48,53	N.D.	N.D.	N.R.
	Ponto 3	105,9	7,4	48,53	N.D.	N.D.	N.R.
	Ponto 4	105,0	7,5	49,18	N.D.	N.D.	N.R.
4 ^a amostragem (08/03/2010) T ₆₀	Ponto 1	69,0	7,3	47,88	N.D.	N.D.	N.R.
	Ponto 2	54,0	7,4	48,53	N.D.	N.D.	N.R.
	Ponto 3	71,0	7,4	48,53	N.D.	N.D.	N.R.
	Ponto 4	72,0	6,7	43,94	N.D.	N.D.	N.R.
5 ^a amostragem (07/04/2010) T ₉₀	Ponto 1	60,0	9,2	60,34	< 1,0	< 2,0	N.R.
	Ponto 2	66,0	8,8	57,71	< 1,0	< 2,0	N.R.
	Ponto 3	66,0	8,4	55,09	< 1,0	< 2,0	N.R.
	Ponto 4	56,0	8,6	56,40	< 1,0	< 2,0	N.R.

N.R. Análises não realizadas.

N.D. Não determinado, pois o pH da amostra estava abaixo de 7,0.

A temperatura foi monitorada durante todo o teste, e manteve-se abaixo de 25°C e ao redor de 20°C durante todo o experimento. Esta situação simula o pior cenário operacional, ou seja, as condições onde se espera o maior crescimento microbiológico.

Foi observada uma variação nos teores de ferro total da primeira para a terceira amostragem, o que pode indicar um eventual processo de corrosão, no entanto os teores tenderam a um patamar mais baixo do que o encontrado na terceira amostragem. Isto pode evidenciar que o processo corrosivo inicial foi gradativamente diminuindo.

Algumas amostras de sulfetos e mercaptetos não puderam ser realizadas devido a mudança do pH das mesmas. Isto pode ter ocorrido devido a uma degradação de um dos componentes do FTTH com o tempo. Este comportamento não é comum, e somente foi observado neste teste, e após a retirada das amostras do duto. O pH do FTTH na linha manteve-se perto de 7,0. As amostras da quinta amostragem foram encaminhadas imediatamente para análise, e os valores encontrados de sulfetos e mercaptetos foram abaixo do limite de detecção do método. Isto pode mostrar que a geração de sulfetos pelo metabolismo foi muito baixa.

As flutuações no teor de THPS encontradas podem ser explicadas pela mistura dos componentes do FTTH. Esta foi uma mistura feita em linha através do uso de bombas dosadoras, o que pode ter comprometido a homogeneidade. No entanto, os teores são suficientes para o controle do crescimento microbiológico como evidenciado nos resultados microbiológicos e em literatura.

O teor de THPS calculado nesta etapa evidenciou que houve uma dosagem um pouco acima do pretendido.

5.3.2 Parâmetros Microbiológicos

A Tabela 30 mostra os resultados obtidos para os parâmetros microbiológicos no FTTH (microbiota planctônica).

Foram realizadas amostragens durante a atividade de preparo do FTTH e enchimento do duto (T_0), uma semana após esta atividade (T_8), 30, 60 e 90 dias após o enchimento – atividade de desalagamento do duto (T_{30} , T_{60} e T_{90}).

Durante o enchimento do duto (amostras T_0), não foram realizadas amostragens em todos os pontos, somente foram obtidas amostras da água do mar pura (sem adição dos produtos químicos) na saída do caminhão pipa, e no primeiro ponto de amostragem, sendo amostrado neste ponto o fluido formulado (já com a adição dos componentes).

Tabela 30 – Resultados microbiológicos das amostras de fluido coletadas no loop de 14” (ensaio piloto)

Data	Pontos de Amostragem	BFHT (ufc/ml)	BPF (ufc/ml)	BANHT (NMP/ml)	BRS (NMP/ml)
1 ^a amostragem (07/01/2010) T ₀	Água do mar (caminhão)	2,9 x 10 ⁶	2,3 x 10 ³	4,3 x 10 ⁵	2,8 x 10 ⁰
	Ponto 1	2,5 x 10 ⁶	< 0,3	7,5 x 10 ⁰	< 0,3
	Ponto 2	Não realizado	Não realizado	Não realizado	Não realizado
	Ponto 3	Não realizado	Não realizado	Não realizado	Não realizado
	Ponto 4	Não realizado	Não realizado	Não realizado	Não realizado
2 ^a amostragem (15/01/2010) T ₈	Ponto 1	N.D.	N.D.	2,3 x 10 ²	< 0,3
	Ponto 2	N.D.	N.D.	4,3 x 10 ¹	< 0,3
	Ponto 3	N.D.	N.D.	4,3 x 10 ⁰	< 0,3
	Ponto 4	N.D.	N.D.	2,3 x 10 ¹	< 0,3
3 ^a amostragem (08/02/2010) T ₃₀	Ponto 1	N.D.	N.D.	9,20 x 10 ⁻¹	< 0,3
	Ponto 2	N.D.	N.D.	2,30 x 10 ⁰	< 0,3
	Ponto 3	N.D.	N.D.	2,30 x 10 ⁰	< 0,3
	Ponto 4	N.D.	N.D.	4,30 x 10 ⁰	< 0,3
4 ^a amostragem (08/03/2010) T ₆₀	Ponto 1	N.D.	N.D.	2,3 x 10 ⁰	< 0,3
	Ponto 2	N.D.	N.D.	2,3 x 10 ⁰	< 0,3
	Ponto 3	N.D.	N.D.	2,3 x 10 ⁰	< 0,3
	Ponto 4	N.D.	N.D.	2,3 x 10 ⁰	< 0,3
5 ^a amostragem (07/04/2010) T ₉₀	Ponto 1	N.D.	N.D.	2,30 x 10 ¹	< 0,3
	Ponto 2	N.D.	N.D.	2,30 x 10 ⁰	< 0,3
	Ponto 3	N.D.	N.D.	2,30 x 10 ⁰	< 0,3
	Ponto 4	N.D.	N.D.	2,80 x 10 ¹	3,60 x 10 ⁻¹

As análises da água do mar coletada na saída do caminhão pipa mostraram presença de BFHT, BANHT e BPF, com uma quantificação muito baixa de BRS.

Após a adição dos produtos químicos e da ação do equipamento de UV, foi possível observar uma redução nas quantificações de todos os parâmetros, com exceção das BFHT.

Nas amostragens periódicas realizadas em seguida, não se observou crescimento de BFHT, BPF ou BRS. As quantificações de BANHT foram menores que na primeira amostragem, e tenderam a diminuir.

É possível observar de acordo com os valores obtidos nas amostras T_0 , que o tratamento UV + biocida foi eficiente de maneira imediata, excetuando-se as BFHT que mantiveram os níveis iniciais. Este efeito pode ser observado pela diferença entre a água do mar (amostrada a montante do equipamento de UV) e o fluido preparado amostrado no ponto 1 durante o enchimento da linha.

Com o passar do período de hibernação, os valores de BPF e BRS se mantiveram abaixo do limite de detecção do método, e os valores de BFHT diminuíram, no início e, assim como BPF e BRS, se mantiveram abaixo do limite de detecção do método.

Somente os valores de BANHT mostraram algum crescimento, mas mantiveram-se na faixa entre 10^0 e 10^1 .

A Tabela 31 mostra os resultados microbiológicos obtidos nos biocupons instalados na linha (microbiota séssil). Estas amostras foram obtidas ao final do tempo de hibernação de 90 dias, na atividade de desalagamento do duto.

Tabela 31 – Resultados microbiológicos das amostras de biocupons coletadas no loop de 14” (ensaio piloto)

Data	Pontos de Amostragem	BFHT (ufc/ml)	BPF (ufc/ml)	BANHT (NMP/ml)	BRS (NMP/ml)
5 ^a amostragem (07/04/2010) T ₉₀	Ponto 1	5,30 x 10 ²	ND	7,20 x 10 ⁻¹	< 0.3
	Ponto 2	ND	ND	9,3 x 10 ⁰	< 0.3
	Ponto 3	ND	ND	3,8 x 10 ⁰	< 0.3
	Ponto 4	ND	ND	2,3 x 10 ⁰	< 0.3

Foi possível observar que as os valores obtidos para BPF e as BRS estavam abaixo do limite de detecção do método. Os valores de BANHT foram um pouco maiores, mas mantiveram-se na mesma ordem de grandeza encontrada para as bactérias planctônicas. Para as BFHT somente no ponto 1 foi observada uma quantidade maior de bactérias (ordem de 10²).

Os valores acima mostrados não indicam uma presença de microrganismos sésses muito grande, o que é um resultado muito bom em termos de integridade da tubulação. O fato de não se observar a presença de BRS é um bom indicativo da qualidade do fluido testado, uma vez que este grupo é um dos maiores responsáveis por danos a dutos metálicos.

5.3.3 Parâmetros de Corrosão

O Gráfico 7 baixo mostra o comportamento das sondas de polarização linear (LPR) inseridas no duto de 14”.

Os valores obtidos para as taxas de corrosão nas sondas 1, 2, e 3 foram respectivamente 0,005 mm/ano, 0,013 mm/ano e 0,044 mm/ano. Para a sonda 4 a taxa de corrosão observada foi de 0,294 mm/ano.

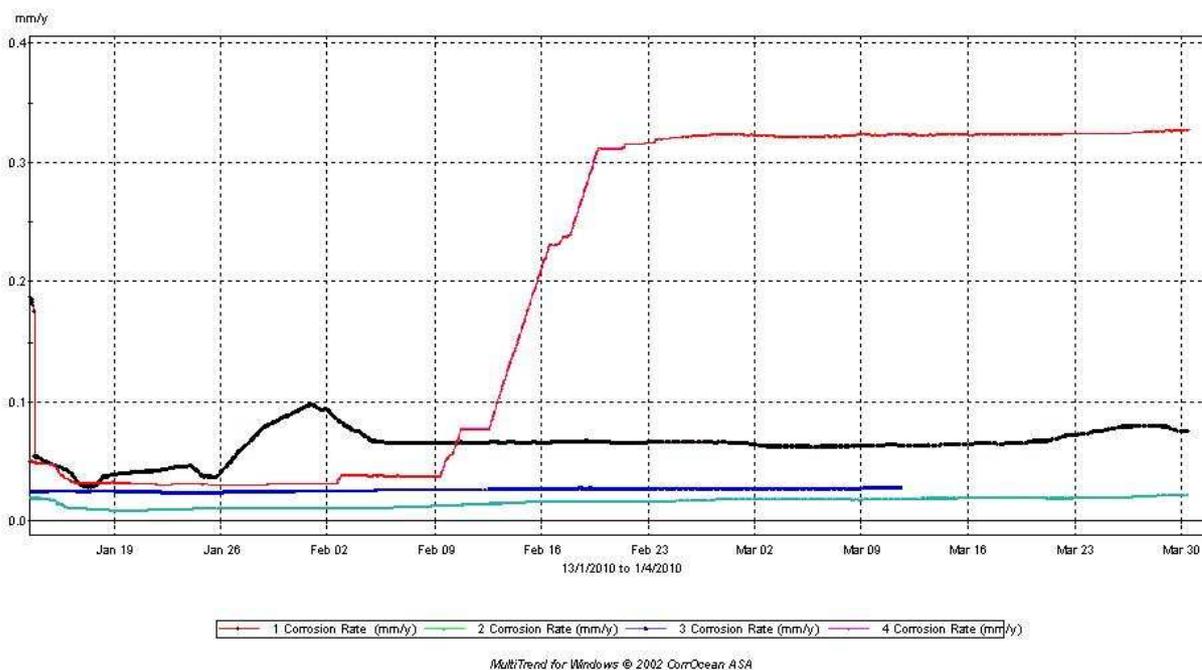


Gráfico 7 – Comportamento das sondas de LPR.

Os cupons instalados na linha de 14" não mostraram sinais de processos corrosivos (observou-se apenas o depósito de material sobre a superfície dos cupons, mas sem relação direta com efeitos de corrosão nos cupons), no entanto as sondas mostraram taxas de corrosão crescentes. Os valores encontrados para as taxas de corrosão podem ser consideradas de baixas a moderadas, excetuando-se a sonda posicionada no ponto 1, que apresentou valor de taxa de corrosão classificada como severa.

O comportamento encontrado para esta sonda pode ter sido causado por algum erro na operação de instalação da sonda na linha (causando uma fuga de corrente ou outro efeito elétrico).

Estes resultados demonstram que a composição do FTHH testada consegue realizar um satisfatório controle da corrosão (que não foi observada em nenhum dos cupons de corrosão instalados).

5.3.4 Parâmetros Ecotoxicológicos

A Tabela 32 abaixo mostra os resultados obtidos para a etapa piloto.

Tabela 32 – Resultados Ecotoxicológicos do FTTH na etapa piloto.

Identificação	RESULTADOS (%)						
	ORGANISMOS - TESTE						
	<i>Lytechinus variegatus</i>		<i>Mysidopsis juniae</i>		<i>Vibrio fischeri</i>		
	CENO	CEO	VC	CL(I)50; 96h	CE50; 30min	Efeito na maior conc. Testada (%)	FT
Água do Mar	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	> 90	2,17%	1
Fluido + U.V. – Tempo zero	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	28,11	99,12%	8
Fluido de Hibernação Ponto 1 (t = 30dias)	0,78	1,56	1,10	0,46	19,63	92,16	8
Fluido de Hibernação Ponto 2 (t = 30dias)	0,78	1,56	1,10	0,61	15,76	93,26	16
Fluido de Hibernação Ponto 3 (t = 30dias)	0,78	1,56	1,10	0,54	21,92	91,08	8
Fluido de Hibernação Ponto 4 (t = 30dias)	0,78	1,56	1,10	0,17	19,57	87,32	16

N.R. – não realizado

Os resultados mostram que o fluido apresenta toxicidade e independente do ponto de amostragem a ecotoxicidade varia muito pouco. Mesmo após 30 dias de hibernação é possível observar pouca diminuição da ecotoxicidade. Isto pode ocorrer pelo consumo dos produtos químicos adicionados ao FTTH.

O FTTH formulado para a etapa piloto apresentou altos valores de ecotoxicidade, mesmo após 30 dias.

Independente do ponto de amostragem a ecotoxicidade apresentou-se alta, com pequenas variações que podem ser explicadas por uma dosagem não homogênea, o que é razoável, uma vez que os produtos foram dosados em linha.

As amostras após 30 dias mostraram pequena diminuição nos valores de ecotoxicidade que pode ser explicada pelo consumo dos produtos químicos no FTTH.

5.4 Avaliação de Custos

Para efeitos de comparação de custos, os valores praticados no mercado de cada um dos componentes do fluido foram cotados em companhias fornecedoras de produtos químicos que têm contratos com a PETROBRAS atualmente em vigor.

Para termos de comparação, as três formulações estudadas na Etapa 1 foram utilizadas. O volume final de FTTH a ser obtido seria de 10 m³.

Sendo esta a configuração, o volume a ser dosado de cada um dos componentes seria constante, excetuando-se o volume de THPS a ser dosado.

Os volumes necessários para preparo dos FTTH para cada condição e os valores fornecidos encontram-se na Tabela 33 abaixo:

Tabela 33 – Levantamento de custos em 12 de maio de 2010

Produto	Volume dosado (l)	Valor (R\$/l)
Fluoresceína 20%	$4,0 \times 10^{-1}$	7,20
Bissulfito de sódio 40%	2,0	3,56
Sulfato de tetrakishidroximetilfosfônio 75%	$5,0 \times 10^{-1}$ (50 ppm)	15,45
	$2,5 \times 10^{-1}$ (25 ppm)	
	$1,5 \times 10^{-1}$ (15 ppm)	
	$0,5 \times 10^{-1}$ (5 ppm)	
Cloreto de alquildimetilbenzilamônio 50%	$1,0 \times 10^{-1}$	7,40

A Tabela 34 mostra os valores obtidos considerando, ainda, aporte financeiro relativo à compra do equipamento de tratamento de água do mar por radiação ultravioleta, assim como peças sobressalentes e bombas dosadoras de produtos químicos, todos capazes de trabalhar na vazão do teste piloto ($150 \text{ m}^3/\text{h}$).

Tabela 34 – Custos para cada condição de preparo do fluido com volume final de 10 m³

Condição	Custo Produtos Químicos (R\$)	Custo Bombas Dosadoras (R\$)	Custo Equipamento UV (R\$)	Custo Peças Sobressalentes Equipamento UV (R\$)	Diferença para condição A (R\$)	Diferença do custo de produtos químicos para condição A (R\$)	Volume de fluido a ser formulado para pagar investimento (m³)
A 50 ppm THPS Sem UV	18,47	144.000,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
B 25 ppm THPS Com UV	14,60	144.000,00	150.000,00	50.000,00	199.996,14	3,86	571.789,35
C 15 ppm THPS Com UV	13,06	144.000,00	150.000,00	50.000,00	199.994,59	5,41	369.846,68
D 5 ppm THPS Com UV	11,48	144.000,00	150.000,00	50.000,00	199.993,02	6,99	286.371,85

Em uma primeira análise, o ganho nos custos considerando somente a economia nos produtos químicos utilizados em uma atividade deste tipo é muito pequeno, o que se reflete nos volumes de fluido a serem formulados com o uso da técnica proposta para que se consiga pagar o investimento.

No entanto, o objetivo do estudo é conseguir uma formulação que no momento de seu descarte cause menores impactos ao meio ambiente. Com isso, a obtenção de licenças junto ao órgão ambiental será facilitada, o que por consequência tornará a produção de óleo e gás (e seu escoamento para terminais e refinarias) possível em empreendimentos onde antes não seria.

A Tabela 35 abaixo mostra a receita obtida com o escoamento de petróleo ou gás natural. Foram simulados os dois cenários (escoamento de petróleo e escoamento de gás natural pelo referido duto), e admitindo uma vazão de trabalho para o duto pelo qual passa a produção de 300m³/h.

Para termos de cálculo, o valor do petróleo foi considerado de 45,00 US\$/bbl, e o valor do gás natural de 35,00 US\$/bbl. Os valores são consideravelmente menores do que os praticados no mercado, mas seguem orientação da PETROBRAS para cálculos de Estudos de Viabilidade Técnica e Econômica (EVTE) com robustez na companhia.

A mesma fonte orienta o uso da taxa de câmbio a ser usada em análise empresarial de projetos como 1,73 R\$/US\$.

Tabela 35 – Receita obtida para escoamento de petróleo e gás natural com vazão de 300 m³/h

	Petróleo		Gás Natural	
	Por hora	Por dia	Por hora	Por dia
US\$	84.905,66	2.037.735,85	10.500,00	252.000,00
R\$	146.886,79	3.525.283,02	18.165,00	435.960,00

Assim sendo, o tempo necessário de produção (de óleo ou gás) para que o investimento se pague pode ser obtido através da relação entre a receita diária e o investimento em cada uma das condições conforme Equação 4:

$$T = \frac{R}{I} \quad (4)$$

Onde T é o tempo de retorno do investimento, R a receita diária e I o investimento necessário para cada condição.

A Tabela 36 abaixo mostra os valores de investimento e o tempo de retorno para cada condição.

Tabela 36 – Investimento e tempo de retorno para cada condição

Condição	Investimento (R\$)	Receita Diária Petróleo (R\$)	Receita Diária Gás Natural (R\$)	Tempo de retorno Petróleo	Tempo de retorno Gás Natural
A 50 ppm THPS Sem UV	144.018,47	-	-	-	-
B 25 ppm THPS Com UV	344.014,60	3.525.283,02	435.960,00	2h 20' 31"	18h 56' 18"
C 15 ppm THPS Com UV	344.013,06	3.525.283,02	435.960,00	2h 20' 31"	18h 56' 18"
D 5 ppm THPS Com UV	344.011,48	3.525.283,02	435.960,00	2h 20 ' 31"	18h 56' 17"

Não foi calculado o tempo de retorno para a condição A, uma vez que se admitiu que neste cenário não houvesse operação por problemas de obtenção da licença com o órgão ambiental.

Destaca-se também que os cálculos acima foram feitos para 10 m³ de FTTH.

Os tempos de retorno do investimento encontrados são baixos, especialmente quando comparados ao de outros investimentos de empresas da indústria do petróleo, como instalação de plataformas de produção por exemplo.

Uma vez que a legislação brasileira prevê que cada empreendimento de instalação de dutos seja regulado pelo respectivo órgão regulador, uma grande quantidade de atividades não pode não ser realizada, devido a não autorização por parte do órgão ambiental. O que diminui sobremaneira os rendimentos que poderiam ser obtidos pela produção de óleo ou gás.

Outro aspecto a se destacar é o fato de que uma vez comprados os equipamentos, o investimento para sua manutenção não é de grande monta, e os mesmos podem ser utilizados em outras atividades de instalação de dutos, submarinos ou não, o que torna o investimento ainda mais diluído nos custos da companhia relativos a este tipo de atividade.

6. CONCLUSÕES

Verificou-se após a caracterização dos FTTH em laboratório que a redução de cerca de 50 % na concentração do biocida (THPS) em relação à concentração atualmente utilizada em atividades da PETROBRAS, não prejudica o controle microbiológico quando a água é previamente tratada com radiação ultravioleta.

Esta melhoria não somente representa uma redução de custos como também uma redução substancial do impacto ambiental quando da liberação dos fluidos no meio ambiente, ajudando a companhia a atingir seu objetivo de trabalhar cada vez mais de forma sustentável em relação ao meio ambiente.

A temperatura mostrou-se um parâmetro muito importante no controle do crescimento microbiológico durante o período de hibernação. Em operações reais em condições de hibernação em temperaturas mais altas fazem-se necessários maiores cuidados com o fluido utilizado.

Foi observado que o efeito do uso do seqüestrante de oxigênio, tornando o meio mais pobre em oxigênio e favorecendo assim o crescimento de micro-organismos anaeróbicos, tendeu a ser mais prejudicial ao processo de corrosão de maneira mais global, do que o efeito causado pela ausência deste componente.

O comportamento dos fluidos aos quais não foi adicionado o seqüestrante foi melhor tanto do ponto de vista de controle microbiológico quanto da eficiência do tratamento com UV.

Na Etapa 1 de ensaios preliminares de caracterização dos FTTH, os fluidos analisados apresentaram comportamento tóxico para os organismos testados. De maneira geral, os parâmetros crônicos tendem a ser mais preponderantes que os parâmetros agudos.

Nos fluidos logo após sua preparação, os efeitos de ecotoxicologia crônica são maiores que os efeitos agudos. Este efeito é inverso ao observado para os fluidos após 120 dias de hibernação.

Este é um efeito importante, do ponto de vista do descarte dos FTTH no ambiente. Quanto maior o tempo de hibernação dos fluidos nos dutos, maiores os impactos

agudos em termos de ecotoxicologia. Para fluidos com menores períodos de hibernação os efeitos crônicos tendem a ser mais pronunciados.

Não foi observada grande redução da ecotoxicidade nos FTTH testados, mesmo com a redução da concentração do componente biocida (THPS). Isso indica que outro componente passou a ser responsável pela ecotoxicologia das formulações.

Na Etapa 2 – ensaios estáticos em *loop* (circuito fechado) um sistema de bancada do tipo *looping* foi construído, para que fosse possível avaliar o efeito dos FTTH na formação de biofilmes (avaliação da microbiota sésil). Ainda nesta Etapa, o sal quaternário de amônio (cloreto de alquildimetilbenzilamônio), por ter função biodispersante, foi retirado de algumas composições para se avaliar sua atividade ecotoxicológica.

Nesta Etapa o comportamento físico-químico observado na Etapa 1 se manteve. As composições foram capazes de controlar o crescimento microbiológico planctônico e sésil, evidenciado pelas baixas concentrações de microrganismos encontradas tanto no fluido quanto na superfície dos cupons.

Apesar de as taxas de corrosão encontradas estarem classificadas como altas pela norma NACE RP0775-99, o cálculo da taxa anual de corrosão pela formação de pites pode ser enganoso. A formação de pites não tem um tempo necessário para seu início constante, e seu crescimento pode não ser uniforme.

Assim como na Etapa 1, na Etapa 2 a adição de seqüestrante de oxigênio tendeu a favorecer o crescimento microbiológico anaeróbico, e por conseguinte foi mais preponderante em termos de corrosão do que sua ausência.

Em termos ecotoxicológicos o comportamento observado manteve-se, com a conclusão de que os FTTH que não continham sal quaternário de amônio realmente apresentaram comportamento menos tóxicos aos organismos testados.

Foi possível observar que o tratamento da água do mar com radiação UV foi eficiente no controle do crescimento microbiológico nas duas primeiras etapas do estudo. O controle microbiológico é facilitado pela ação bioestática da radiação UV, e, esta, colabora com a ação dos produtos biocida e biodispersante usados.

Na Etapa 3, de ensaios em escala piloto, o uso de UV mostrou eficiência no controle microbiológico. Os parâmetros físico-químicos, de corrosão e ecotoxicológicos foram consistentes com os das etapas que a precederam.

O tempo de enchimento do duto foi pequeno devido à vazão utilizada. Mas este efeito foi causado pelas pequenas dimensões do duto usado para o teste. Em uma atividade de campo, o tempo de enchimento será consideravelmente menor, tornando toda a dosagem de produtos e o tratamento com UV mais homogêneo.

O uso da técnica de tratamento de água do mar com UV em escala piloto mostrou que é possível aplicar este mesmo tratamento em uma etapa de aplicação em campo. É importante salientar a importância de se possuir um sistema de peças sobressalentes, tais como lâmpadas e material elétrico numa condição de aplicação em campo.

Tendo em vista que o comportamento dos FTTH durante todo o estudo não sofreu alterações significativas, do ponto de vista ecotoxicológico, pela redução da concentração de biocida, os parâmetros microbiológicos e de corrosão, assim como os custos, tendem a ser os principais fatores de decisão que determinam o tratamento a ser aplicado em uma operação em escala de campo.

A qualidade da água a ser usada em testes hidrostáticos e hibernação de dutos submarinos é um dos principais parâmetros para a realização de atividades de campo. Quanto melhor a qualidade da água a ser utilizada, melhor a eficiência dos tratamentos propostos.

A análise de custos usando o modelo em escala piloto mostrou que a redução dos custos com produtos químicos ao se fazer uso da técnica estudada, num primeiro momento parece não favorável. A redução de gastos de, na melhor das hipóteses, cerca de R\$ 7,00 (sete reais) para 10 m³ de FTTH formulado, não representa grande melhora em termos de custos por si só.

No entanto, o tempo de retorno do investimento para a aplicação da técnica estudada é muito pequeno. Isto torna a aplicação em campo desta técnica uma opção viável para atividades para as quais a autorização por parte do órgão regulador seja de difícil obtenção.

Também se destaca o fato de que os equipamentos comprados, e que constam nos custos de investimento, podem ser utilizados em diversas atividades deste tipo, o

que aumenta ainda mais o balanço positivo do uso de UV como técnica de pré-tratamento da água do mar a ser usada em testes hidrostáticos e hibernação de dutos submarinos.

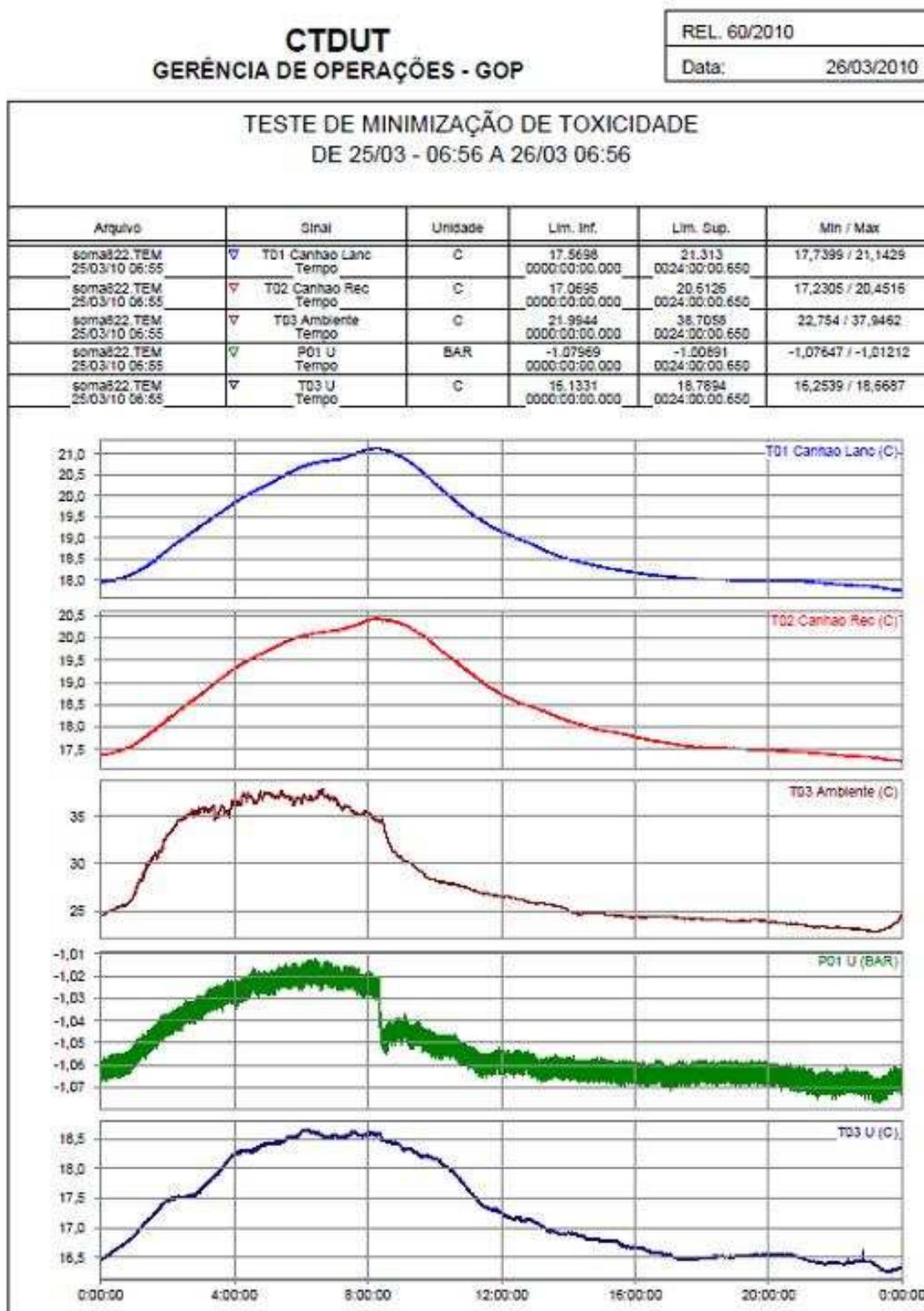
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 NASCIMENTO, J. R.; PENNA, M. O.; ANDRADE, C. A.; PORTELLA, D. B.; VEIGA, L. F.; GERALDO, L. M. L.; LACERDA, J. A. S. Avaliação da ecotoxicidade, eficiência biocida e da corrosividade de fluidos para teste hidrostático de dutos: Fase II. In: Rio Pipeline Conference & Exposition 2007, 2007, Rio de Janeiro, **Anais ...** Rio de Janeiro, 2007.
- 2 ANDRADE, C. A.; NASCIMENTO, J. R.; VEIGA, L. F.; PENNA, M. O.; OLIVEIRA, F. F.; SOUZA, L. S.; AMIGO, A. A.; CHAVES, C.V. Avaliação da ecotoxicidade, eficiência biocida e da corrosividade para teste hidrostático de dutos. In: Rio Pipeline Conference & Exposition 2005, 2005, Rio de Janeiro, **Anais ...** Rio de Janeiro, 2005.
- 3 GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 5ª Edição. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2007.
- 4 LITTLE, B.; LEE, J.; RAY, R. A review of “green” strategies to prevent or mitigate microbiologically influenced corrosion. **Biofouling**. 23:2, p. 87 – 97, 2007.
- 5 RICHARDSON, S. D.; PLEWA, M. J.; WAGNER, E. D.; SCHOENY, R.; DeMARINI, D. M. Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity or regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. **Mutation Research**. 636, p. 178 – 242, 2007.
- 6 DANIEL, L. A. **Processos de Desinfecção e Desinfetantes Alternativos na Produção de Água Potável**. 1ª Edição. São Carlos: RiMa Artes e Textos Editora, 2001.
- 7 GONÇALVES, R. F. **Desinfecção de Efluentes Sanitários**. 1ª Edição. Vitória: RiMa Artes e Textos Editora, 2003.
- 8 SUMMERFELT, S. T. Ozonation and UV irradiation – an introduction and examples of current applications. **Aquacultural Engineering**. 28, p. 21 – 36, 2003.
- 9 EGUÍA, E.; TRUEBA, A.; RÍO-CALONGE, B.; GIRÓN, A.; BIELVA C. Biofilm control in tubular heat exchangers refrigerated by seawater using flow inversion physical treatment. **International Biodeterioration & Biodegradation**. 62, p. 79 – 87, 2008.
- 10 van der OOST, R.; BEYER, J.; VERMEULEN, N. P. E. Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review. **Environmental Toxicology and Pharmacology**. 13, p. 57 – 149.
- 11 ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. **Ecotoxicologia Aquática Princípios e Aplicações**. 1ª Edição. São Carlos: RiMa Artes e Textos Editora, 2006.
- 12 CHAPMAN, P. M. Integrating toxicology and ecology: putting the “eco” into ecotoxicology. **Marine Pollution Bulletin**. 44, p. 7 – 15, 2002.
- 13 SCHMITT-JANSEN, M.; VEIT, U.; DUDEL, G.; ALTENBURGER, R. An ecological perspective in aquatic ecotoxicology: Approaches and challenges. **Basic and Applied Ecology**. 9, p. 337 – 345, 2008.

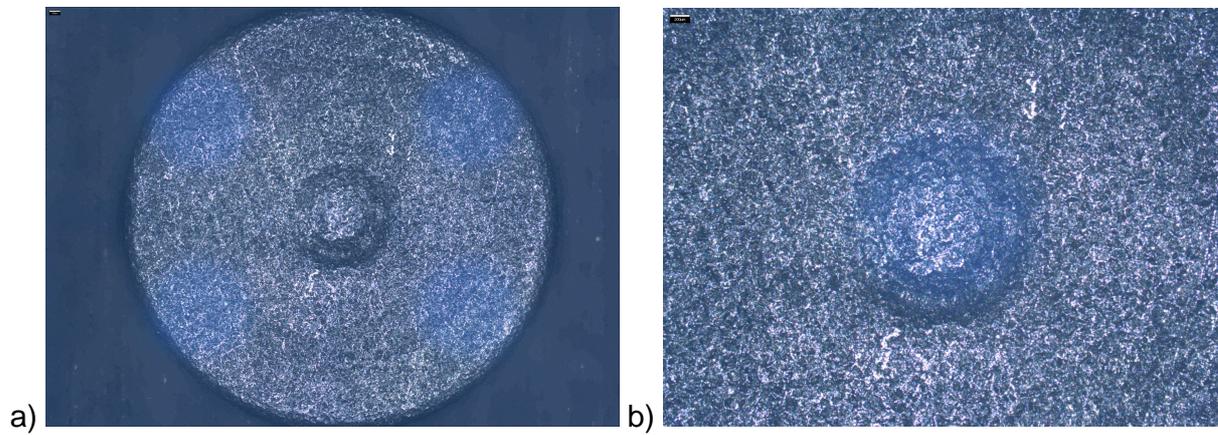
- 14 CHAPMAN, P. M. Ecotoxicology and Pollution – Key Issues. **Marine Pollution Bulletin**. v. 31, n. 4 – 12, p. 167 – 177, 1995.
- 15 HARRIGAN, W. F. **Laboratory Methods in Food Microbiology**. 3ª Edição. San Diego, California. Academic Press, 1998.
- 16 COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Setor de Transferência de Conhecimento Ambiental. Processo de Cursos e Treinamentos Práticos Especializados Abertos. **Microbiologia Ambiental**. 1ª Edição. São Paulo, SP, 2006.
- 17 NACE INTERNATIONAL THE CORROSION SOCIETY. **NACE standard RP0775-99**: Preparation, Installation, Analysis and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations. Houston, Texas, 1999.
- 18 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D1293-99**. Standard Test Methods for pH of Water. West Conshohocken, Pensilvânia, 2005.
- 19 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D888-09**. Standard Test Methods for Dissolved Oxygen in Water. West Conshohocken, Pensilvânia, 2001.
- 20 STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. **2550**. Temperature, Washington DC, 2006.
- 21 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 1141-52**. Standard Specifications for Substitute Ocean Water. West Conshohocken, Pensilvânia, 2005.
- 22 STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. **4500**. S²⁻ SULFIDE, Washington DC, 2006.

ANEXOS

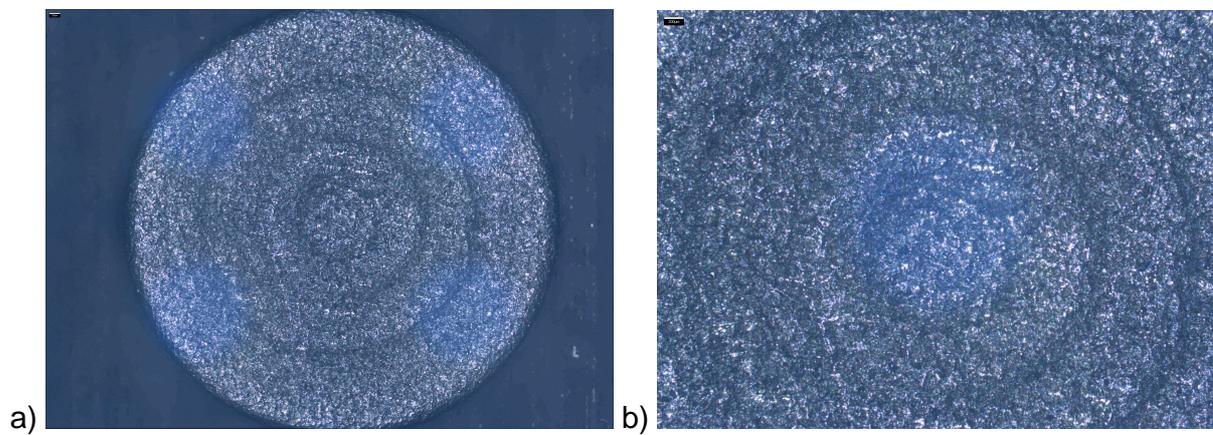
Anexo A – Relatório de acompanhamento da temperatura do duto do teste piloto.



Anexo B – Microscopia dos cupons imersos em FTTH com sal quaternário de amônio e uso de UV.



Fotografia 27 – corpo de prova 1 (com UV e com QAT), com aumento de 50x (a) e 50x em detalhe (b), no microscópio Alicona.



Fotografia 28 – corpo de prova 2 (com UV e com QAT), com aumento de 50x (a) e 50x em detalhe (b), no microscópio Alicona.

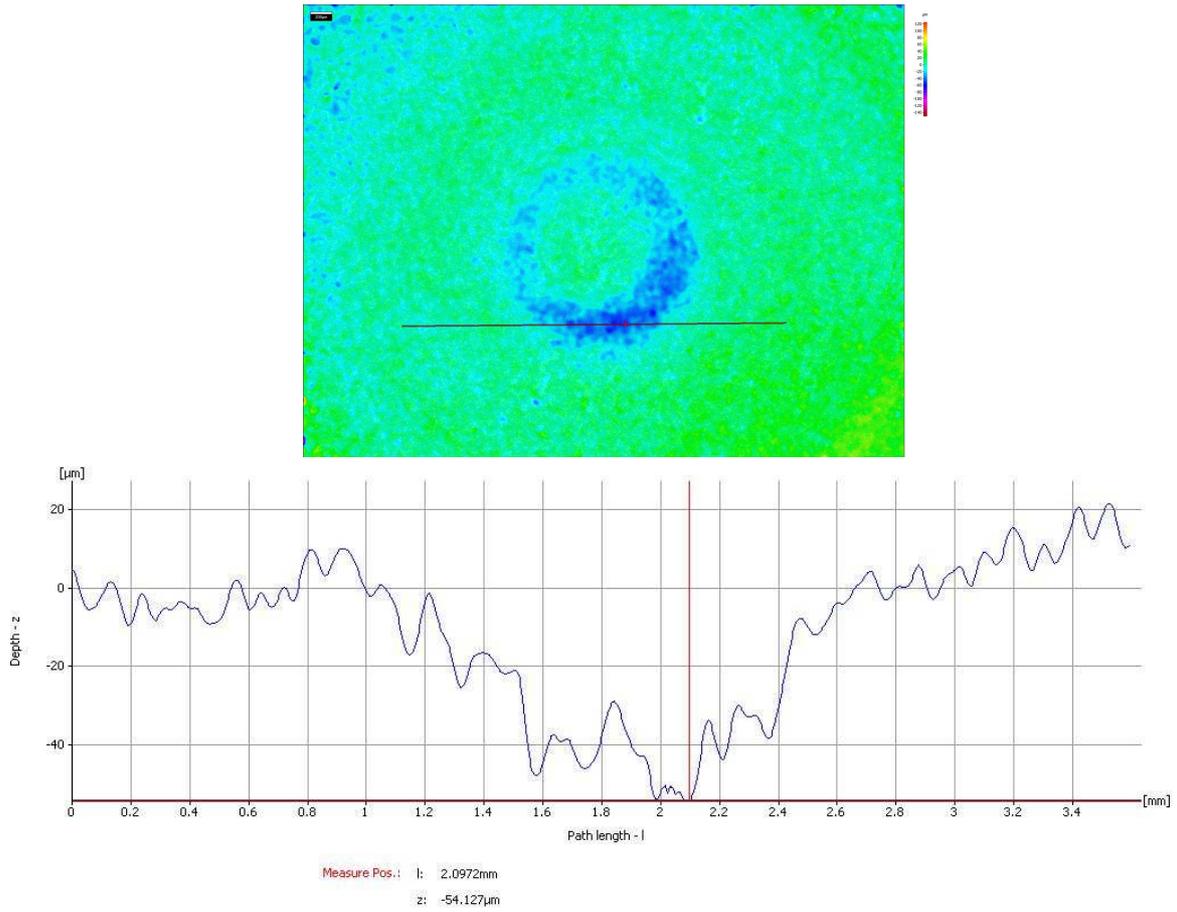


Gráfico 8 – Resultados do perfil de profundidade do corpo de prova 1 (com UV e com QAT).

Maior pite encontrado 54,127 µm.

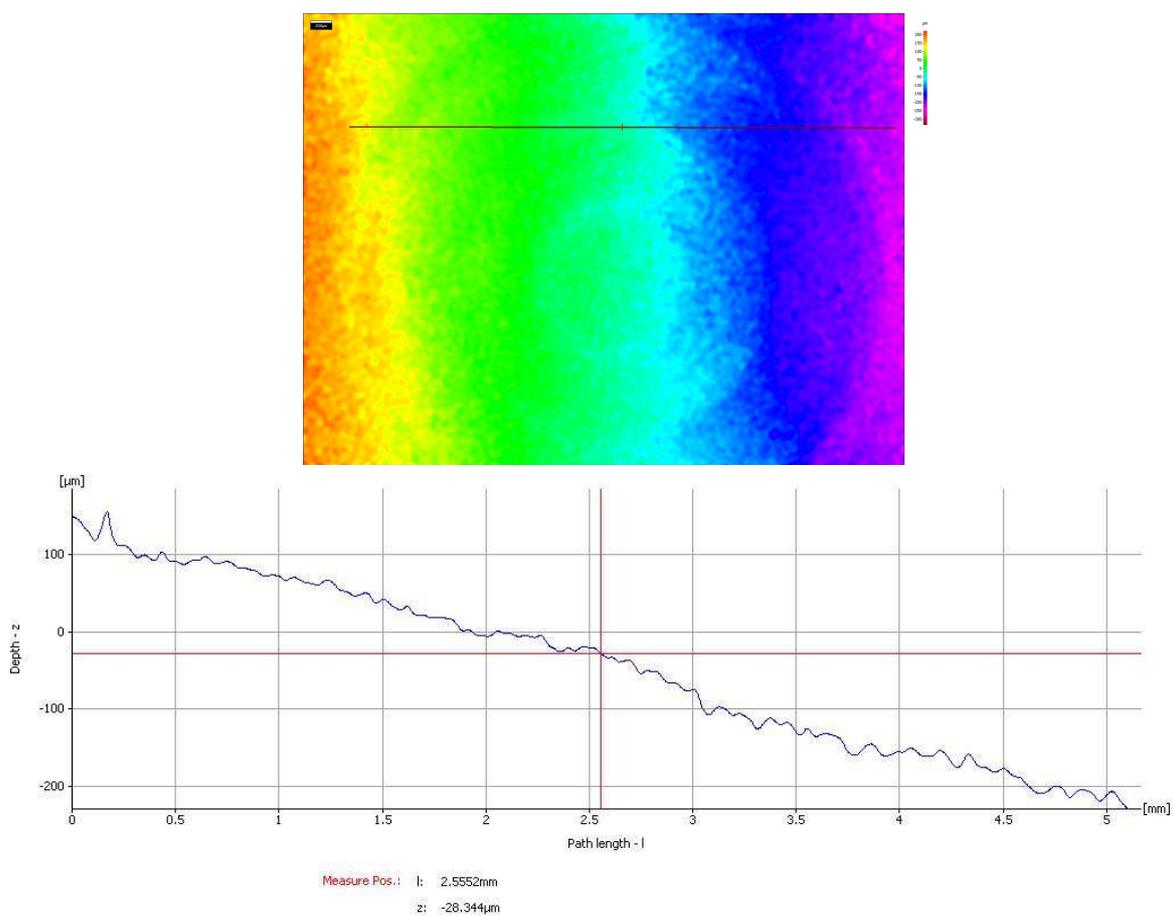


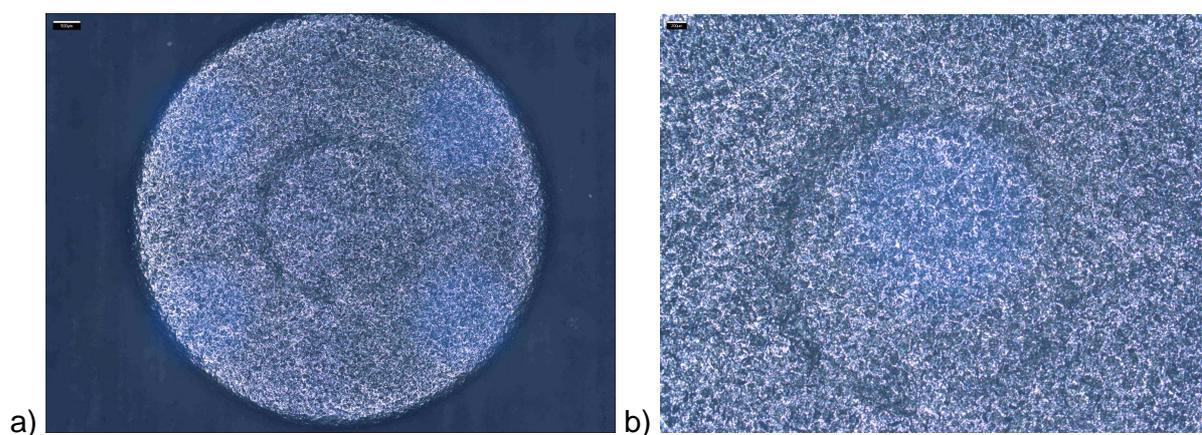
Gráfico 9 – Resultados do perfil de profundidade do corpo de prova 2 (com UV e com QAT).

Maior pite encontrado 28,344 μm.

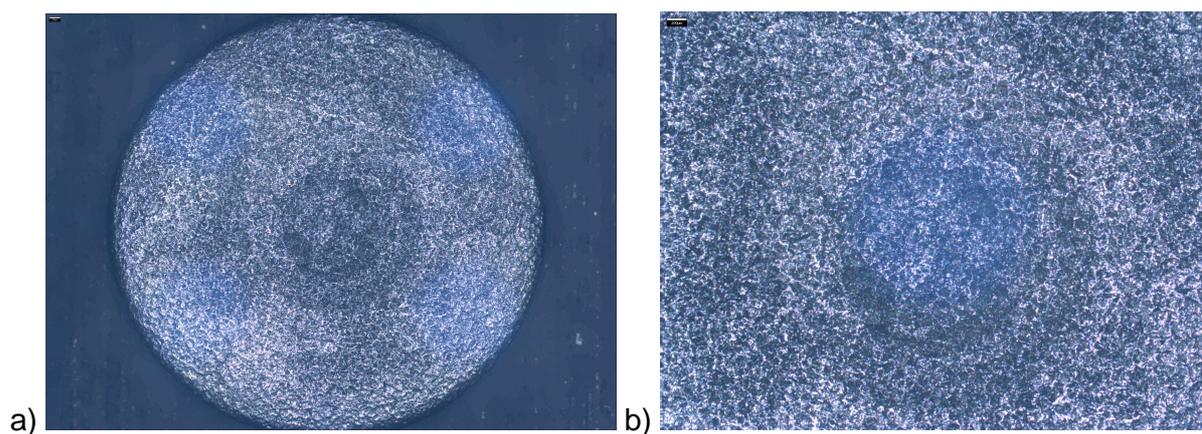
Foram observadas maiores profundidades nestes cupons quando comparados ao branco.

Anexo C – Microscopia dos cupons imersos em FTHH sem sal quaternário de amônio e uso de UV.

As fotografias 24 e 25 e os gráficos 9 e 10 abaixo mostram os resultados obtidos para os cupons submetidos ao teste com fluido sem sal quaternário de amônio e com uso de radiação UV.



Fotografia 29 – corpo de prova 1 (com UV e sem QAT), com aumento de 50x (a) e 50x em detalhe (b), no microscópio Alicona.



Fotografia 30 – corpo de prova 2 (com UV e sem QAT), com aumento de 50x (a) e 50x em detalhe (b), no microscópio Alicona.

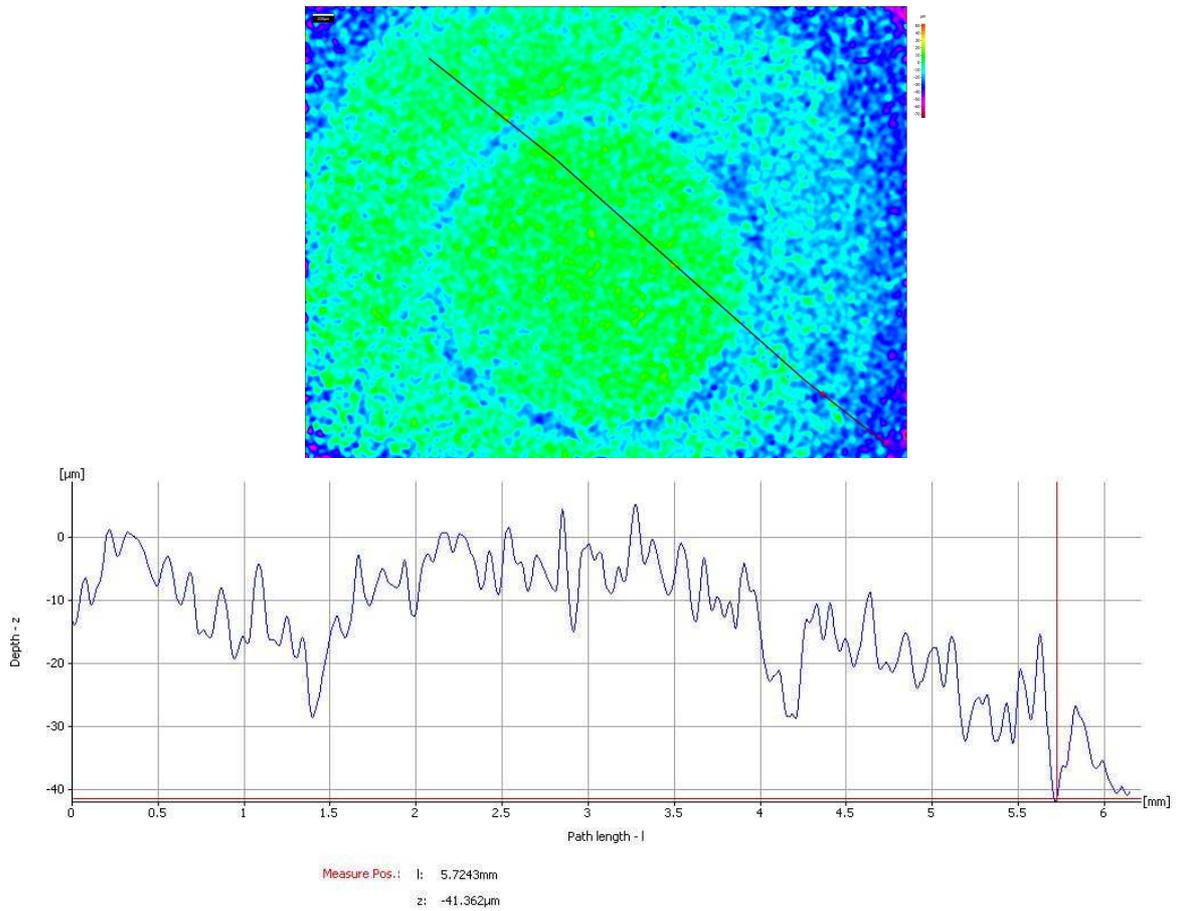


Gráfico 10 – Resultados do perfil de profundidade do corpo de prova 1 (com UV e sem QAT).

Maiores pites encontrados 41,362 μm.

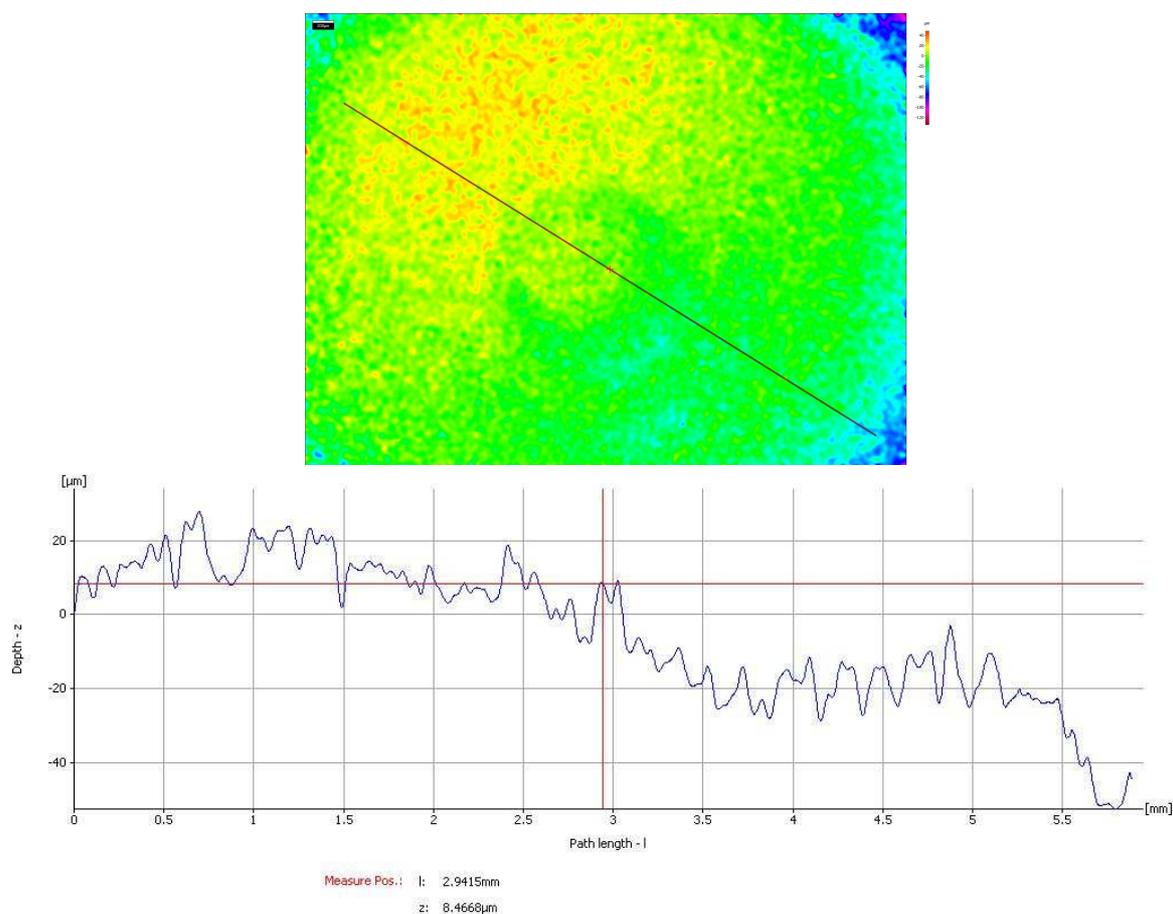


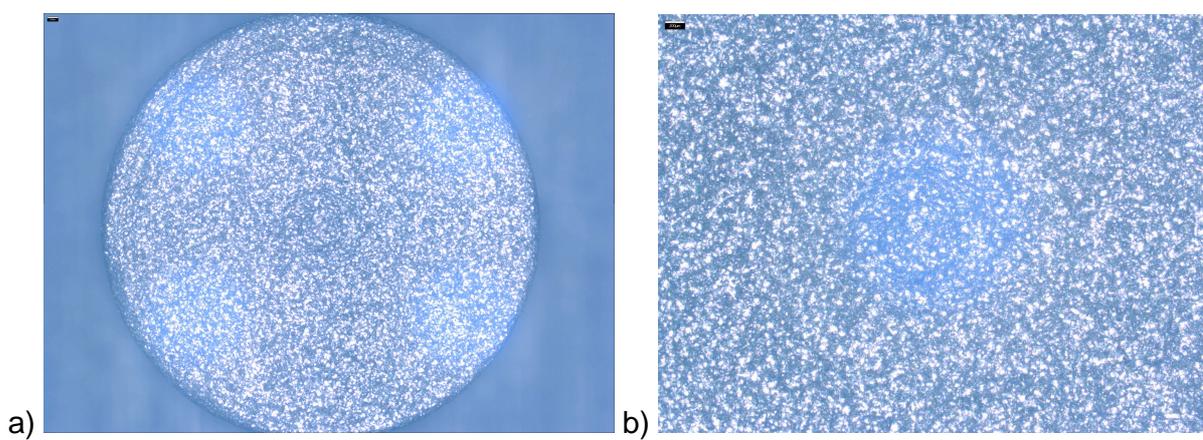
Gráfico 11 – Resultados do perfil de profundidade do corpo de prova 2 (com UV e sem QAT).

Maior pite encontrado 8,4668 μm.

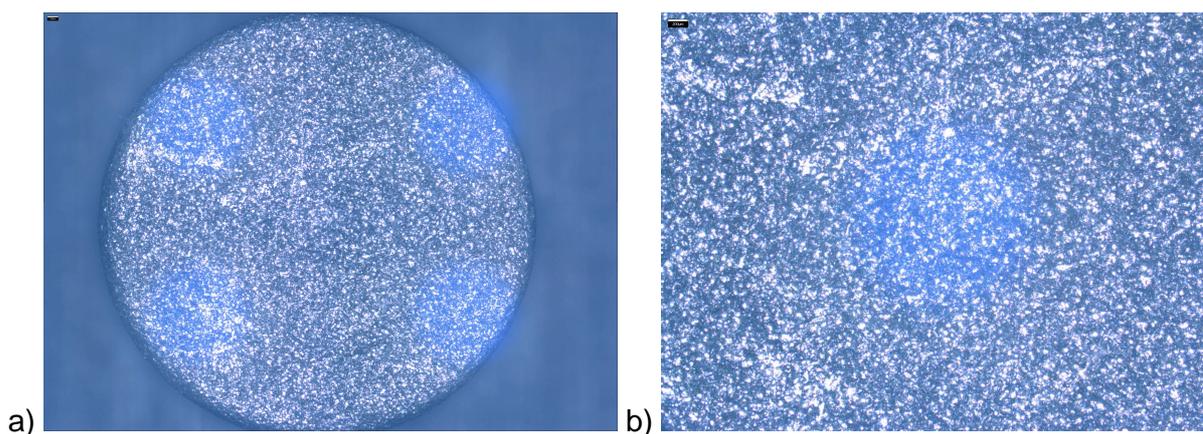
Assim como no ensaio sem sal quaternário de amônio, foram observadas maiores profundidades nestes cupons quando comparados ao branco.

Anexo D – Microscopia dos cupons imersos em FTTH com sal quaternário de amônio e sem uso de UV.

As fotografias 26 e 27 e os gráficos 11 e 12 abaixo mostram os resultados obtidos para os cupons submetidos ao teste com fluido com sal quaternário de amônio e sem uso de radiação UV.



Fotografia 31 – corpo de prova 1 (sem UV e com QAT), com aumento de 50x (a) e 50x em detalhe (b), no microscópio Alicona.



Fotografia 32 – corpo de prova 2 (sem UV e com QAT), com aumento de 50x (a) e 50x em detalhe (b), no microscópio Alicona.

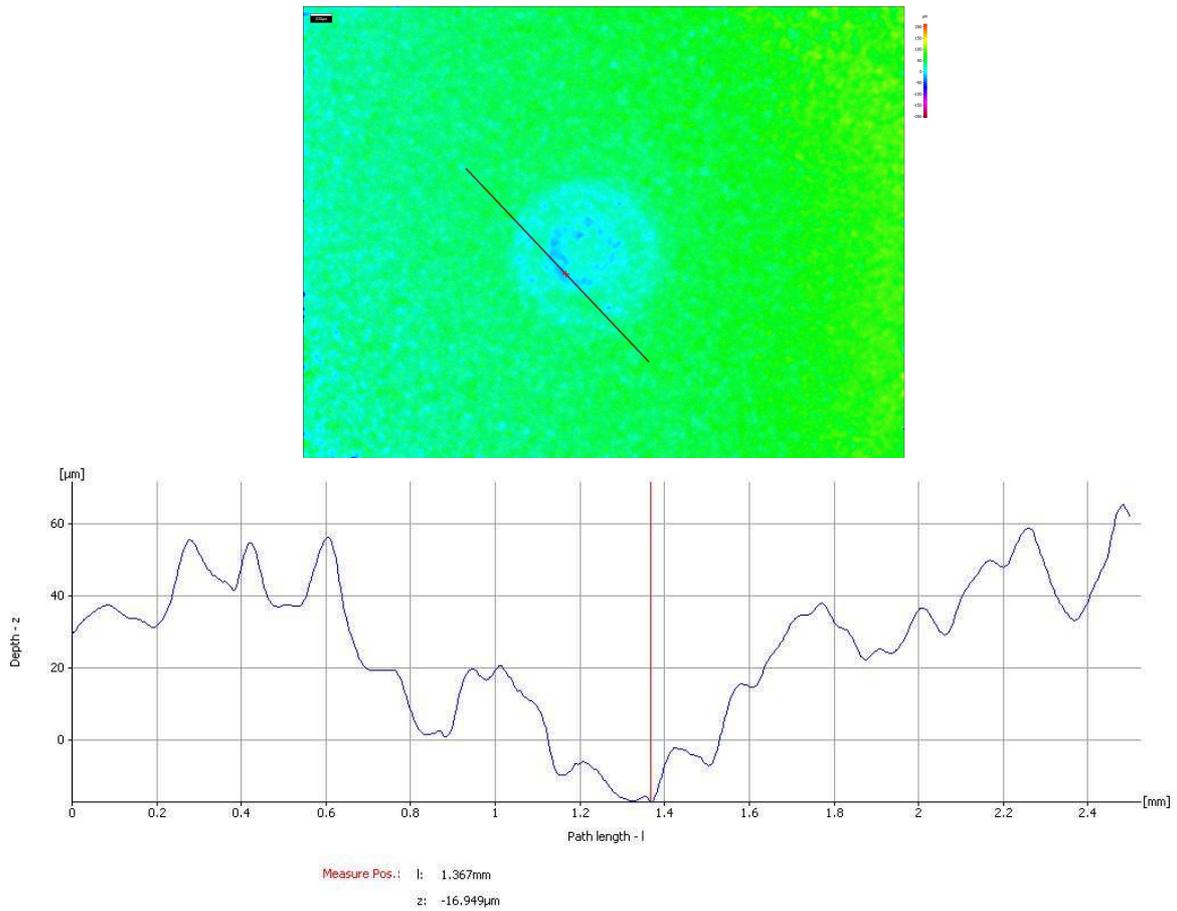


Gráfico 12 – Resultados do perfil de profundidade do corpo de prova 1 (sem UV e com QAT).

Maior pite encontrado 53,654 µm.

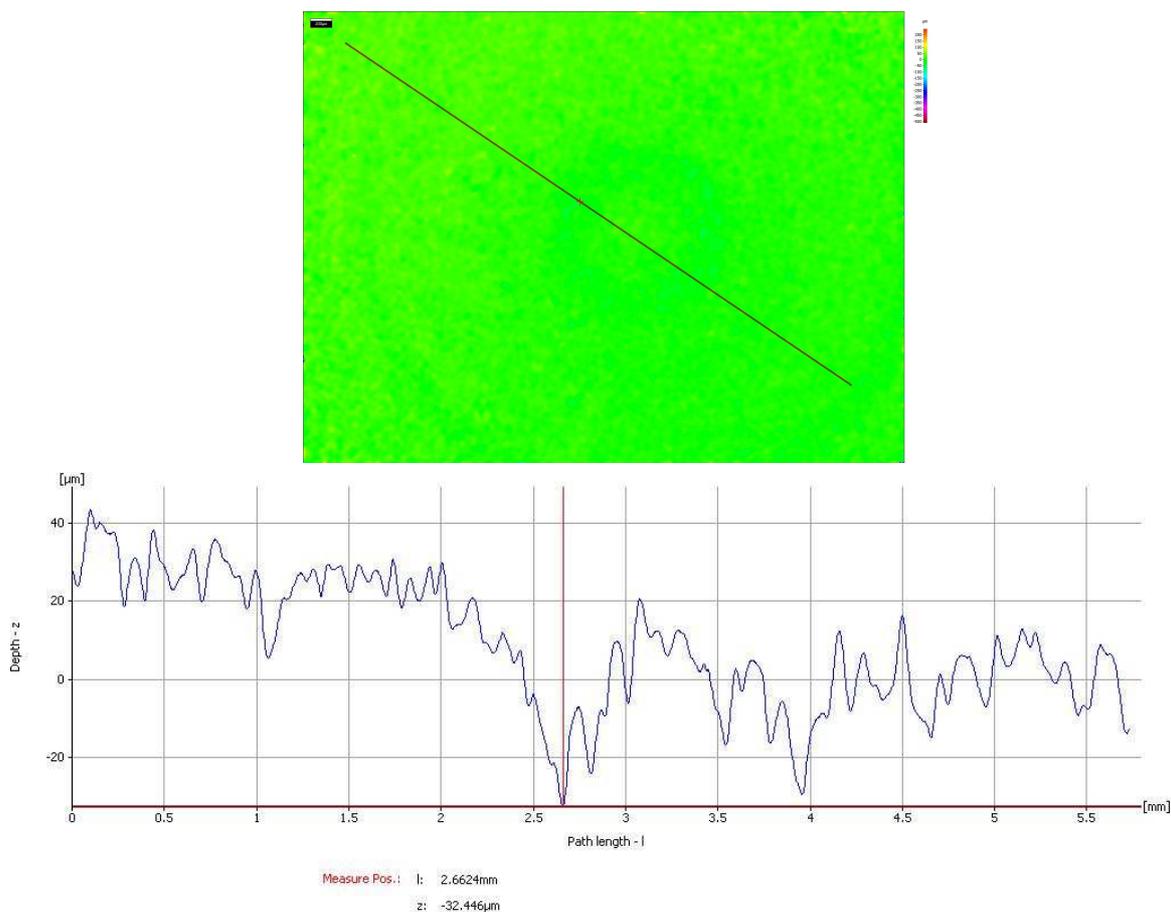


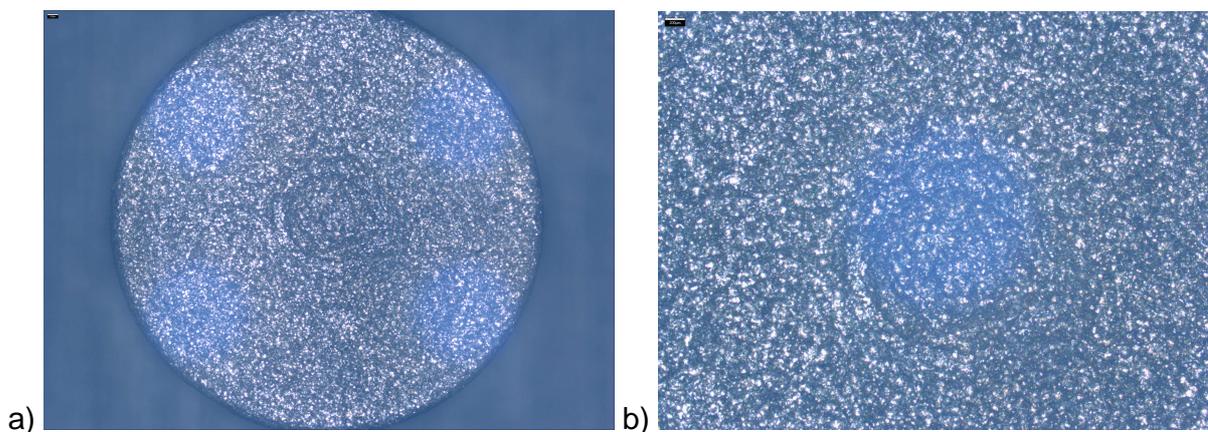
Gráfico 13 – Resultados do perfil de profundidade do corpo de prova 2 (sem UV e com QAT).

Maior pite encontrado 43,063 µm.

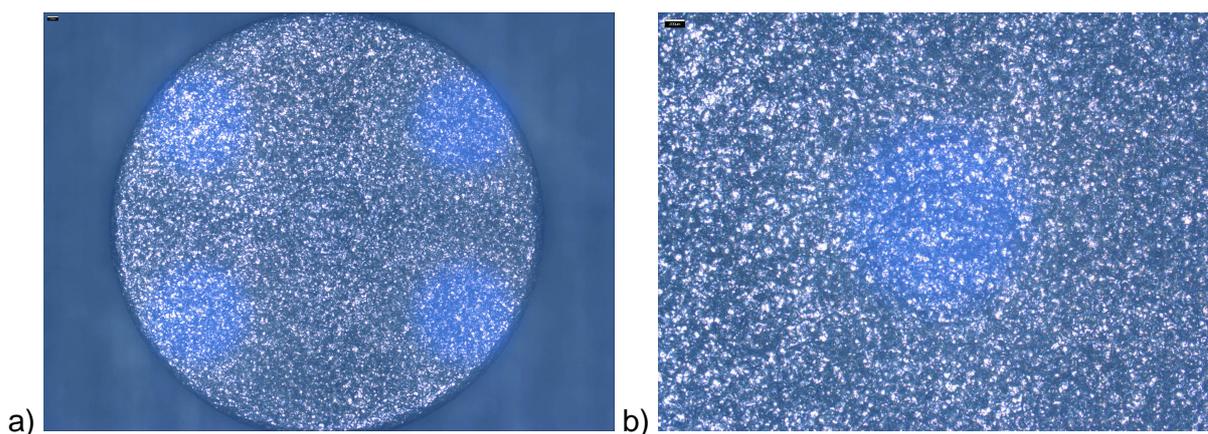
Assim como no ensaio sem sal quaternário de amônio, foram observadas maiores profundidades nestes cupons quando comparados ao branco.

Anexo E – Microscopia dos cupons imersos em FTHH sem sal quaternário de amônio e sem de UV.

As fotografias 28 e 29 e os gráficos 13 e 14 abaixo mostram os resultados obtidos para os cupons submetidos ao teste com fluido com sal quaternário de amônio e sem uso de radiação UV.



Fotografia 33 – corpo de prova 1 (sem UV e sem QAT), com aumento de 50x (a) e 50x em detalhe (b), no microscópio Alicona.



Fotografia 34 – corpo de prova 2 (sem UV e sem QAT), com aumento de 50x (a) e 50x em detalhe (b), no microscópio Alicona.

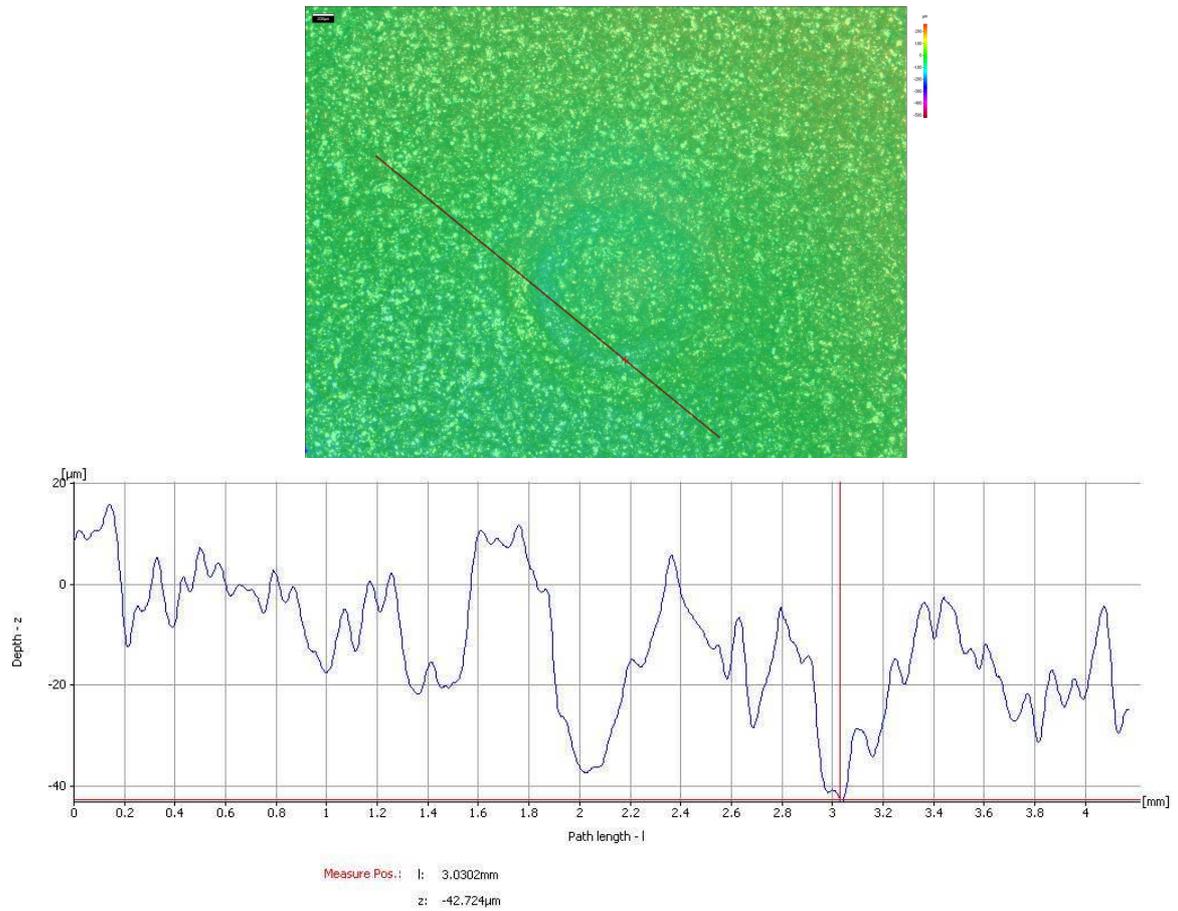


Gráfico 14 – Resultados do perfil de profundidade do corpo de prova 1 (sem UV e sem QAT).

Maiores pites encontrados 42,724 μm.

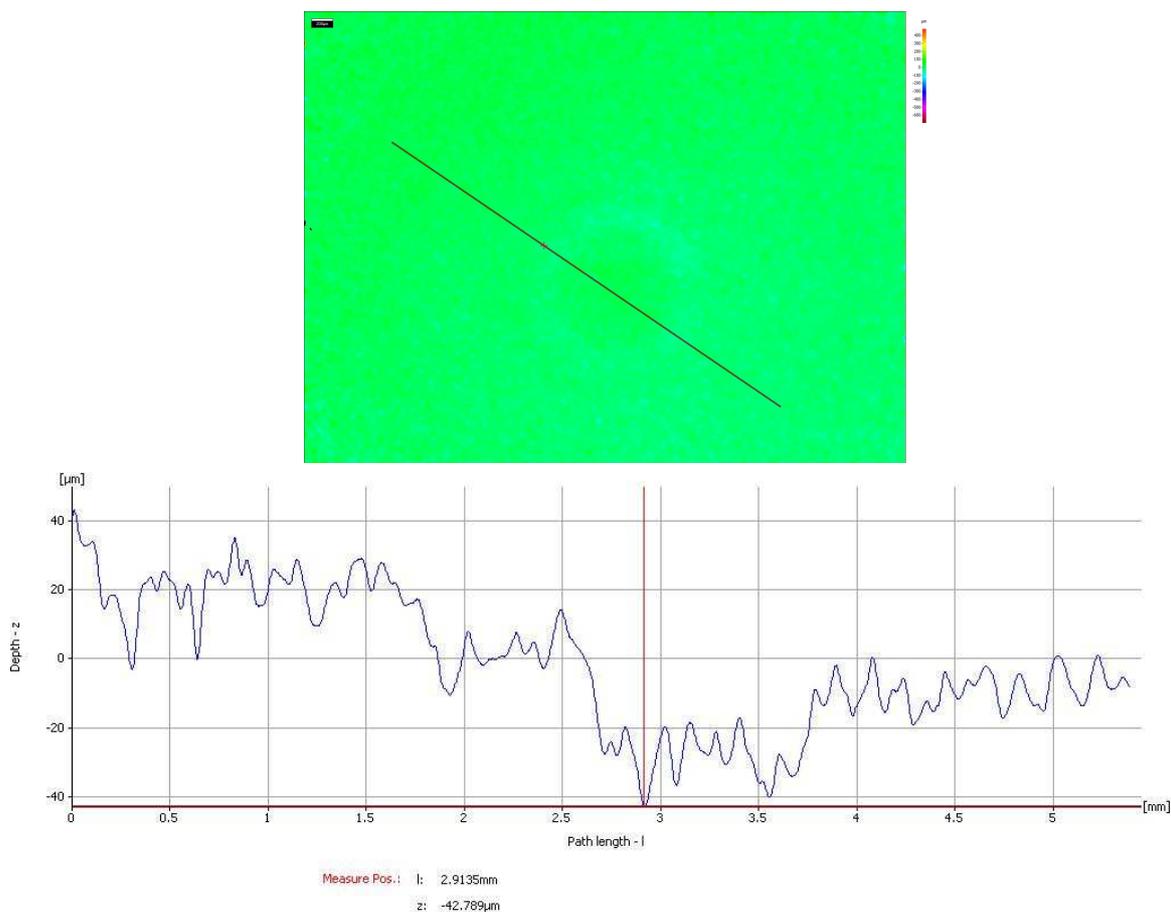


Gráfico 15 – Resultados do perfil de profundidade do corpo de prova 2 (sem UV e sem QAT).

Maior pite encontrado 42,789 μm.

Os gráficos representam a análise da superfície, e o valor de Z (lido na região abaixo do gráfico) corresponde à profundidade máxima encontrada.

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

JORGE ALBERTO SENOS LACERDA

**UTILIZAÇÃO DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA (UV-C)
VISANDO A ATENUAÇÃO DA ECOTOXICIDADE EM
FLUIDOS DE TESTE HIDROSTÁTICO E HIBERNAÇÃO DE
DUTOS NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO E GÁS.**

**VITÓRIA
2010**