



AVALIAÇÃO DA ECOTOXICIDADE E DE TRATAMENTOS ADEQUADOS PARA A ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO

YURI DA SILVA SOUZA

Projeto Final em Engenharia Química

Orientador (es):

Juacyara Carbonelli Campos, D. Sc.

Alyne Moraes Costa, D. Sc.

Dezembro 2022



AVALIAÇÃO DA ECOTOXICIDADE E DE TRATAMENTOS ADEQUADOS PARA A ÁGUA PRODUZIDA DE PETRÓLEO

Yuri da Silva Souza

Projeto final em engenharia química submetida ao corpo docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de engenheiro químico.

Aprovado por:

Chaline Detoni, D. Sc

Sarah Dario Alves Daflon, D. Sc

Orientado por:

Juacyara Carbonelli Campos, D. Sc.

Alyne Moraes Costa, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Dezembro de 2022

CIP - Catalogação na Publicação

S729a Souza, Yuri da Silva
Avaliação da ecotoxicidade e de tratamentos adequados para a água produzida de petróleo / Yuri da Silva Souza. -- Rio de Janeiro, 2022.
116 f.

Orientadora: Juacyara Carbonelli Campos.
Coorientadora: Alyne Moraes Costa.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Bacharel em Engenharia Química, 2022.

1. Água produzida . 2. Ecotoxicidade. 3. Poluentes principais. 4. Tratamento. I. Campos, Juacyara Carbonelli, orient. II. Costa, Alyne Moraes, coorient. III. Título.

A todos aqueles que acreditam em mim.

*“O que quer que você possa fazer ou sonhe que possa, faça. Coragem contém genialidade,
poder e magia. Comece agora.”*

Johann Wolfgang Von Goethe (1749-1832)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que me concedeu saúde, perseverança e dedicação em minha vida de forma que eu pudesse dar meu máximo ao decorrer dessa etapa.

Ao meus pais, Fabiana e Marcos Paulo, agradeço todo carinho, amor e suporte tanto na vida quanto nos meus estudos. Jamais conseguiria sem toda a dedicação e zelo de vocês para comigo, assim como o precioso sorriso que são capazes de inserir em minha face habitualmente, ainda que involuntariamente, séria. Eu os amo. Também estendo minha gratidão a todos meus familiares, “mamainha” e minha vó Regina (*In memoriam*), minhas tias, tios e primos.

Agradeço também aos meus amigos nessa jornada, aqui referidos como “gus”, “nat” e “jujubinha”, em homenagem à desconstrução quanto minha aversão por apelidos e do quanto são especiais para mim. Entretanto, aproveito para deixar registrado: a história do meu mico de estimação não tem graça. Mari, também deixo meus votos de agradecimento pela agradável companhia até o “apagar das luzes”. “Gigi”, muito bom tê-la de volta ao bando.

Às minhas orientadoras, Juacyara e Alyne, sou muito grato por todo suporte, conhecimento, dedicação e paciência que tiveram em todo meu aprendizado. Admiro-as enquanto profissional e foi um prazer ter compartilhado essa etapa com vocês em prol do avanço da ciência. Estendo esse meu agradecimento a todo corpo docente da Escola de Química da UFRJ.

Por fim, gostaria de agradecer ao Programa de Recurso Humanos do PRH-ANP 17.1 pelo aprendizado e suporte em pesquisa.

Resumo da monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química.

AVALIAÇÃO DA ECOTOXICIDADE E DE TRATAMENTOS ADEQUADOS PARA A ÁGUA PRODUZIDA

Yuri da Silva Souza
(yurisolouza@eq.ufrj.br)

Dezembro, 2022

Orientadoras: Prof^a Juacyara Carbonelli Campos, D. Sc

Alyne Moraes Costa, D. Sc

A água produzida de petróleo (AP) é o principal efluente gerado na indústria de óleo e gás. Apresenta uma composição complexa abrangendo íons inorgânicos, ácidos orgânicos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, fenóis, metais e radioisótopos. Tal constituição a torna um efluente potencialmente tóxico para os ecossistemas nos quais é exposta, principalmente no ambiente *offshore*, no qual detém maior parte do gerenciamento visando o descarte. Para avaliação do impacto desse efluente, uma metodologia recorrente a ser empregue é a de avaliação ecotoxicológica, a fim de avaliar os impactos que um determinado tóxico apresenta sobre os organismos-testes avaliados. Entre eles, destaca-se a bactéria *Vibrio fischeri*, microrganismo mais utilizado em ensaios ecotoxicológicos que, em função da simplicidade e da rapidez dos resultados, é uma interessante alternativa como avaliação preliminar do impacto da água produzida no ambiente marítimo. Tendo isso em mente, avaliou-se, com base na literatura, os componentes expoentes da água produzida que apresentam efeitos tóxicos agudos para a bactéria *Vibrio fischeri*, além de efeitos crônicos para outros organismos aquáticos. Esses resultados também foram acrescidos de uma análise por componentes para amostras de água produzida, avaliando o vínculo dos parâmetros físico-químicos com os de ecotoxicidade. O resultado dessa abordagem demonstrou que o uso da bactéria *Vibrio fischeri* é satisfatório em termos preliminares, mesmo com divergências frente a ensaios crônicos, assim como os componentes tóxicos que demonstraram proeminência foram os compostos orgânicos, a destacar os hidrocarbonetos aromáticos e poliaromáticos, além dos fenóis. Por fim, orientado por todos os resultados vinculados a ecotoxicidade, buscou-se analisar os tratamentos que oferecessem melhor atendimento à remoção de ecotoxicidade. Os resultados destacaram o processo de tratamento por membranas, no entanto, deve-se levar em consideração a necessidade de pré-tratamentos, entre os quais a eletrocoagulação se mostra interessante, removendo compostos que influenciam em ecotoxicidade e *fouling*, mas pensando em custo-benefício, usar a flotação, já convencional, se mostra uma alternativa que deve ser mais explorada.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fração de descarte de AP no Brasil de 2011-2021	19
Figura 2 - Interface da Ecotoxicologia aquática com outras ciências para estudo dos impactos de tóxicos	23
Figura 3 - Métodos de tratamentos para a água produzida.....	28
Figura 4 - Fluxo de processos combinados para tratamento de água produzida	31
Figura 5 - Resultado de busca na Scopus para trabalhos sobre AP vinculadas a ecotoxicidade.....	37
Figura 6 - Mapa de visualização por densidade no Vosviewer para trabalhos sobre AP vinculados a ecotoxicidade.....	38
Figura 7 - Mapa de visualização por sobreposição no Vosviewer para trabalhos sobre AP vinculados a ecotoxicidade.....	38
Figura 8 - Resultado de busca na Scopus para trabalhos sobre AP vinculadas a tratamentos	41
Figura 9 - Mapa de visualização por densidade no Vosviewer para trabalhos sobre AP vinculados a tratamentos	42
Figura 10 - Mapa de visualização por sobreposição no Vosviewer para trabalhos sobre AP vinculados a tratamentos	43
Figura 11 – Nuvem de palavras para os trabalhos sobre ecotoxicidade crônica	53
Figura 12 - Esquema de tratamento de água produzida para descarte em projetos da Petrobras	66
Figura 13 - Publicações sobre processos por membranas indexados pela Scopus de 1986-2022	68
Figura 14 - Arquivo Thesaurus usado para o levantamento vinculado a ecotoxicidade	99
Figura 15 - Arquivo Thesaurus usado para o levantamento vinculado a tratamentos.....	99
Figura 16 - Gráfico de outliers para análise vinculada à ecotoxicidade aguda	103
Figura 17 - Gráfico de outliers para análise vinculada à ecotoxicidade crônica	104
Figura 18 - Gráfico de scores da análise vinculada à ecotoxicidade crônica de amostras da BP.....	105
Figura 19 - Gráfico de scores da análise vinculada à ecotoxicidade crônica de amostras da Chevron	106
Figura 20 - Gráfico de scores da análise vinculada à ecotoxicidade crônica de amostras da Petrobras	107
Figura 21 - Gráfico de scores da análise vinculada à ecotoxicidade crônica de amostras da Shell	108
Figura 22 - Mapa de ligação bibliográfica para os trabalhos sobre AP vinculados a ecotoxicidade ..	109
Figura 23 - Mapa de ligação bibliográfica para os trabalhos sobre AP vinculados a tratamentos	111
Figura 24 - Mapa de cocitação para os trabalhos sobre AP vinculados a tratamentos.....	113
Figura 25 - Mapa de cocitação para os trabalhos sobre AP vinculados a ecotoxicidade	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variação de compostos químicos que podem ser encontrados na água produzida.	17
Tabela 2 – Volume gerado e descartado de água produzida no Brasil durante os anos de 2011-2021 .	18
Tabela 3 - Termos levantadas vinculadas aos temas de busca	32
Tabela 4 - Sumarização da ecotoxicidade associada aos compostos da água produzida	49
Tabela 5 - Autovetores das 13 variáveis na análise PCA geral vinculada à ecotoxicidade aguda.	55
Tabela 6 - Autovetores das 17 variáveis na análise PCA geral vinculada à ecotoxicidade crônica.....	57
Tabela 7 - Autovetores das 13 variáveis na análise PCA vinculada à ecotoxicidade crônica para amostras da BP.....	58
Tabela 8 - Autovetores das 18 variáveis na análise PCA vinculada à ecotoxicidade crônica para amostras da Chevron.	60
Tabela 9 - Autovetores das 13 variáveis na análise PCA vinculada à ecotoxicidade crônica para amostras da Petrobras.....	61
Tabela 10 - Autovetores das 14 variáveis na análise PCA vinculada à ecotoxicidade crônica para amostras da Shell.....	62
Tabela 11 - Tratamentos empregues nas unidades de produção offshore licenciadas pelo IBAMA nos últimos anos	64
Tabela 12 - Vantagens e desvantagens de pré-tratamentos para processos por membranas	75
Tabela 13 - Parâmetros físico-químicos e de ecotoxicidade das amostras na base do IBAMA.....	101
Tabela 14 – Autovalores da Matriz de Correlação da análise vinculada à ecotoxicidade aguda	103
Tabela 15 - Autovalores da Matriz de Correlação da análise vinculada à ecotoxicidade crônica	104
Tabela 16 - Autovalores da Matriz de Correlação da análise vinculada à ecotoxicidade crônica de amostras da BP.....	105
Tabela 17 - Autovalores da Matriz de Correlação da análise vinculada à ecotoxicidade crônica de amostras da Chevron	106
Tabela 18 - Autovalores da Matriz de Correlação da análise vinculada à ecotoxicidade crônica de amostras da Petrobras.....	107
Tabela 19 - Autovalores da Matriz de Correlação da análise vinculada à ecotoxicidade crônica de amostras da Shell.....	108
Tabela 20 - Pesos das conexões do mapa bibliográfico da Figura 16 exportado do Vosviewer	110
Tabela 21 - Pesos das conexões do mapa bibliográfico da Figura 17 exportado do Vosviewer	111
Tabela 22 - Pesos das conexões do mapa bibliográfico da Figura 18 exportado do Vosviewer	113
Tabela 23 - Pesos das conexões do mapa bibliográfico da Figura 19 exportado do Vosviewer	114

SUMÁRIO

1. Introdução	12
2. Objetivos	15
2.1. Objetivo geral	15
2.2. Objetivo específico	15
3. Referencial teórico	16
3.1. Características da água produzida	16
3.2. Gerenciamento da água produzida	18
3.2.1. Regulamentações brasileiras para água produzida	20
3.2.2. Regulamentações internacionais para água produzida	20
3.3. Ecotoxicidade	22
3.3.1. Ensaios agudos	23
3.3.2. Ensaios crônicos	24
3.3.3. Organismos-teste	24
3.3.3.1. <i>Vibrio fischeri</i>	26
3.4. Tratamentos para água produzida	27
3.4.1. Tratamentos convencionais	29
3.4.2. Tratamentos não-convencionais	30
4. Metodologia	32
4.1. Levantamento bibliométrico	32
4.2. Análise de Componentes Principais (PCA)	34
4.3. Análise de tratamentos	35
5. Resultados e discussão	37
5.1. Levantamento bibliométrico	37
5.2. Avaliação de ecotoxicidade	44
5.2.1. Análise review dos principais compostos tóxicos que colaboram na ecotoxicidade aguda da <i>Vibrio fischeri</i> com a água produzida	44
5.2.2. Análise review da ecotoxicidade crônica associada à água produzida	49

5.2.3. Comparação entre os levantamentos sobre ecotoxicidade aguda com a <i>V. Fischeri</i> e crônica em geral.....	53
5.2.4. Análise de Componentes Principais (PCA).....	55
5.3. Estudo dos sistemas de tratamentos para água produzida.....	63
5.3.1. Processos por membranas	67
5.3.1.1. Pré-tratamento para membranas	69
5.3.1.1.1. Adsorção.....	69
5.3.1.1.2. Coagulação.....	70
5.3.1.1.3. Ozonização.....	71
5.3.1.1.4. FAD (Flotação por Ar Dissolvido)	72
5.3.1.1.5. Biorreator com membrana (MBR).....	73
5.3.1.1.6. Eletrocoagulação	74
6. Conclusões.....	77
7. Bibliografia	79
Apêndice A – Refino dos mapas de palavras-chaves.....	99
Apêndice B – Dados dos relatórios na base do IBAMA.....	101
Apêndice C - Dados complementares da Análise por Componentes Principais (PCA).....	103
Apêndice D - Dados complementares para levantamento bibliográfico	109

1. Introdução

O Brasil atualmente tem um incentivo crescente numa matriz energética renovável, correspondente a 48,4% (EPE, 2021). Entretanto, o petróleo e gás natural ainda tem uma significativa participação na demanda energética, correspondente a 44,9% (EPE, 2021), com perspectiva de corresponderem ainda 44% em 2031, conforme o Plano Decenal de Expansão de Energia (EPE, 2022). Sendo assim, ainda será necessário buscar alternativas e controles para lidar com os potenciais impactos ambientais que essa atividade pode ocasionar.

A produção do petróleo pode se dar *onshore*¹ ou *offshore*², conforme definição no Decreto Federal nº 8.437 de 22 de abril de 2015. De acordo com a ANP, em 2021, o volume produzido de petróleo *offshore* foi aproximadamente 97% do total de 1,06 bi bbl (barris). Juntamente com todo esse volume de produção, surgem também os resíduos. Destaca-se dentro dessa categoria, a água produzida de petróleo, principal efluente obtido no processo de produção (VEIL et al, 2004; BRETAS, 2011).

A água produzida resulta de dois processos na indústria de petróleo e gás. Primeiro, durante a extração, resulta uma mistura de água e óleo; cuja fonte é a fonte de água que infiltra no poço de petróleo. E o segundo, a água injetada no campo petrolífero para trazer o petróleo à superfície também se torna parte da água produzida ou das águas residuais. Com base na origem, a água produzida pode ser classificada como água produzida a partir de gás natural ou óleo, podendo ainda ter outras fontes de origem não convencionais. Somado a isso, a água produzida pode ter também a adição de aditivos para ajudar seja no processo de extração, ou então, na prevenção contra corrosão e outros impactos (RØE UTVIK, 1999; FAKHRU’L-RAZI et al., 2009; NEFF, LEE e DEBLOIS, 2011; IGUNNU & CHEN, 2012).

A água produzida é uma mistura complexa de químicos orgânicos e inorgânicos particulados e dissolvidos, entre eles, íons inorgânicos, ácidos orgânicos, BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, fenóis, metais, entre outros (NEFF, LEE e DEBLOIS, 2011). Isso torna o efluente potencialmente tóxico e sujeito a uma especial atenção aos seus impactos nos ecossistemas aquáticos que recebem o descarte desse efluente.

¹ Ambiente terrestre ou área localizada em terra.

² Ambiente marinho e zona de transição terra-mar ou área localizada no mar.

Uma boa ferramenta para o acompanhamento desse impacto da água produzida são os ensaios de ecotoxicidade. Os ensaios ecotoxicológicos se baseiam na medição de alterações fisiológicas ou comportamentais manifestadas por organismos-teste em resposta à exposição a várias concentrações de agentes tóxicos (ABBAS et al., 2018). Por meio desses ensaios, é possível estimar os níveis de ecotoxicidade de contaminantes e matrizes aquosas complexas para os organismos aquáticos (RIZZO et al., 2011). A seleção do organismo-teste e o tipo de ensaio, agudo ou crônico, são fatores-chave para esses ensaios (CHAPMAN, 2002). Os ensaios agudos são usados para avaliar efeitos severos, enquanto os crônicos avaliam todo ou parte do ciclo de vida de um organismo (ABBAS et al., 2018; ADAMS & ROWLAND, 2002).

Um dos organismos-teste muito utilizado em ensaios ecotoxicológicos é a *Vibrio fischeri* (RIZZO et al., 2011). Uma bactéria marinha bioluminescente amplamente empregue em ensaios de ecotoxicidade aguda a partir do sistema Microtox[®], ainda que haja estudos para avaliações crônicas fazendo uso desse organismo-teste (BACKHAUS et al, 1997, FERNÁNDEZ-PIÑAS et al, 2014, WANG et al, 2017b). O uso desse microrganismo para avaliação da ecotoxicidade da água de produção descartada *offshore* é relevante pelo fato dessa espécie ser pertencente ao ecossistema marinho. Além disso, apresenta uma testagem ágil (5-30 min), elevada sensibilidade e custo reduzido (FERNÁNDEZ-PIÑAS et al, 2014, PARVEZ, VENKATARAMAN E MUKHERJI, 2006).

Em função dos ensaios crônicos demandarem um elevado tempo, custo e estrutura para o cultivo e preservação dos organismos-teste; testagens agudas se tornam mais viáveis e usuais no dia a dia. Entretanto, não são capazes de cobrir todo o espectro de possibilidades na avaliação de possíveis efeitos tóxicos que a água produzida pode ter sobre o ecossistema no qual é descartada. Afinal, compostos químicos oriundos da água produzida que estejam biodisponíveis, podem bioacumular em organismos marinhos, causando-lhes efeitos crônicos que podem não ser observados em testagens agudas (NEFF, 2002).

Assim como a análise dos possíveis efeitos tóxicos da água produzida devem ser acompanhados, é importante desenvolver continuamente as estratégias de tratamento para esse efluente. Em instalações de extração *offshore*, devido a restrições de espaço, as tecnologias compactas de tratamento físico e químico são preferidas (FAKHURU'L-RAZI et al., 2009). O objetivo com o tratamento da água produzida pode se resumir em: remoção de óleo e graxa dispersos; remoção de orgânicos solúveis; desinfecção; remoção de partículas suspensas e areia; remoção de gases de hidrocarbonetos leves, dióxido de carbono e sulfureto de hidrogênio;

remoção de sais dissolvidos e remoção do excesso de dureza da água (ARTHUR, LANGHUS e PATEL, 2005).

Há tecnologias convencionais de tratamento biológicos, químicos e físicos demasiadamente custosas acerca de manutenção e instalação, enquanto outras geram muitos resíduos secundários em seus processos (FAKHURU'L-RAZI et al., 2002, IGUNNU & CHEN, 2014). Sendo assim, novas tecnologias ganham espaço, principalmente em contexto *offshore*, na tentativa de desenvolver estratégias mais compactas e igualmente eficientes em remoção de contaminantes, sendo uma dessas possibilidades, os processos de separação por membranas (BENTO & CAMPOS, 2021).

Diante desse cenário, esse trabalho buscou avaliar quais poderiam ser os componentes expoentes na água produzida em termos de ecotoxicidade. Orientado com esse objetivo, buscou levantamento de tratamentos alinhados com eficiente remoção desses componentes da água produzida e, conseqüentemente, da ecotoxicidade dela.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Analisar a ecotoxicidade da água produzida de petróleo pelo viés de quais seriam os principais poluentes tóxicos levantados na literatura, assim como avaliar tipos de tratamentos adequados para remoção da ecotoxicidade deste efluente.

2.2. Objetivo específico

- I. Avaliar, pela análise da literatura, quais seriam os componentes químicos expoentes em termos de ecotoxicidade aguda para a água produzida de petróleo usando como referência o organismo-teste *Vibrio fischeri*;
- II. Avaliar, pela análise da literatura acerca da ecotoxicidade crônica da água produzida de petróleo, uma correlação com os dados de ecotoxicidade aguda;
- III. Avaliar estatisticamente com a Análise de Componentes Principais (PCA) a relação entre variáveis químicas e de ecotoxicidade de amostras de água produzida *offshore* brasileiras;
- IV. Investigar alternativas de tratamento frente aos possíveis componentes tóxicos expoentes, visando remoção de ecotoxicidade ao efluente água produzida de petróleo.

3. Referencial teórico

3.1. Características da água produzida

A água produzida é um efluente gerado a partir da extração de óleo e gás, sendo constituída por água de formação, água de injeção e podendo também conter água de condensação (COLLINS, 1975; NEFF, 2002; VEIL et al., 2004; STEWART & ARNOLD, 2011). A água de formação é também conhecida como água conata e está vinculada à água que é nativa do poço em que está contido o hidrocarboneto; as rochas sedimentares que contêm o petróleo ou gás vão apresentar moléculas de água que ficam retidas nas paredes dessas rochas por meio de tensão capilar, podendo ser carregadas junto ao produto de interesse quando este for extraído (COLLINS, 1975; PRH-ANP 7 UFRJ, 2021). A água de injeção consiste na água do mar ou doce adicionada ao poço para favorecer a atividade operacional de remoção do óleo ou gás, assegurando a pressão necessária do processo para manutenção da taxa volumétrica de saída do produto bruto e a segurança do sistema (NEFF, 2002, WANG et al, 2017a). A água de condensação só ocorrerá em poços de gás, os quais vão gerá-la com a despressurização do poço e consequente condensação do vapor d'água da fase gasosa (STEWART & ARNOLD, 2011).

Além disso, é comum na remoção do petróleo ou gás do poço, haver a adição de químicos que possam favorecer e viabilizar o processo. Entre eles, os principais seriam: fluidos de perfuração, que são importantes na lubrificação da broca, remoção de cascalhos e também no suporte e selagem para manter a estabilidade do poço (exemplos: parafinas, naftalenos, barita, calcita, entre outros); químicos de produção, usados no tratamento do óleo ou gás cru e na proteção de equipamentos (exemplos: inibidores de corrosão e incrustação, biocidas, inibidores de hidratos, entre outros); químicos de injeção, importantes na manutenção da pressão no poço a fim de manter a produtividade (exemplos: coagulantes, floculantes, biocidas, inibidores de incrustações, entre outros); químicos para oleodutos, necessários para o favorecimento do transporte do óleo e gás à refinaria, assim como a proteção dos próprios oleodutos (exemplos: inibidores de graxas podem ser adicionados junto ao uso de PIG³ como solução mecânica, inibidores de corrosão são adicionados quando pequena quantidade de água presente, redutores de arrasto costumam ser adicionados para diminuir turbulência e aumentar o fluxo laminar, entre outros) (AMAP, 2010).

³ PIG (*Pipeline Inspection Gauges*), instrumento usado em indústrias, como por exemplo, de óleo e gás para limpeza e inspeção interna de dutos com finalidade no aumento da eficiência e segurança da operação (ZHANG et al, 2015).

A salinidade da água produzida pode ser algumas vezes superior até mesmo à água do mar (GAZALI et al, 2017; ISEHUNWA & ONOVAE, 2011). Em geral, isso não seria problemático para descargas em oceanos (ELIAS-SAMLALSINGH & AGARD, 2004). Entretanto, poderia levar à destruição de ecossistemas de água doce (NEFF, LEE e DEBLOIS, 2011). A composição orgânica vai ser variável conforme o tipo de petróleo ou gás presente no poço, assim como os tipos de químicos de produção que requerem ser adicionados para viabilizar a atividade de extração (MCDEVITT et al, 2022). A natureza do poço vai condicionar também os tipos de metais que vão se agregar a essa água produzida (MCDEVITT et al, 2022). Toda essa análise acerca da origem da água produzida permite concluí-la como uma matriz complexa e sítio-dependente, conforme é possível observar na Tabela 1, que descreve o grau de variabilidade que alguns compostos químicos passíveis de serem encontrados na água produzida.

Tabela 1 - Variação de compostos químicos que podem ser encontrados na água produzida.

Parâmetros	Concentração (mg/L)
Principais parâmetros	
DQO	1220-2600
SST	1,2-1000
COT	0-1500
SDT	100-400000
Ácidos orgânicos totais	0,001-10000
Glicol	7,7-2000
Inibidor de corrosão	0,3-10
Inibidor de incrustação	0,2-30
BTEX	0,73-24,1
Metais	
Na	0-150000
Sr	0-6250
Zn	0,01-35
Li	0,038-64
Al	0,4-410
As	0,002-11
Ba	0-850
Cr	0,002-11
Fe	0,1-1100
Mn	0,004-175
K	24-4300
Pd	0,008-0,88
Ti	0,01-0,7
Pb	0,008-0,88
Íons	

B	5-95
Ca ²⁺	0-74000
SO ₄ ²⁻	0-15000
Mg ²⁺	0,9-6000
HCO ₃ ⁻	0-15000
Cl ⁻	0-270000
Outros	
Hidrocarbonetos saturados	17-30
Oléo e graxa	2-560
Fenol	0,001-10000
HPA	0,0058-0,129

DQO = Demanda Química de Oxigênio; SST = Sólidos Suspensos Totais; COT = Carbono Orgânico Total; SDT = Sólidos Dissolvidos Totais; HPA = Hidrocarbonetos Poliaromáticos; BTEX = Benzeno, Touleno, Etilbenzeno e Xileno. Fonte: (AL-GHOUTI et al., 2019; JIMÉNEZ, 2018).

3.2. Gerenciamento da água produzida

A razão do volume de produção água/óleo, em geral, costuma ser apontada como 3:1 (THOMAS, 2001; LIANG et al, 2018). Porém, essa razão vai variar de poço para poço, com alguns apresentando uma infiltração na rocha sedimentar maior que outros, e pelo tempo de exploração do poço, aqueles sendo mais maduros tendem apresentar uma produção de água superior à de óleo, sinalizando a proximidade para abandono do poço (SOMERVILLE et al., 1987).

Em 2017, foi estimado, só nos EUA (Estados Unidos da América), uma produção de mais de 3,8 bilhões m³, acompanhando o aumento também da produção de óleo e gás na localidade (VEIL, 2020). A OSPAR⁴ (*Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic*), estimou em 2020 a produção de pouco menos de 287 milhões m³ de água produzida pelos países membros europeus (OSPAR, 2021). Globalmente, estima-se que cerca de 32 bilhões m³ de água produzida foram gerados em 2014 (PMR, 2016). Na Tabela 2 é apresentado como a produção de água produzida tem evoluído nos últimos anos no Brasil.

Tabela 2 – Volume gerado e descartado de água produzida no Brasil durante os anos de 2011-2021

Ano	Produção de água anual (m ³)	Água produzida descartada anual (m ³)
2011	1.964.047.677	1.360.194.594
2012	2.149.484.432	1.015.940.517
2013	2.310.641.593	1.460.354.911
2014	2.543.437.064	1.703.160.185

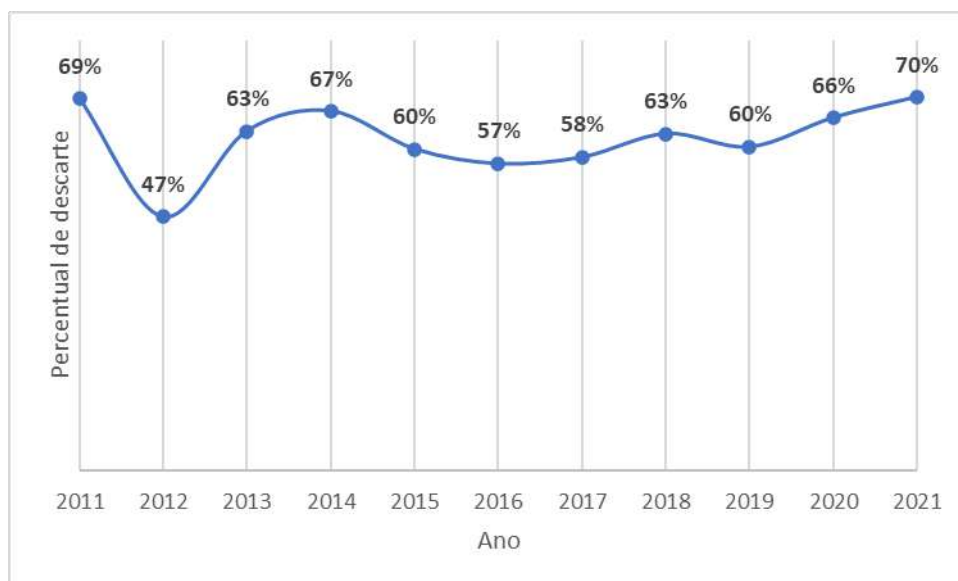
⁴ OSPAR = “OS” de Oslo e “PAR” de Paris em alusão às convenções originais de Oslo e Paris (Disponível em: <https://www.ospar.org/about>)

2015	2.660.091.095	1.593.557.269
2016	2.632.708.503	1.504.262.791
2017	2.710.812.878	1.580.948.663
2018	2.648.802.548	1.661.569.084
2019	2.434.035.840	1.466.490.633
2020	2.318.072.487	1.522.545.778
2021	2.163.446.744	1.506.520.781

Fonte: Adaptado de (ANP, 2022b e 2022c).

Com relação ao gerenciamento dado a essa água produzida, nos EUA, em 2017, mais que 91,5% da água gerada foi injetada seja para melhor recuperação do óleo, em poços não comerciais ou em unidades *offsites* de disposição comercial. Enquanto, um volume de 5,5% foi descarregado em água superficiais, com cerca de 3% destinada para reúso ou sendo evaporada (VEIL, 2020). Nos países membros da comissão da OSPAR, em 2020, estimou-se que um total de 67% da água produzida gerada nas instalações foi descarregada no mar (OSPAR, 2021). Interessante observar a discrepância entre o manejo no EUA e entre os países europeus, que é justificado pelo fato de que aproximadamente 98% do volume de água produzida gerada no país ser de atividades *onshore*, configuração no qual o descarte torna-se logisticamente mais desfavorável (VEIL, 2020). A Figura 1 retrata a fração de descarte de água produzida no Brasil nos últimos 10 anos, na qual é possível observar a evolução dessa alternativa de gerenciamento para esse efluente nos últimos anos.

Figura 1 - Fração de descarte de AP no Brasil de 2011-2021



Fonte: Adaptado de (ANP, 2022b e 2022c).

A alternativa de descarte da água produzida em corpos d'água superficiais torna a fauna e a flora, no respectivo ecossistema, suscetíveis a impactos resultantes da ecotoxicidade desse

efluente. Os efeitos tóxicos da água produzida em organismos vivos podem ser devidos à absorção de componentes solúveis em água através de seus epitélios superficiais (por exemplo, superfície corporal e brânquias) e/ou à ingestão oral e digestão de material particulado (STRØMGREN et al, 1995).

3.2.1. Regulamentações brasileiras para água produzida

Para o monitoramento da água produzida no Brasil, há as resoluções CONAMA nº 430/2011 e 393/2007 observando os impactos que podem ser oriundos da água produzida. A nº 430/2011 complementa e altera a CONAMA 357/2005, versando sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores (BRASIL, 2011), sendo aplicável a qualquer tipo de corpo hídrico. Enquanto, a resolução nº 393/2007, considerando a lei nº 9.966/2000, descreve sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural (BRASIL,2007), sendo, portanto, aplicável nas atividades *offshore* de óleo e gás especificamente.

Essas resoluções devem ser seguidas na ausência de legislações ambientais específicas ou de adendos criados pelas autoridades ambientais competentes (BRASIL,2011; BRASIL,2007). O que é destacado pela CONAMA 430 são os padrões máximos de lançamentos de efluentes acerca de parâmetros orgânicos e inorgânicos, assim como a exigência de atendimento aos critérios de ecotoxicidade quando não definidos pelo órgão ambiental responsável. Quanto a CONAMA 393, descreve especificamente sobre a atividade *offshore*, tange sobre a exigência de concentração de óleos e graxas com média aritmética mensal inferior a 29 mg/L ou valor máximo diário de 42 mg/L determinada pelo método gravimétrico ou similar com correlação estatisticamente significativa. Esta resolução também propõe o acompanhamento, por meio de relatórios semestrais, de componentes específicos e também avaliação toxicológica crônica do efluente sobre organismos marinhos padronizados. Esses relatórios podem ser acessados na base do IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis), o órgão responsável pela fiscalização em água costeiras brasileiras.

3.2.2. Regulamentações internacionais para água produzida

Nos Estados Unidos, 2 programas regulatórios são historicamente associados ao gerenciamento de água produzida, são eles, o NPDES (*National Pollutant Discharge*

Elimination System) e o UIC (*Underground Injection Control*). O NPDES regula a descarga de água produzida em rios, lagos e córregos. A UIC é um programa que regula a disposição de água produzida em poços injetores. Ambos os programas conduzidos pela EPA (*Environmental Protection Agency*) ou autoridades delegadas por ela. O NPDES tem padrões de descarga definidos pelo ELGs (*Effluent Limitations Guidelines*). Para o principal parâmetro, pensando em descarga de água produzida, a regulação dos Estados Unidos exige um limite de 29 mg/L médio mensal para óleos e graxas, enquanto 42 mg/L em média diária, tal como estabelecido no Brasil (VEIL et al, 2004).

Nos países signatários da OSPAR, a restrição acerca de óleos e graxas foi colocada pela Recomendação 2001/1, tendo sido alterada pelo órgão a exigência anterior de média mensal de 40 mg/L para 30 mg/L desde 2007 (OSPAR, 2022; OSPAR, 2018). Na região do Mar Báltico é proibida a descarga de água de produção e água de deslocamento, a menos que o seu teor de óleo esteja comprovadamente inferior a 15 mg/L. Há a brecha para que essa concentração seja no máximo 40 mg/L, desde que seja permitido pela autoridade competente e que não apresente dano ao ambiente marinho (HELSINKI CONVENTION, 2014).

Na convenção de Barcelona, abrangendo o Mar Mediterrâneo, há a exigência quanto um teor máximo de óleo de 40 mg/L como uma média mensal, não podendo o conteúdo exceder 100 mg/L a qualquer momento (UNEP, 2019). O mesmo critério é o definido na convenção do *Kwait*, acerca do estabelecido no Oriente Médio quanto a concentração de óleos e graxas. Se a área é definida como especial, não deve ser feita descarga no mar a menos que o teor de óleo não exceda 15 mg/L (ROPME, 1989).

Todas essas convenções assumem a possibilidade, assim como nas regulamentações nacionais brasileiras, de haver critérios mais restritos de instituições específicas competentes. Além dessas convenções, regulamentações específicas para cada país foram desenvolvidas, em geral, com base em considerações econômicas e sociais intrínsecas de cada local (GABARDO, 2007). No Canadá, por exemplo, as Diretrizes para Tratamento de Resíduos Offshore (OWTG, na sigla em inglês) recomendam que esses limites não excedam 30 mg/L como média mensal e 44 mg/L diário, (OWTG, 2010). Por outro lado, a legislação australiana *Petroleum (Submerged Lands) (Management of Environment) Regulations 1999* determina em seu Regulamento 29 que não se ultrapasse a concentração diária de óleo e graxas de 30 mg/L (AUSTRALIAN GOVERNMENT, 1999).

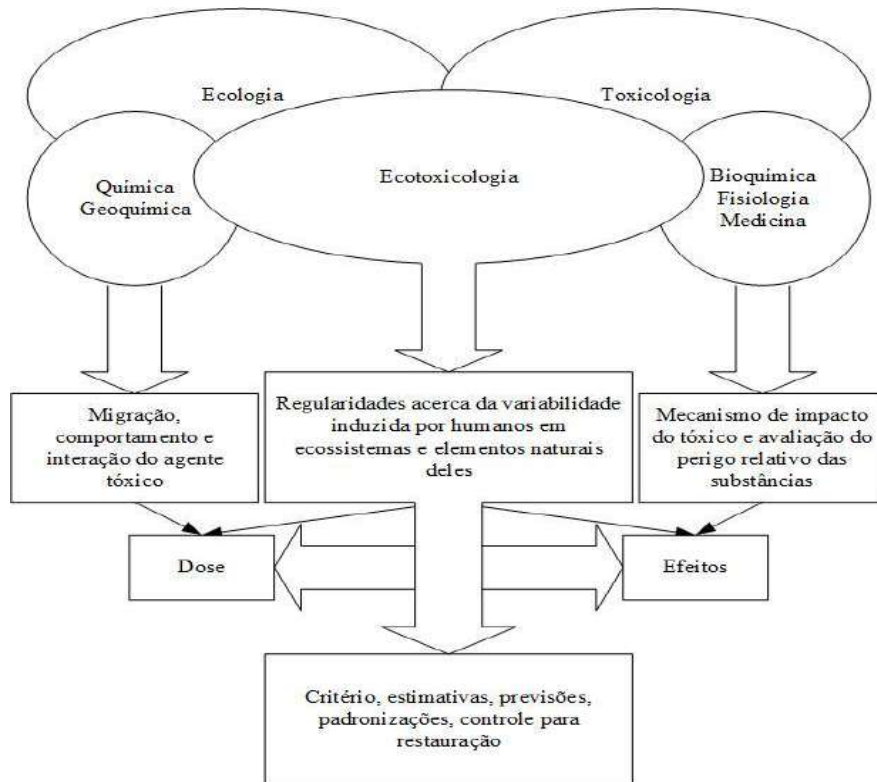
3.3. Ecotoxicidade

A ecotoxicologia é uma ciência que foi definida pela primeira vez por Jouany (1971) como “o estudo dos efeitos incômodos sobre as relações entre os organismos e seu ambiente”. A palavra “ecotoxicologia” vem de três palavras gregas: oikos (casa), toxicon (veneno) e logos (ciência ou discurso) (FÉRARD, 2013). Atualmente, a ecotoxicologia é uma ciência integrativa que considera aspectos físicos, químicos, fatores biológicos e também sociais (saúde humana) (FÉRARD, 2013). Na Figura 2, que ilustra a interface que a ecotoxicologia pode fazer com diferentes áreas, retrata exatamente a capacidade integrativa que pode ter essa ciência.

A ecotoxicologia aquática apoia decisões regulatórias fornecendo métodos válidos para derivar critérios de qualidade ambiental ou para identificar e avaliar contaminação relevante em ecossistemas aquáticos (SCHMITT-JANSEN et al., 2008). Essa contaminação será resultante de agentes tóxicos em organismos aquáticos, ou então, da combinação do efeito desses agentes que resultem em efeitos tóxicos de maneira sinérgica, aditiva ou antagônica⁵ que vai poder ser avaliada por meio dos ensaios de ecotoxicidade realizados, em sua maioria, em nível individual (ADAMS & ROWLAND, 2002).

⁵ Os efeitos aditivos resultam do efeito tóxico na mistura de componentes que não se acrescentam e nem se inibem, enquanto os antagônicos seria a inibição do efeito tóxico de uma substância em decorrência de uma terceira e o sinérgico, em oposição ao antagônico, resultaria na ampliação do efeito tóxico dessa substância por um terceiro (PEDERSEN & PETERSEN, 1996; PANOUILLÈRES et al, 2007).

Figura 2 - Interface da Ecotoxicologia aquática com outras ciências para estudo dos impactos de tóxicos



Fonte: adaptado de (MOISEENKO, 2008).

3.3.1. Ensaios agudos

Dada a variedade de componentes químicos possíveis na água produzida, é difícil generalizar sobre o potencial tóxico de qualquer água produzida em particular, a não ser descrevendo a ecotoxicidade dos vários componentes individuais e, em seguida, tentar prever a ecotoxicidade da mistura com base na ecotoxicidade do efluente. Uma vez que esta abordagem é muito suscetível a erros, a melhor maneira de avaliar o potencial impacto ambiental é avaliar a ecotoxicidade da água produzida usando uma variedade de organismos-testes, preferencialmente as espécies nativas do ambiente em que será realizado o descarte (HOLDWAY, 2002).

Os ensaios de ecotoxicidade aguda costumam ser ensaios de curta duração com a finalidade de medir os efeitos de agentes tóxicos sobre organismos-teste durante um curto período de sua vida. Eles avaliam os efeitos sobre os organismos num período de 24 a 96 horas normalmente (ADAMS & ROWLAND, 2002). Os ensaios de ecotoxicidade aguda consiste na exposição dos organismos-teste em diferentes concentrações da amostra, além da realização de um controle (branco) e uma substância química (referência) para a avaliação da sensibilidade do organismo. (ADAMS & ROWLAND, 2002). Normalmente, o efeito medido em estudos de

ecotoxicidade aguda com organismos aquáticos é a letalidade ou algum outro efeito ao organismo que a antecede como, por exemplo, o estado de imobilidade (COSTA et al., 2008).

A resposta aos ensaios de ecotoxicidade aguda podem ser dadas pelos parâmetros de CL ou CE, referentes à concentração de letalidade e efeito, respectivamente. Normalmente, os valores de concentrações efetivas e letais são expressos em relação a 50% (CE₅₀ ou CL₅₀) dos organismos, porque estas respostas são mais reprodutíveis, podem ser estimadas com maior grau de confiabilidade e são mais significativas para serem extrapoladas para uma população (COSTA et al., 2008).

3.3.2. Ensaios crônicos

Os ensaios de ecotoxicidade crônica visam medir os efeitos de substâncias tóxicas para espécies ao longo de uma porção significativa do ciclo de vida do organismo. Estudos crônicos avaliam os efeitos subletais dos tóxicos na reprodução, crescimento e comportamento, devido a perturbações fisiológicas e bioquímicas (ADAMS & ROWLAND, 2002).

Os resultados obtidos em ensaios de ecotoxicidade crônica são geralmente expressos como CENO ou CEO, referentes à concentração de efeito não observado e efeito observado, respectivamente (COSTA et al, 2008). Em decorrência de ensaios crônicos avaliarem resultados de exposição à longo prazo, eles são determinantemente afetados pelos compostos que são mais persistentes e biodisponíveis para o processo de bioacumulação (NEFF, 2002).

3.3.3. Organismos-teste

Os estudos ecotoxicológicos muitas vezes se concentram no nível individual para estudar a exposição dos organismos a poluentes e acúmulos, assim como determinar a natureza e o grau de efeito das substâncias tóxicas. Por outro lado, são os estudos ecológicos que focam em efeitos populacionais ou em aspectos funcionais, negligenciando até certo ponto, os processos envolvidos em um nível individual (FÉRARD, 2013). As fronteiras entre ecotoxicologia e ecologia tendem a desaparecer mediante efeitos biológicos sendo estudados na população, comunidade e níveis de ecossistema durante estudos de campo ou mesocosmos⁶

⁶ Aparatos experimentais que permitem a manipulação e limitação de variáveis ambientais (ODUM, 1984; PETERSEN & ENGLUND, 2005)

(NYMAN, OSCARSON e STENSON, 1985; CAQUET et al., 1992; DENOYELLES et al, 2020).

Os efeitos tóxicos podem variar entre os organismos, sendo assim, o ideal é o uso de espécies de diferentes níveis tróficos, a fim da maior assertividade do ensaio (OLLER et al, 2011; FERNÁNDEZ-PIÑAS et al, 2014). É o caso exigido, por exemplo, na CONAMA 430, em que a avaliação ecotoxicológica do efluente analisado deve ser realizada com organismos de pelo menos 2 níveis tróficos diferentes.

O uso de organismos-testes, que sejam permitidos para a realização de ensaios ecotoxicológicos, são regulamentados por normas específicas. No Brasil, por exemplo, cada organismo-teste tem seu uso nos ensaios fundamentados metodologicamente por NBRs (Normas brasileiras) elaboradas pela ABNT. A norma que orienta acerca dos procedimentos preparativos de amostras para a realização de um ensaio é a NBR 15469/2021. Nela, são oferecidas orientações de coleta e preservação de amostras, assim como especificidades acerca da abordagem com os diferentes tipos de amostras (efluentes, sedimentos, solos, etc).

Algumas das normas vigentes e os respectivos organismos-testes podem ser visualizados na Quadro 1. Internacionalmente, normas ISO fornecem informações metodológicas acerca de ensaios com organismos-teste também.

Quadro 1 - Normas ABNT de ensaios ecotoxicológicos e seus organismos-teste

Código	Organismo-teste	Edição
NBR12713	Método de ensaio agudo com <i>Daphnia spp</i> (Crustacea, Cladocera)	2022, em vigor
NBR16181	Método de ensaio crônico com microalgas marinhas	2021, em vigor
NBR15499	Método de ensaio crônico com peixes	2022, em vigor
NBR15088	Método de ensaio agudo com peixes (Cyprinidae)	2022, em vigor
NBR16530	Método de ensaio agudo com <i>Artemia spp</i> (Crustacea, Brachiopoda)	2021, em vigor

NBR12648	Método de ensaio crônico com algas (Chlophyceae)	2018, em vigor
NBR15411-1,2 e 3	Métodos de ensaio agudo com a bactéria <i>Vibrio fischeri</i>	2021, em vigor
NBR13373	Método de ensaio crônico com a <i>Ceriodaphnia spp</i>	2022, em vigor
NBR15308	Método de ensaio agudo com misídeos (Crustacea)	2017, em vigor
NBR16723	Método de ensaio agudo com copépodos marinhos e estuarinos (Copepoda, Crustacea)	2021, em vigor
NBR16456	Método de ensaio crônico com embriões de mexilhões (Mollusca-bivalvia)	2022, em vigor
NBR15350	Método de ensaio crônico com ouriço-do-mar (Echinodermata: Echinoidea)	2020, em vigor

Fonte: (TARGET GEDWEB, 2022).

O uso de ensaios foi uma saída para limitações com métodos analíticos (por exemplo, cromatografia) na avaliação de ecotoxicidade. Entretanto, os ensaios com organismos multicelulares apresentam custos elevados e períodos reprodutivos prolongados. Portanto, os ensaios baseados em células bacterianas são preferíveis, pois são fáceis para aplicação juntamente com redução do custo operacional e de tempo, especialmente, os ensaios com bactérias bioluminescente, como é o caso da bactéria *Vibrio fischeri* (CHEN et al, 2017; GU, MITCHELL e KIM, 2004).

3.3.3.1. *Vibrio fischeri*

Vibrio fischeri, também nomeada por *Aliivibrio fischeri*, é uma bactéria bioluminescente, amplamente encontrada no ambiente marinho, sendo o microrganismo mais utilizado em ensaios ecotoxicológicos, a partir do sistema Microtox© (RIZZO, 2011; FERNÁNDEZ-PIÑAS et al, 2014). Como a produção de luz está associada à respiração celular, qualquer inibição da atividade enzimática reduz a bioluminescência da bactéria como resultado

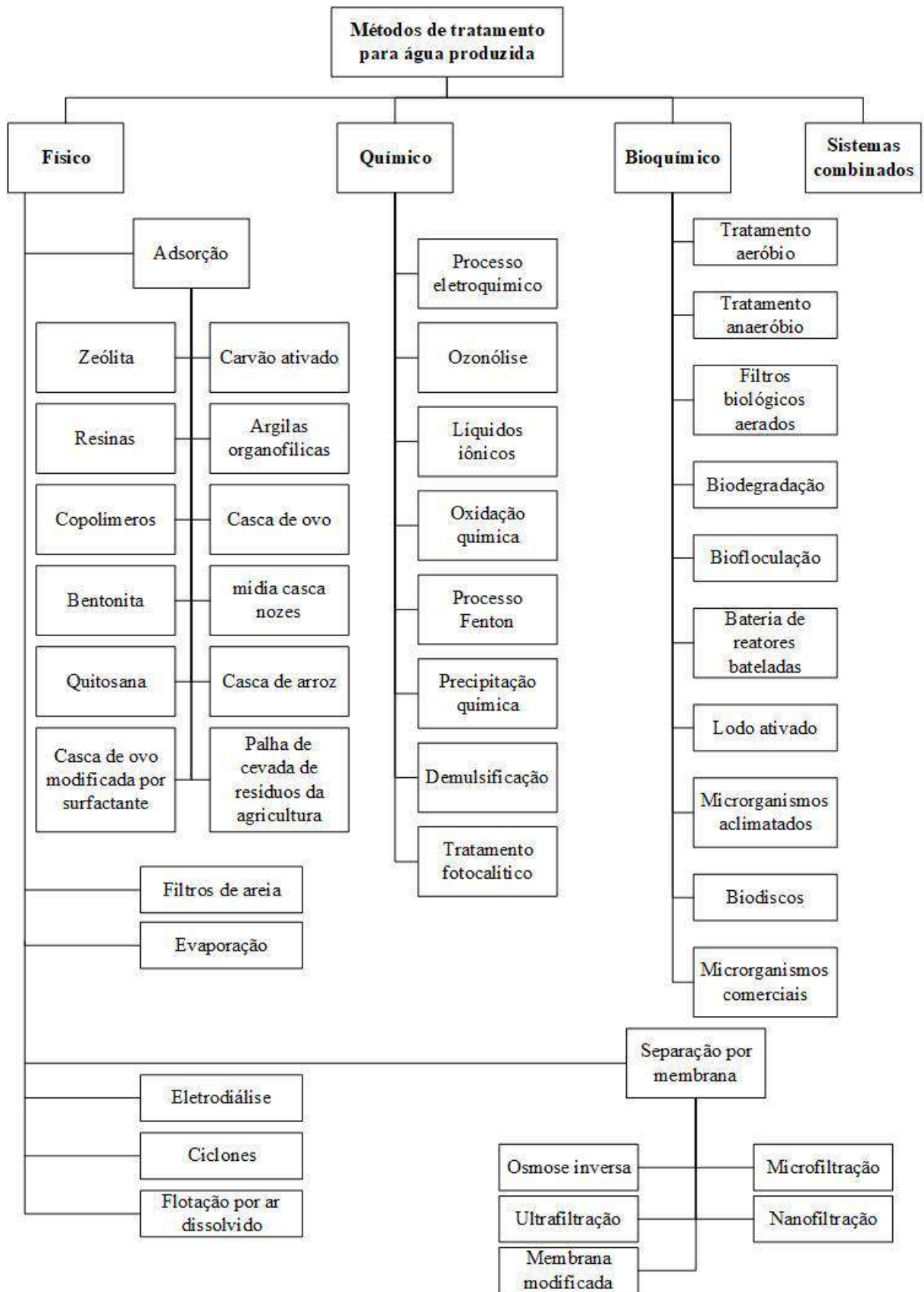
de interação com um determinado tóxico (FERNÁNDEZ-PIÑAS et al, 2014; LITTER et al, 2014).

A bactéria *Vibrio fischeri* fornece uma significativa correlação interespecie, o que pode ajudar na previsão dos efeitos adversos que um determinado tóxico possa causar em outras espécies (KAISER, 1998). Dessa forma, ela pode ser usada, estrategicamente, como ponto de partida para prever possíveis efeitos tóxicos desse efluente a outros organismos-teste que seria de mais complexa avaliação em laboratório. Com isso, os ensaios de bioluminescência com a bactéria têm sido usados frequentemente em vista de seu custo e rapidez de resultados (YANG et al., 2016).

3.4. Tratamentos para água produzida

O tratamento a ser adotado para o efluente de água produzida vai depender muito do manejo designado para ela. Atualmente, a maior parte da água produzida gerada em todo o mundo em instalações *onshore* é reinjetada no solo, seja para descarte ou para elevar a taxa de recuperação de petróleo (como água de injeção) (VEIL et al, 2020). Nas operações *offshore*, em função da prática comum de descarte de água produzida, o principal objetivo do tratamento é reduzir óleos e graxas para níveis aceitáveis e mitigar os impactos de ecotoxicidade em ambientes aquáticos (JIMÉNEZ et al., 2018). A Figura 3 oferece uma visão geral de alternativas de tratamento possíveis para a água produzida, algumas já empregues em larga escala, como por exemplo, o processo por flotação e ciclones usados convencionalmente para esse efluente gerado em exploração *offshore* de óleo e gás.

Figura 3 - Métodos de tratamentos para a água produzida



Fonte: adaptado de (GOLESTANBAGH, PARVINI e PENDASHTEH, 2016).

3.4.1. Tratamentos convencionais

Os separadores gravitacionais, hidrociclones, flotação e filtração por mídia são equipamentos convencionais usados para o tratamento de água produzida (JIMÉNEZ et al., 2018; LIU et al., 2021; BARROS e GUIMARÃES, 2015). A separação por gravidade é a mais adaptável, de baixo custo e mais simples tecnologia entre as várias opções de tratamento. Além de usar agentes químicos, o desempenho do tratamento pode ser melhorado usando ondas ultrassônicas, micro-ondas, campos elétricos e campos de temperatura (LIU et al., 2021). Consiste no escoamento horizontal, através de um escumador regular de seção transversal com especificações definidas conforme a lei de Stokes, da água produzida por grandes tanques de decantação, possibilitando que o óleo livre e os sólidos decantáveis sejam separados por ação da gravidade e a fase aquosa removida (IWAKI, 2015; STEWART & ARNOLD, 2011).

Muitas vezes considerados como separadores gravitacionais aprimorados, os hidrociclones usam a força centrífuga para remoção das gotículas de óleo do efluente oleoso. O processo de separação se dá mediante aceleração das partículas à medida que flui ao longo da seção concêntrica. As partículas maiores são retidas numa seção cônica mais fina e as menores, que são impelidas pela força centrípeta a se mover à direção central de menor pressão, saem sem serem retidas (STEWART & ARNOLD, 2011).

O processo de flotação é caracterizado pela injeção de finas bolhas de gás na fase aquosa. Essas bolhas vão aderir às gotículas de óleo, favorecendo o aumento do empuxo dessas gotas que, então, são removidas por subirem para a superfície ficando presas na espuma resultante do processo (STEWART & ARNOLD, 2011).

Quanto ao processo de filtração, é realizado mediante ao fluxo do fluido através de um meio filtrante com porosidade definida para retenção de partículas indesejadas superiores a determinados diâmetros. Essa retenção pode se dar diretamente pela gotícula individual ou pelo crescimento dela resultantes da junção com outras. Nessa operação, é fundamental a lavagem periódica do meio filtrante, normalmente realizada pelo fluxo reverso em alta velocidade por um curto período de tempo (STEWART & ARNOLD, 2011).

Os procedimentos convencionais apresentam gargalos em função de procedimentos demorados, grande ocupação de espaço, limitação de eficiência ou na capacidade de atendimento aos padrões regulatórios para reúso ou descarte (JIMÉNEZ et al., 2018; LIU et al., 2021). Em função da complexidade na constituição e impacto da água produzida, múltiplos critérios e necessidades devem ser atendidas pelo tratamento da água produzida. Isso resulta na

busca por opções inovadoras, ou então, pela junção de diferentes operações unitárias que atendam aos requisitos do manejo desse efluente.

3.4.2. Tratamentos não-convencionais

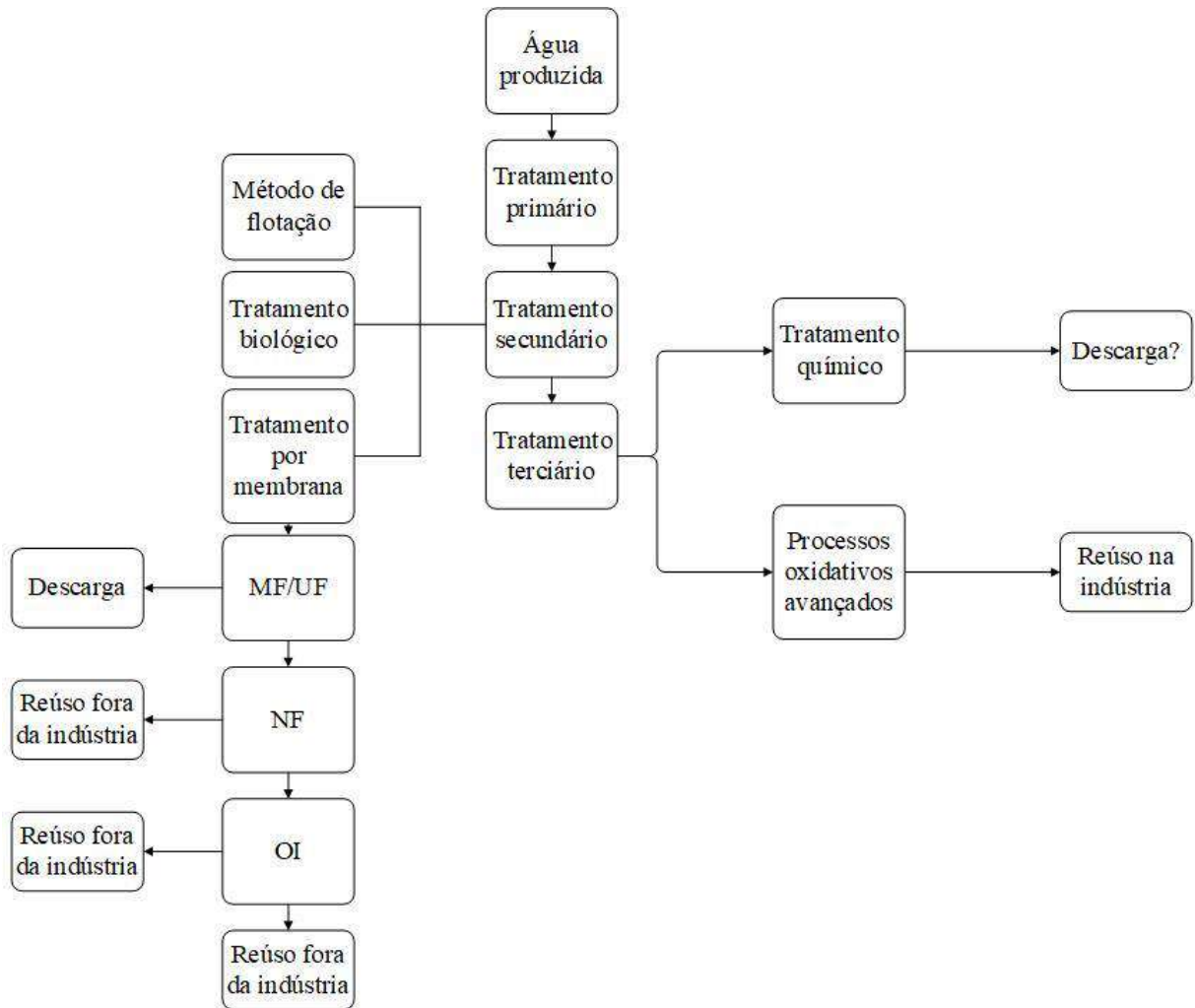
Diante das limitações regulatórias acerca do descarte da água produzida, assim como o propósito de reúso que pode ser usado para esse efluente, fazer uso somente das opções convencionais não atendem a esses requisitos. Sendo assim, é comum observar o uso de sistemas que incluam tratamentos terciários e combinações ou acoplamentos de tecnologias para ajustar a concentração de óleos e graxas (principal alvo no tratamento da água produzida) e outras substâncias preocupantes em termos de ecotoxicidade a níveis aceitáveis (JIMÉNEZ et al., 2018).

Grande parte dos tratamentos para água produzida se mostram bem-sucedidos para grupos determinados que constituem esse efluente (JIMÉNEZ et al., 2018). Sendo assim, uma alternativa muito comum é realizar a combinação de tratamentos, de forma que múltiplos parâmetros possam ter seus limites exigidos alcançados simultaneamente (IGUNNU & CHEN, 2012; FAKHRU'L-RAZI et al., 2009). Essa é uma prática fundamental, por exemplo, quando é necessário o uso de processos por membrana no sistema. Em função da suscetibilidade que as membranas apresentam ao *fouling*⁷, pré-tratamentos são indispensáveis para minimizar a presença desses agentes de *fouling* e, com isso, permitir a eficiente atuação das membranas.

Além dos pré-tratamentos, fazer uso da combinação de processos químicos, físicos e biológicos vai ajudar na abrangência de remoção dos compostos. Tendo em vista que os objetivos gerais são remoção de óleo, partículas suspensas, orgânicos solúveis, entre outros; a diversidade do sistema de tratamento vai ser fundamental para o êxito ao lidar com a complexa composição da água produzida (IGUNNU & CHEN, 2012). Entre as opções de tratamento não convencionais existem processos de oxidação química, eletroquímicos, fotocatalíticos, processos anaeróbios/aeróbios, ozonização, entre outros (IWAKI, 2015). Na Figura 4, é possível ver uma ilustração da combinação de processos para o tratamento de água produzida, que será variável conforme o propósito de gerenciamento.

⁷ É o processo de deposição ou adsorção de coloides, partículas, macromoléculas, sais, etc, sobre superfície das membranas e/ou dentro e nas paredes dos poros, reduzindo o fluxo de permeado, alterando a seletividade e a separabilidade durante o processo de filtração, além de reduzir a vida útil da membrana (JHAVERI E MURTHY, 2016).

Figura 4 - Fluxo de processos combinados para tratamento de água produzida



MF = Microfiltração; UF = Ultrafiltração; NF = Nanofiltração; OI = Osmose Inversa, Fonte: Adaptado de OLAJIRE (2020).

4. Metodologia

4.1. Levantamento bibliométrico

Na construção do levantamento bibliométrico, iniciou-se com a escolha das palavras-chaves. Definiu-se com temas: água produzida, ecotoxicidade e tratamentos. Na Tabela 3 são apresentados os termos descritivos para desenvolver esses temas. Para a análise de tratamentos, foi restringido aqueles vinculados à análise de descarga por essa ser a principal fonte de preocupação associada à ecotoxicidade e também a via de gerenciamento mais empregue para esse efluente. Para a análise de ecotoxicidade, abriu-se o tema em termos vinculados aos parâmetros de bioensaio, como por exemplo, a concentração de efeito não observado (em inglês, *no observed effect concentration*).

Tabela 3 - Termos levantadas vinculadas aos temas de busca

Temas em português	Temas em inglês	Termos vinculados
Ecotoxicidade	<i>Toxicity</i>	<i>Bioassay; lc50, noec e ec50</i>
Água produzida	<i>Produced water</i>	<i>Oilfield wastewater ou oil-field wastewater</i>
Tratamento	<i>Treatment</i>	<i>discharge</i>

Como critério comum, tanto para o levantamento de ecotoxicidade quanto de tratamentos, buscou-se restringir o tema da água produzida com termos vinculados ao campo de óleo e gás. O objetivo seria certificar a relevância da busca dentro do campo desejado, que é de água produzida de petróleo. Por fim, também foi realizada a exclusão da água produzida por refluxo. A atividade do *hydraulic fracturing* impulsionou resultados expressivos na produção de óleo e gás dos Estados Unidos principalmente a partir de 2010 (MADDEN e VOSSOUGH, 2013). Dentro desse campo, é importante diferenciar os termos: a água produzida por refluxo (FPW), consiste principalmente do fluido de fraturamento injetado misturado com sais e possivelmente outros produtos químicos presentes na formação do xisto; a água produzida, refere-se ao líquido altamente salino que flui para fora do poço continuamente junto com o gás na fase de produção e durante a vida útil do poço (LUTZ, LEWIS e DOYLE, 2013; BARBOT, 2013).

Com base nesses critérios, a busca relacionada ao tema de ecotoxicidade realizada na Scopus foi efetuada com a *query: TITLE-ABS-KEY ("produced water" OR "oilfield wastewater" OR "oil-field wastewater") AND (oil OR "oil and gas" OR "oil & gas" OR*

"oil&gas") AND (toxicity OR bioassay OR lc50 OR noec OR ce50) AND NOT ("flowback produced water")) AND (LIMIT-TO (DOCTYPE, "ar") OR LIMIT-TO (DOCTYPE , "cp") OR LIMIT-TO (DOCTYPE , "re")), resultando em 269 documentos levantados.

Enquanto, que a busca relacionada ao tema de tratamentos realizada na Scopus foi efetuada com a *query*: TITLE-ABS-KEY (("produced water" OR "oilfield wastewater" OR "oil-field wastewater") AND (oil OR "oil and gas" OR "oil & gas" OR "oil&gas") AND treatment AND discharge AND NOT ("flowback produced water")) AND (LIMIT-TO (DOCTYPE , "ar") OR LIMIT-TO (DOCTYPE , "cp") OR LIMIT-TO (DOCTYPE , "re")), resultando em 404 documentos levantados.

A fim de investigar a abordagem dos trabalhos acerca dos temas levantados, usou-se o software Vosviewer[®] para criar uma rede bibliométrica de co-ocorrência de palavras-chave. Para a construção das rede bibliométricas, realizou-se o método de *full counting*, normalização por *association strength* e unidade de análise de palavras-chaves de autores, mantendo os demais parâmetros padrão por não agregarem nenhum aspecto crucial na análise. A importação resultou num total de 511 palavras-chaves para o levantamento de ecotoxicidade e 726 relacionadas ao tratamento da água produzida.

Em função dessa quantidade de palavras-chaves resultante ser pouco produtiva, foi realizado o refinamento descrito no Apêndice A. O resultado dele foram mapas de 23 e 39 palavras-chaves para toxicidade e tratamento respectivamente.

Também foi realizado um levantamento por palavras-chaves para ecotoxicidade crônica. Esse levantamento foi realizado com a *query*: TITLE-ABS-KEY ("produced water" AND (chronic OR sublethal OR "sub-lethal" OR "long term toxicity" OR noec) AND NOT ("flowback produced water" OR fpw)), obteve-se 93 trabalhos que abordam sobre o tema de ecotoxicidade crônica. A fim de verificar se o foco desses trabalhos está em concordância com a análise de literatura feita nesse presente trabalho, usou-se novamente o Vosviewer para construção de uma nuvem de palavras *index*, que nada mais são do que palavras-chaves conferidas pelas bases de dados (na ocasião, a Scopus) para identificação do tema dos trabalhos em questão de maneira mais aprofundada que as palavras-chaves dos autores que, em geral, são mais superficiais.

4.2. Análise de Componentes Principais (PCA)

Com a finalidade de aprofundar e equiparar com os dados levantados na literatura, realizou-se uma análise PCA com diferentes dados físico-químicos e de ecotoxicidade aguda ou crônica da água produzida. Como fonte de dados, usou-se a base do IBAMA (2022b), consistindo em um Repositório de EIAs, Relatórios e Monitoramentos no Brasil. Nela, foi possível obter relatórios de monitoramento quanto ao cumprimento da CONAMA 393 de 2007 a 2020.

Na Tabela 13 do Apêndice B é apresentado os dados físico-químicos e de ecotoxicidade compilados dos relatórios do IBAMA caracterizados estatisticamente. Foram obtidos dados de 81 amostras, contemplando 44 variáveis totais e 2 derivativas (BTEX, como resultado da soma do Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno; e HPA (resultado da soma dos hidrocarbonetos poliaromáticos). Muitos dados se encontram em concentração ínfima numa determinada amostra, resultando em variável abaixo do limite de detecção ou quantificação. Entretanto, excluí-los prejudicaria a análise de PCA, portanto, optou-se por seguir o critério de Da Silva (2018) de registrar valores abaixo do limite de quantificação ou detecção como metade de suas respectivas grandeza.

Foram levantadas amostras de plataformas de companhias que incluíam BP, Chevron, Dommo, Equinor, Opar, Petrorio, Shell, Statoil e Petrobras. Em virtude de uma ampla gama de dados nessa base, adotou-se como critério de parada na compilação o decaimento de variabilidade no parâmetro de ecotoxicidade (CL_{50} , para Concentração de Letalidade a 50% da população ou CENO, para Concentração de Efeito Não Observado), em virtude de variância ser uma importante grandeza na análise PCA e pelo foco na análise por ecotoxicidade. Os parâmetros de ecotoxicidade fornecidos nesses relatórios foram para as espécies *Lytechinus variegatus* e *Echinometra Lucunter*, nos bioensaios crônicos, e *Mysidopsis juniae* nos bioensaios agudos.

Para a realização do PCA, usou-se o software Minitab[®], versão 18.1. As análises foram realizadas usando matriz de correlação e priorizando-se as variáveis que minimizassem incerteza na resposta, ou seja, com menor número de valores abaixo do limite de detecção ou quantificação. Para todas as análises foi checada a distribuição dos pontos amostrais a partir de uma checagem dos gráficos de *outlier* e *score*, que foram disponibilizados no Apêndice C, eliminando-se os pontos que pudessem causar irregularidades nos dados.

Para avaliação dos resultados, fez-se uso do critério de Kaiser (1960) para análise de componentes⁸ somente com autovalores⁹ superiores a 1. Também foi seguido o critério para PCA sugerido pelo suporte ao Minitab[®] para uma análise descritiva, que seria o uso de componentes que englobassem 80% da variância dos dados. Como filtro base para os autovetores¹⁰ das variáveis, somente foi avaliada aquelas com autovetores superiores a 0,3 nas componentes, seguindo o critério de (GOMES, 2013).

Por fim, foi levantada 2 análises geral: físico-químico da água produzida vinculada à ecotoxicidade aguda e crônica de todas as amostras compiladas. Também foram realizadas análises especificamente para cada companhia que apresentasse uma quantidade minimamente significativa de dados o que, no caso, contemplou a BP, Chevron, Petrobras e Shell.

4.3. Análise de tratamentos

A metodologia empregue para definição aos tratamentos analisados foi realizada fazendo uso dos dados obtidos a partir do levantamento bibliográfico. Para a estimativa dos dados de área demandada pelos tratamentos assim avaliados, foi usada a Equação 1 fornecida e trabalhada conforme metodologia de Judd et al (2014), onde F consiste no fluxo específico ou velocidade em m/h, Q é a vazão em m³/h e A é a área em m².

$$F = \frac{Q}{A} \quad (\text{Eq. 1})$$

A escolha da unidade *offshore* como referência, plataforma P-55 da Bacia de Campos, para os dados foi arbitrária. Somente foi tomada como base por ser uma unidade conhecida, com produtividade significativa do efluente de estudo e dimensões espaciais bem definidas.

Para estipular custos de operação/manutenção para os tratamentos levantados foram usadas as metodologias propostas nos estudos de Guo, Englehardt e Wu (2014). Ele faz uma regressão logarítmica dos custos de operação/manutenção dos respectivos tratamentos com capacidade de operação da planta. Essa fonte foi obtida por referência cruzada a partir da análise biométrica complementar constante no Apêndice D e também por serem bem conceituadas

⁸ São variáveis novas geradas a partir da combinação linear de variáveis observadas a fim de reduzir o conjunto de dados, normalmente complexo, compilado. Fonte: <https://bityli.com/neSL3>

⁹ Eles são as variâncias dos componentes principais. Fonte: <https://bityli.com/FkmDB>

¹⁰ São os pesos de cada variável usada para calcular os escores de cada componente. Fonte: <https://bityli.com/UcMPJ>

no FWCI¹¹ (*Field-Weighted Citation Impact*). Os valores financeiros estimados foram apresentados em dólar americano corrigidos para outubro de 2022 conforme o CPI (*Consumer Price Index*)¹² por meio da *CPI inflation calculator*¹³ fornecida pela *U.S. Bureau of Labor Statistics*.

¹¹ Ele mostra o quão bem citado este documento é quando comparado a documentos semelhantes. Valores maiores que 1 significa que o documento é mais citado do que o esperado de acordo com a média dos pares. Fonte: https://service-elsevier-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/app/answers/detail/a_id/12031/supporthub/scopus/

¹² CPI usa o Índice de Preços ao Consumidor para Todos os Consumidores Urbanos para ajuste no preço de todos os itens para todos os consumidores urbanos. Fonte: https://www.bls.gov/data/inflation_calculator.htm

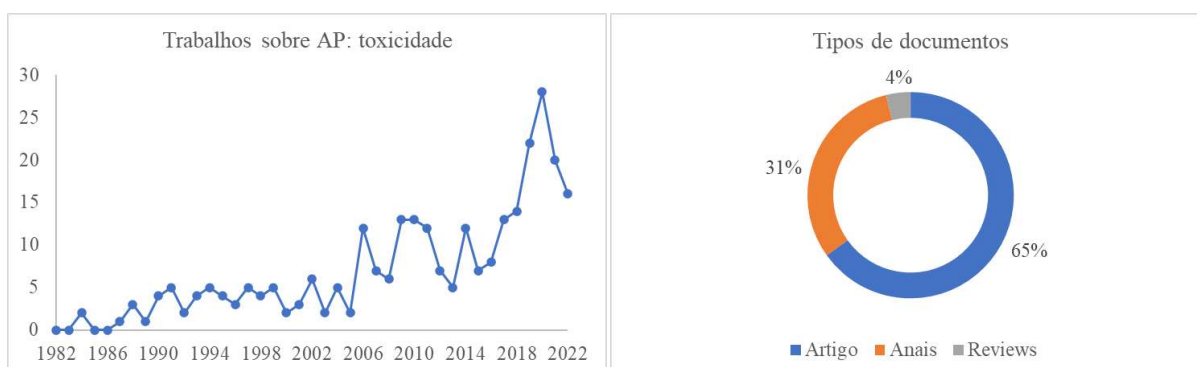
¹³ https://www.bls.gov/data/inflation_calculator.htm

5. Resultados e discussão

5.1. Levantamento bibliométrico

A Figura 5, que apresenta trabalhos da base Scopus que abordam sobre toxicidade desde 1982, sinaliza o interesse crescente acerca da busca pelo tema ecotoxicidade vinculado ao efluente de água produzida de petróleo, observando essa significância ainda maior a partir de 2007. Uma justificativa que pode embasar esse aumento seria os efeitos da atividade mais acentuada do *hydraulic fracturing*¹⁴ ou *fracking* junto ao *horizontal drilling*¹⁵ para a extração de óleo e gás de folhelho, que sofreu um aumento a partir dos anos 2000 e que começou a dar resultados expressivos na produção de óleo e gás dos Estados Unidos principalmente a partir de 2010, mobilizando investigações sobre o assunto (MADDEN e VOSSOUGH, 2013).

Figura 5 - Resultado de busca na Scopus para trabalhos sobre AP vinculadas a ecotoxicidade



Nas Figura 6 e 7, são mostrados os mapas de palavras-chaves por densidade e visualização por sobreposição respectivamente. Eles trazem essa rede ilustrada que permite entender o foco abordado nos trabalhos que avaliam ecotoxicidade na água produzida. É possível ratificar no mapa a relevância e a tendência recente acerca dos estudos sobre água produzida em fontes não convencionais de óleo e gás em reservas de gás de folhelho.

¹⁴ Envolve o bombeamento de um fluido de fraturamento em uma formação a uma taxa e pressão calculadas e predeterminadas para gerar fraturas ou rachaduras na formação alvo. Fonte: (MADDEN e VOSSOUGH, 2013).

¹⁵ Perfuração de um poço horizontalmente ao longo de planos de estratificação, em vez de verticalmente através deles. Fonte: (MADDEN e VOSSOUGH, 2013).

Figura 6 - Mapa de visualização por densidade no Vosviewer para trabalhos sobre AP vinculados a ecotoxicidade

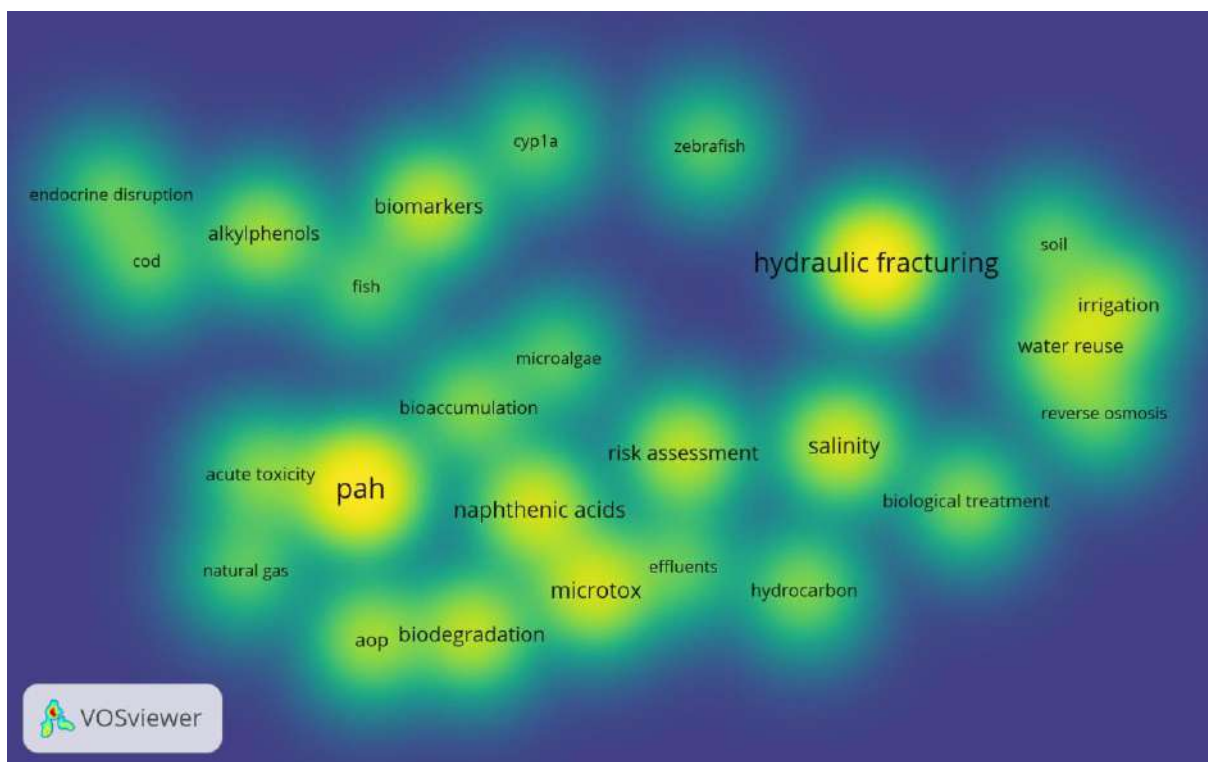
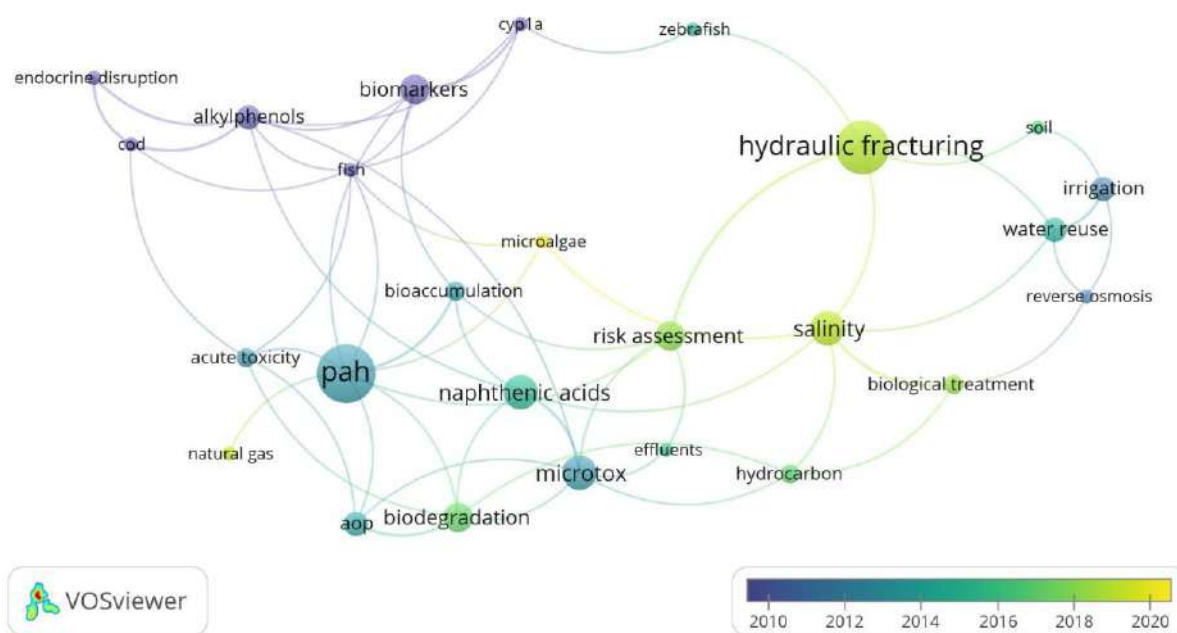


Figura 7 - Mapa de visualização por sobreposição no Vosviewer para trabalhos sobre AP vinculados a ecotoxicidade



Outros pontos interessantes podem ser observados na Figura 7. Por exemplo, o vínculo entre os termos *acute toxicity*, *pah*, *bioaccumulation* e *aop*. Eles sinalizam a especial atenção que recebem os compostos poliaromáticos para a ecotoxicidade aguda da água produzida.

Entretanto, levantam uma possível contradição: bioacumulação e ecotoxicidade aguda. A ecotoxicidade aguda é característica de um impacto letal, enquanto o processo de bioacumulação remete a um cenário com compostos não facilmente degradáveis que vão poder causar impacto a longo prazo conforme se adsorvem e se mantêm biodisponíveis no ambiente, suscetibilizando ainda os organismos de determinado ecossistema aos impactos desse tóxico (NEFF, 2002; NEFF, LEE e DEBLOIS, 2011).

O elo de sentido nesses termos parece estar vinculado ao *pah*, referente aos hidrocarbonetos poliaromáticos. Eles são compostos passíveis de bioacumulação, principalmente, em áreas rasas e pobremente misturadas que podem não ser capazes da diluição desses compostos (NEFF, 2002). Quanto ao termo *aop*, vinculado aos tratamentos por processos oxidativos avançados, está diretamente ligado a compostos orgânicos, os quais o processo reconhecidamente se mostra efetivo. Também está ligado à biodegradação na visualização, afinal, a principal finalidade do uso de processos oxidativos é elevar a biodegradabilidade dos compostos, diminuindo a recalcitrância do meio (JIMÉNEZ et al, 2018; ARYANTI et al, 2019). Além disso, os processos oxidativos avançados podem levar a intermediários tóxicos por reações paralelas indesejadas, o que seria também uma justificativa para estar envolvido com o termo de toxicidade, que pode ser utilizada para monitorar o processo e as condições operacionais ótimas.

Outro ponto de especial atenção é o termo *microtox*. Equipamento usado para avaliação de ecotoxicidade aguda para a bactéria bioluminescente *Vibrio fischeri*, está envolvido por termos vinculados a compostos orgânicos, o que pode sinalizar significativo impacto dessa classe de substâncias sobre esse organismo. Tipicamente, são detectados compostos orgânicos tóxicos no período de exposição de 15 minutos e metais tóxicos, em 30 minutos, no processo de testagem com o Microtox[®] (WADHIA & THOMPSON, 2007).

Há também termos que façam referência a estudos que buscam avaliar o impacto genético de as substâncias tóxicas sobre organismos, que são os termos de *endocrine disruption*, *fish*, *biomarkers* e *cyp1a*. São estudos que buscam aprofundar os efeitos de exposição observados indiretamente, almejando encontrar o epicentro do dano ao organismo. Biomarcadores em espécies marinhas devem ser desenvolvidos para avaliar os efeitos subletais que são relevantes para a aptidão biológica, usando condições de estudo que sejam ambientalmente realistas (BEYER et al., 2020). Já o termo *cod* contém uma ambiguidade, ele tanto pode se referir ao parâmetro de demanda química de oxigênio, ligado diretamente ao nível

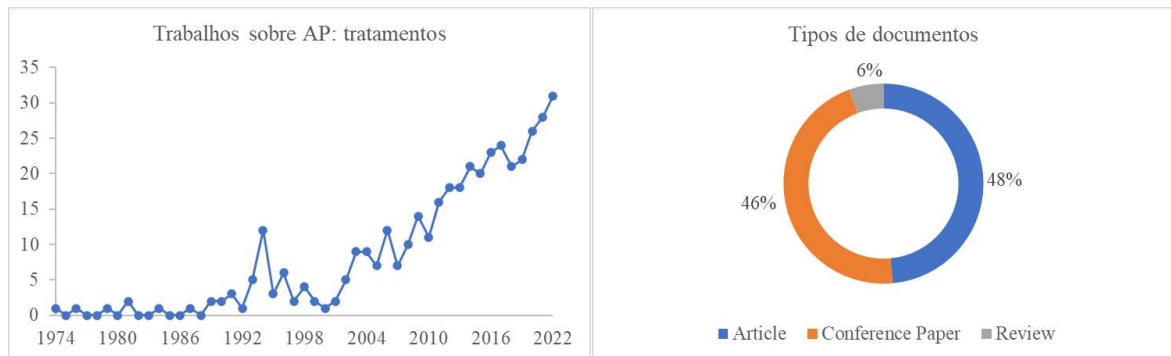
de matéria orgânica, quanto também ao organismo-teste *atlantic cod*, peixe usualmente empregue em avaliações de ecotoxicidade sob análise de biomarcadores.

Enquanto os termos *soil*, *irrigation*, *water reuse* e *reverse osmosis* sinalizam estudos que estão voltados ao beneficiamento da água produzida. Buscando minimizar o descarte, uma importante alternativa na hierarquia para prevenção à poluição é o reúso (FAKHRU'L-RAZI et al., 2009). Uma dessas possibilidades é o uso para irrigação do solo e, para tal uso, requer maior rigor quanto aos níveis dos parâmetros do efluente, justificando o uso de processos de polimento ao tratamento da água produzida, como por exemplo, a osmose inversa.

Outro tema levantado na Figura 7 que não pode ser deixado de lado é a salinidade. Ela está vinculada aos processos biológicos ou organismos, sinalizando o impacto dela neles. A água produzida é, em geral, uma matriz com salinidade elevada, que, dependendo do habitat de origem do organismo-teste e da real grandeza que se encontrar esse parâmetro, vai requerer a correção do parâmetro nos processos de testagem, a fim de adaptar o organismo-teste ao meio. Isso vale para tratamentos biológicos, o qual faz uso de microrganismos para tratar o efluente, mas que pode não ser tão efetivo com uma matriz altamente salina pelo ambiente inóspito proporcionado aos agentes biológicos no sistema.

A Figura 8, que apresenta a análise bibliométrica levantada para tratamentos na base *Scopus*, retrata o comportamento histórico acerca dos trabalhos sobre água produzida vinculados a tratamentos. É interessante observar o perfil crescente sincronizado com a análise análoga feita para ecotoxicidade, como observado anteriormente na Figura 5. Tal perfil se mostra uma evidência do impacto do *fracking* tanto no interesse sobre o impacto da água produzida quanto nas alternativas para tratá-la. Cabe ainda ressaltar a maior magnitude de trabalhos voltados para tratamentos, o que pode sinalizar uma tendência atual na preferência por estudos que almejam desenvolver ou aprimorar técnicas que minimize as consequências da água produzida, ou então, que vise tirar benefícios desse subproduto do petróleo.

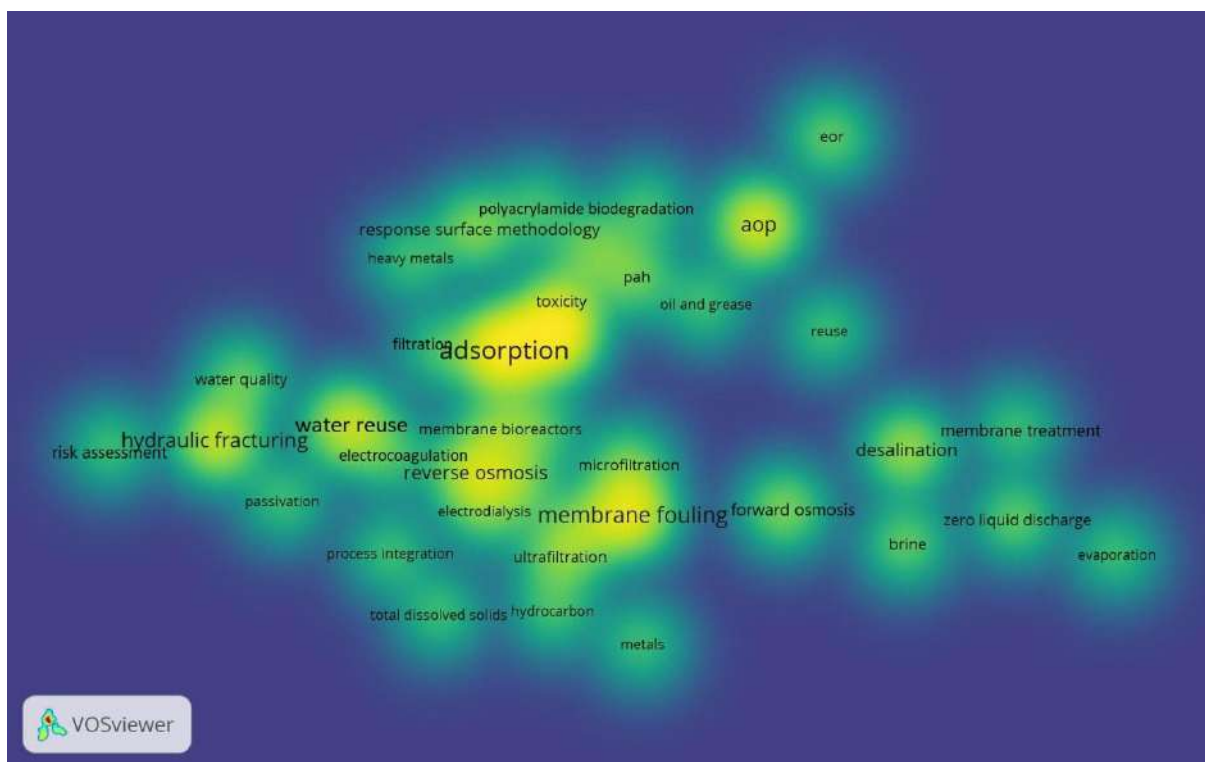
Figura 8 - Resultado de busca na Scopus para trabalhos sobre AP vinculadas a tratamentos



Nas Figuras 9 e 10, que apresentam os mapas de palavras-chaves para tratamentos por densidade e visualização por sobreposição respectivamente, é interessante observar o destaque no mapa por densidade da Figura 9, dado aos processos de tratamento por adsorção e flotação. Ambos estão vinculados nos trabalhos quanto ao uso acoplado a outros tratamentos, como por exemplo, serem usados juntos, ou então, com processos oxidativos, coagulação, membranas, entre outros. Sendo assim, isso sinaliza ao uso habitual desses processos em sistemas de tratamento para água produzida.

Na Figura 9, o mapa também dá destaque para os tratamentos avançados de oxidação. Em geral, esses processos estão vinculados nos trabalhos pela perspectiva já levantada anteriormente quanto à possibilidade de viabilizar a degradação de matéria orgânica. Decorrente disso, os trabalhos associam os processos oxidativos como oportunidade de uso integrado ou pré-tratamento a outras tecnologias que tenham como gargalo a atuação sobre compostos orgânicos, ou então, que sofrem consequências dessa classe de compostos, como por exemplo, o *fouling* causado aos tratamentos por membranas.

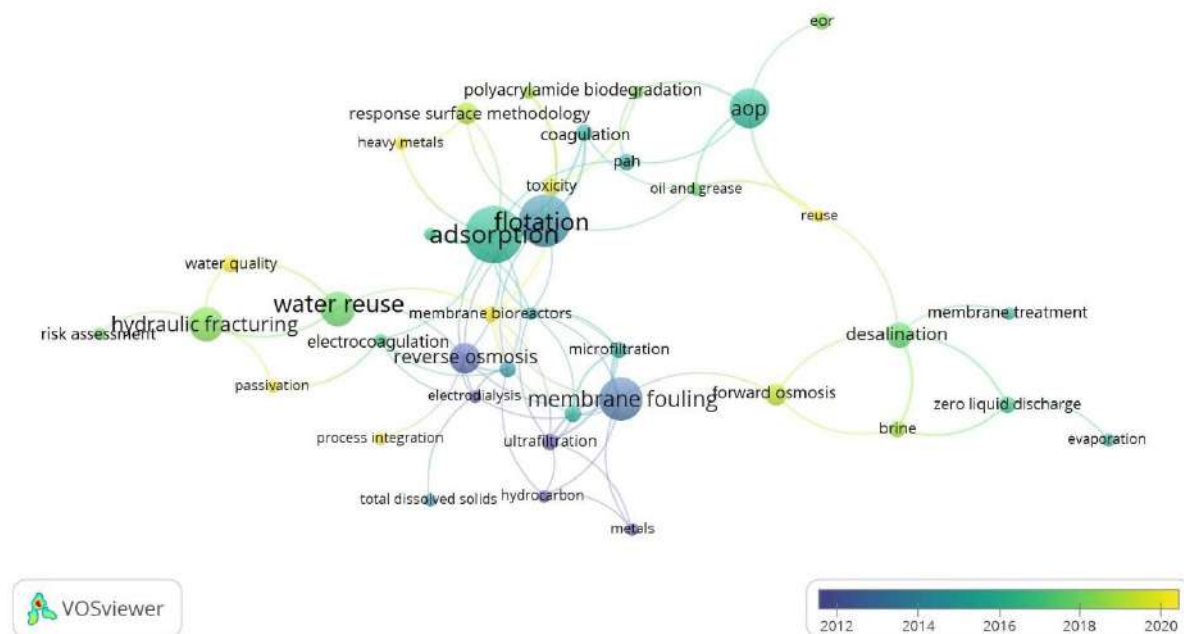
Figura 9 - Mapa de visualização por densidade no Vosviewer para trabalhos sobre AP vinculados a tratamentos



O *membrane fouling* está, inclusive, muito bem destacado no mapa da Figura 9. Está diretamente vinculado aos processos de tratamento da água produzida que fazem uso de membrana como pode ser notado na Figura 10 que faz um levantamento por visualização por sobreposição. *Fouling* é o processo de deposição ou adsorção de coloides, partículas, macromoléculas, sais, etc, sobre superfície das membranas e/ou dentro e nas paredes dos poros. Ele reduz o fluxo de permeado, alterando a seletividade e a separabilidade durante o processo de filtração, além de reduzir a vida útil da membrana (JHAVERI & MURTHY, 2016). A geração dele é oriunda seja de compostos inorgânicos e, principalmente, orgânicos que estão ligados no mapa da Figura 10 pelos metais e hidrocarbonetos.

Esse enfoque acerca das membranas também está vinculado quanto ao tema de salinidade. Parâmetro esse decorrente do elevado teor salino presente principalmente na água produzida oriundas de plataformas. As membranas são estratégias de tratamento muito requisitadas quando o objetivo é o processo de pequenas gotículas de óleo (DICKHOUT et al., 2017). Entretanto, apesar de muito eficientes nesse objetivo em específico, acabam esbarrando na limitação levantada anteriormente do *fouling* ou da formação de incrustações resultante da matriz complexa da água produzida.

Figura 10 - Mapa de visualização por sobreposição no *Vosviewer* para trabalhos sobre AP vinculados a tratamentos



Outro tema que aparece em destaque quando se trata de membranas, é o reúso da água produzida, podendo ser inclusive visto no mapa da Figura 10 essa categoria atribuída a anos mais recentes. Tal finalidade para o uso desse produto vai exigir um rigor maior acerca da qualidade do efluente tratado em atendimento às normas, tornando o custo-benefício quanto ao uso de tecnologias de polimento, como é o caso dos processos por membranas, mais favorável. Os custos com as membranas, em geral, são apontados altos em função dos gastos com problemas de *fouling* e, para as membranas que são mais usuais sendo à base de pressão, pela elevada pressão transmembrana de operação (ANG et al, 2015).

Para efluentes com elevada salinidade, maiores pressões são exigidas, elevando consideravelmente o custo e tornando o uso das membranas mais indesejável. Enquanto, o uso de pré-tratamentos se mostra positivo, não só para minimizar ou remover os efeitos de *fouling*, como também reduzir custos resultantes desse evento (ANG et al, 2015; ALZHRANI & MOHAMMAD, 2014). O interesse acerca dos trabalhos sobre esse campo de estudo é sinalizado pelos links criados entre os processos por membranas e as diferentes alternativas de pré-tratamentos ou integrações que se tem levantadas, à título de exemplo na Figura 10, a eletrocoagulação, biorreatores, flotação, adsorção, entre outros.

O óleo na água produzida também apresenta destaque nas Figuras 9 e 10 com os termos *oil and grease, oil removal e eor*. Um dos principais objetivos do processo de tratamento da água produzida é a remoção de óleo e graxa, sendo, inclusive, um dos poucos parâmetros comum nas convenções e normas ambientais para esse efluente, não tolerável, em geral, acima de 30 mg/L (ARTHUR, LANGUS e PATEL, 2005).

Outras análises de maneira complementar foram obtidas à título de orientação no fluxo da pesquisa e na obtenção de dados. Os resultados delas podem ser visualizados no Apêndice D.

5.2. Avaliação de ecotoxicidade

5.2.1. Análise review dos principais compostos tóxicos que colaboram na ecotoxicidade aguda da *Vibrio fischeri* com a água produzida

A fim de analisar na literatura possíveis compostos principais para ecotoxicidade da água produzida sobre a bactéria *Vibrio fischeri*, destaca-se o trabalho de Johnsen et al (1994). Eles concluíram, que as frações aromáticas e fenólicas, em ensaio com água produzida sintética, como a determinante para a ecotoxicidade aguda da bactéria *V. fischeri*. Acrescentando ainda a biodegradação de fenantreno, naftaleno e fenol como determinantes para redução da ecotoxicidade observada. Os autores ainda verificaram que os químicos de produção, como o inibidor de corrosão e floculante, mesmo em elevadas concentrações, tinham seus efeitos pouco significativos em termos de ecotoxicidade. Os autores analisaram que, individualmente, o inibidor de corrosão favorecia o aumento de ecotoxicidade em elevada concentração, enquanto o floculante reduzia o efeito tóxico. O que pode ajudar entender esse comportamento seriam interações antagônicas de ambos no meio, já que efeitos sinérgicos e antagônicos costumam se cancelar em misturas com mais de 5 tóxicos (KARMAN et al, 1994).

Por outro lado, avaliando a bactéria *V. fischeri* juntamente com outros organismos-testes para água produzida real do Mar Adriático, Tornambé et al (2012) observaram em alguns casos efeitos tóxicos sinérgicos para uma concentração mínima de 5g/L do dietilenoglicol (DEG). Entretanto, no caso da *Vibrio fischeri*, esse efeito não era tão significativo quanto ao sobre as espécies *A. franciscana*, *P. tricorutum* e *D. labrax*, configurado estatisticamente bem baixo.

Água e glicóis podem atuar como cossolventes, aumentando muito a solubilização e o transporte de contaminantes orgânicos, incluindo BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos), hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) e alcanos (SORENSEN et al, 2000). Isso ajuda

entender a divergência entre os resultados encontrados por Tornambè et al (2012) e Bento e Campos (2020). Essa última, fazendo uso de aditivos químicos juntamente com AP sintética, obteve efeito sinérgico para a *V.fischeri* com biocida e sequestrante de H₂S (que contém derivados de glicol). Ao ser analisado a composição de BTEX e HPA em ambos os trabalhos, observa-se que a água produzida caracterizada por Bento e Campos (2020) tem esses compostos em concentração quase 20 vezes maior no caso do HPA e mais que 20 vezes no caso do BTEX, o que pode justificar um efeito sinérgico estatisticamente insignificante no trabalho de Tornambè et al (2012).

Esse efeito sinérgico observado é concordante com os estudos realizados por Henderson et al (1999) ao analisar o efeito de diferentes químicos de produção frente a *Vibrio fischeri*. Os autores associam também a variabilidade acerca do grau de partição água-óleo desses químicos como determinante para o grau de atuação desse tóxico, assim como a eventual resposta tóxica obtida decorrente dele. Não foi observado uma diferenciação significativa quanto aos impactos em termos de ecotoxicidade para químicos de produção solúveis em água e óleo. Contudo, sinalizou-se também a possibilidade de aumento da partição de componentes do óleo na fase aquosa por parte desses químicos, o que além de poder contribuir com a ecotoxicidade desses compostos, pode também afetar com relação a um importante parâmetro da AP: óleos e graxas.

Após avaliar amostras reais de águas produzidas oriundas de plataformas do *Scotian Shelf off Eastern Canada*, o estudo de Azetsu-Scott et al (2007) sinalizaram que amostras não filtradas se mostravam mais tóxicas que as filtradas. Conseqüentemente, demonstrando o potencial que os particulados apresentam de elevar a ecotoxicidade da água produzida. Todavia, observou-se a não existência de uma clara correlação entre a ecotoxicidade obtida nos bioensaios com a concentração de particulados, o que indicaria que esse material não proporcionaria efeito adverso observável isoladamente, mas sim associado a um fator mais determinante.

Adicionado a isso, uma condição que seria ainda mais favorável para um efeito tóxico resultante dos particulados seria os sedimentos. Afinal, a formação dos particulados seria resultante da exposição da água produzida ao O₂, o que seria mais acentuado na descarga ao mar (AZETSU-SCOTT et al, 2007; NEFF, LEE e DEBLOIS, 2011; MANFRA et al, 2007). Manfra et al (2007) e Azetsu-Scott et al (2007) concordaram quanto ao elemento Zn como contaminante primário dessa fração de particulado da água produzida, a partir de correlação positiva entre a ecotoxicidade observada e a concentração do Zn no particulado. Porém, Manfra

et al (2007), que avaliaram AP real e sedimentos oriundos de uma plataforma de gás *Fratello Cluster*, assinalaram quanto a uma ecotoxicidade baixa observada com o sedimento e ofereceram ainda uma análise pertinente referente a origem do Zn adsorvido: anodo constituído de zinco nas plataformas. De acordo com os autores, todos os demais metais observados na água produzida, em elevada concentração, tinham a concentração reduzida no sedimento, o que não ocorria com o zinco, indicando assim a existência de uma fonte alternativa.

Manfra et al (2007) também observaram que os níveis de salinidade e concentração iônica elevados da água produzida tendem retornar ao padrão da água do mar após a descarga oceânica, enquanto a amônia evaporaria ou degradaria rapidamente. O padrão observado nas concentrações dos metais na água produzida e em sedimentos nos arredores da plataforma estudada por eles sugerem que esses compostos também exibiriam o mesmo comportamento. Sendo assim, esses contaminantes raramente causariam respostas tóxicas no campo (NEFF, LEE e DEBLOIS, 2011). Todavia, é fundamental a atenção aos impactos desses componentes no ecossistema. Por exemplo, os resultados concordantes de Hu et al (2019) e Hu et al (2021) para água produzida real do *Permian Basin, New Mexico* (EUA), indicaram amônia como principal responsável pela ecotoxicidade, após os processos de remoção por estruvita e dessorção para eliminação desse composto reduzirem em mais que 50% a inibição de bioluminescência.

Na maior parte dos casos, a perda de hidrocarbonetos voláteis, como é o caso do BTEX, não reduz substancialmente a ecotoxicidade da água produzida aos organismos marinhos (FLYNN et al, 1996). Após a descarga marítima, compostos de baixa massa molar, BTEX e os HPAs de 1 a 3 anéis aromáticos, evaporam (GABARDO, 2006). A evaporação somada à diluição pode diminuir de maneira significativa a concentração desses compostos na água. Para o BTEX, por exemplo, na distância de até 50m do ponto de lançamento a concentração pode cair de 3 a 6 ordens de grandeza (GABARDO, 2006; NEFF, 2002). Entretanto, são compostos sabidamente tóxicos, como a natureza carcinogênica do BTEX, podendo ser uma fonte potencial em termos de ecotoxicidade e que deve ser avaliado com cuidado, por exemplo, a partir do registro de Manfra et al (2010) que observaram os organismos-teste (entre eles a *Vibrio fischeri*) especialmente sensíveis às águas produzidas que continham BTEX. Da mesma forma, HPA podem se acumular em sedimentos próximos a plataformas em águas rasas. Efeitos adversos já teriam sido observados em comunidades bentônicas próximas a descarga de AP em águas rasas, possivelmente causadas em parte por HPA advindos de água produzida de petróleo (NEFF, 2002).

Quanto aos fenóis, quando presentes em altas concentrações, podem ser importantes contribuintes para a ecotoxicidade da água produzida (BRENDHAUG et al, 1992; FLYNN et al, 1996). Além de concordante com isso, Johnsen et al (1994) assinalaram para a fração fenólica como determinante para a ecotoxicidade e essa consistindo em mais de 99% de fenóis C1-C4 alquilados. Essa linha também foi seguida nos resultados de Brendehaug et al (1992) e Flynn et al (1996), tendo em vista ter sido observado, em ambos os trabalhos, uma redução da ecotoxicidade acompanhando o perfil de concentração de fenóis (principalmente, C1-C4) em testes de biodegradação.

Esses resultados são coerentes com o tipo de ensaio em questão: ensaio agudo. Afinal, essas frações fenólicas de menor cadeia orgânica são mais solúveis a fração aquosa (água produzida) e, conseqüentemente, estarão presentes em maior concentração. Em contrapartida, as cadeias fenólicas mais longas estão normalmente presentes em menor concentração (isso quando mensuradas na amostra) e, apesar da maior ecotoxicidade associada, a colaboração delas para a ecotoxicidade observada na água produzida é pequena pela baixa biodisponibilidade desse tóxico.

Essa tendência não é exclusiva para os fenóis, afinal, resíduos de hidrocarbonetos monoaromáticos e poliaromáticos, além dos fenóis, costumam ser apontados para a *Vibrio fischeri* e outros organismos-teste como os componentes mais tóxicos dos contaminantes orgânicos em ensaio agudo com água produzida (STAGG et al, 1996). Assim como, hidrocarbonetos alifáticos mais leves ou compostos orgânicos de baixa massa molar, de maneira geral, mostram-se predominante na fração orgânica e contribuindo para a ecotoxicidade observada na água produzida (GRIGSON et al, 2006; MANFRA et al, 2010). Nessa mesma linha, por exemplo, Ajuzieogu e Odokuma (2018) sinalizaram, em seu estudo acerca de um comparativo com água produzida real tratada e não tratada de uma unidade de produção operacional *offshore* no estado de Delta (Nigéria), elevada ecotoxicidade diante de concentrações mais elevadas de n-tetradecano.

Além desses compostos observados como principais, a partir dos dados levantados da literatura acerca da *Vibrio fischeri*, outros componentes da AP devem ser mais estudados. Seja isso em função de resultados pontuais obtidos nos bioensaios, ou então, por pouca disponibilidade de trabalhos. Por exemplo, qual o impacto da salinidade para a ecotoxicidade da água produzida sobre a *V. fischeri*? Não foi encontrado na literatura estudos ou análises do impacto desse parâmetro sobre a *Vibrio fischeri*. A *V. fischeri*, como um organismo estuarino,

necessita de diluições da AP para a devida realização dos bioensaios, em função da possibilidade desse efluente chegar a níveis de salinidade bem elevados (HU et al, 2020). Por exemplo, conforme exige a norma 15411-3 da ABNT, as amostras não devem exceder a osmolaridade equivalente de uma solução de cloreto de sódio de 35 g/L. Sendo assim, a atuação real desse parâmetro é minimizada e a análise do impacto dele no ecossistema faz com que o uso da *V. fischeri* seja prejudicada; o que pode justificar poucos estudos nesse sentido. Contudo, pensando numa extensão dessa discussão a outros organismos-teste, a salinidade pode se mostrar um parâmetro relevante para ecotoxicidade, seja pelo impacto direto dela, ou então, indiretamente a partir da atuação dela por meio de efeitos sinérgicos ou antagônicos aos mecanismos de ação de outros tóxicos (AIDAR et al, 1999).

Outros compostos também podem se mostrar relevantes ao se avaliar a ecotoxicidade. Um deles pode ser o sulfeto, podendo gerar precipitados de sais insolúveis que, expostos a condições ácidas, podem acarretar geração de H₂S preocupante em termos de ecotoxicidade (RAJGANESH et al, 1995). Ou então, ácidos naftênicos que são oriundos quase que exclusivamente das gotículas de óleo disperso, que costumam estar presentes na água produzida quando abundantemente no óleo cru e que são apontados na literatura como um contribuinte para a ecotoxicidade da água produzida (NEFF, LEE e DEBLOIS, 2011; FAKSNESS et al, 2004).

Na Tabela 4 é resumido os principais pontos associados ao levantamento realizado para ecotoxicidade aguda.

Tabela 4 - Sumarização da ecotoxicidade associada aos compostos da água produzida com a *Vibrio fischeri*

Compostos	Ecotoxicidade associada na água produzida		Fonte
Produtos químicos de produção	Diferentes tipos de compostos e aplicações, assim como respostas para ecotoxicidade; podem favorecer a um maior impacto de outros tóxicos na água produzida; variação no grau de partição entre fase aquosa e oleosa é um fator para ecotoxicidade		HENDERSON et al, 1999; JOHNSEN et al, 1994
Metais	Contribuem secundariamente para ecotoxicidade; impacto em função dos precipitados; contaminante primário: zinco		AZETSU-SCOTT et al, 2007; MANFRA et al, 2007
Amônia	Conferem ecotoxicidade elevada à água produzida, mas fácil e naturalmente eliminados dela;	Encontrada algumas vezes em elevada concentração no efluente, mas com volatilização e degradação rápida	MANFRA et al, 2007; HU et al, 2019; HU et al, 2021;
BTEX	necessitam análise cautelosa: fácil eliminação x elevada ecotoxicidade	Podem ter a ecotoxicidade reduzida com processos de volatilização, principalmente em zonas de mistura	
HPA			FLYNN et al, 1996; MANFRA et al, 2010; NEFF, 2002
Fenol	Observados com maior preocupação na água produzida; apontam, em geral, boa correlação com ecotoxicidade; efeitos significativos, em geral, sobre ecotoxicidade com processos de biodegradação	Efeitos agudos da ecotoxicidade da água produzida mais associados a cadeias orgânicas mais curtas ou menos substituídas	STAGG et al, 1996; GABARDO, 2006; NEFF, 2002
			BRENDEHAUG et al, 1992; FLYNN et al, 1996; JOHNSEN et al, 1994

5.2.2. Análise review da ecotoxicidade crônica associada à água produzida

Quando as taxas de redução ou degradação dos contaminantes são lentas, os contaminantes tendem a ser mais persistentes na água receptora e, com isso, os efeitos crônicos e as exposições acabam sendo ampliados (ZHENG et al., 2016). Alguns estudos sinalizam que

as frações dissolvidas de hidrocarbonetos poliaromáticos e alquilfenóis são contaminantes de maior preocupação em termos de ecotoxicidade aguda e crônica da água produzida (CARLS et al., 2008; BOESE et al., 1998; FAKSNESS, GRINI e DALING, 2004; MICHAŁOWICZ e DUDA, 2007). No trabalho desenvolvido por Bechmann et al (2010), por meio da observação da exposição de camarões adultos e seus embriões às dispersões de óleo e água simulando água produzida, observou-se um aumento da mortalidade dos organismos que foi correlacionada à concentração de HPA no tecido deles por meio das respostas de biomarcadores.

Os hidrocarbonetos poliaromáticos são conhecidos por terem propriedades mutagênicas, carcinogênicas e teratogênicas; quanto maior o peso molecular de um composto deste grupo, menor sua solubilidade e maior seu potencial de bioacumulação em organismos marinhos (OKOGBUE et al., 2017). A alimentação continuada de água produzida em áreas com contaminação de sedimentos por poliaromáticos em cerca de 22 ppm, provavelmente, levará à exposição crônica a esses compostos, o que pode causar aumento da suscetibilidade à doença devido a função imunológica suprimida, crescimento reduzido e atraso na maturidade sexual em peixes (HINKLE-CONN et al., 1998). Já os compostos fenólicos já foram associados a alterações quanto ao estresse oxidativo da espécie *Gadus morhua*, assim como impacto negativo na atividade reprodutiva dela (MEIER et al., 2007; HASSELBERG, 2004). Fenóis também foram apontados entre compostos que induziriam pigmentação anormal em larvas e embriões de peixes (FALK-PETERSEN et al, 1985; NAGEL, 2002; REINEKE, 2006), assim como defeitos cardiovasculares (SAPUTRA et al, 2016).

Foi relatado que os HPA podem causar citólise em células enriquecidas com lisossomo (MCCORMICK-RAY, 1987), com hemócitos de *Mercenaria mercenaria* exibindo tal lise como resultado da exposição ao fenol, assim como afetando adversamente atividade fagocítica da espécie *Oreochromis niloticus* e *Ctenopharyngodon idella* (FRIES & TRIPP, 1980; SOLIMAN et al., 1997 e 2002). Fenóis de elevada massa molecular exibem também potencial de ruptura endócrina, assim como se mostram mais persistentes e passíveis de bioacumulação (PRIATNA, SYAHBANDI e SUDEWO, 1994; NIMROD & BENSON, 1996; ARUKWE, 2000 e 2001; SYVERTSEN, 1996).

No estudo de Camus et al. (2015), os autores obtiveram resultados de testagem crônica, assim como aguda, indicando perfil relativamente baixo de ecotoxicidade. No levantamento físico-químico deles acerca da água produzida utilizada, sinalizam a ausência de químicos de produção como causa-raiz para um resultado não tóxico. Tal conclusão é difícil de se embasar,

há uma série de produtos químicos de produção que são adicionados para diferentes propósitos através do processo ou linha de separação, incluindo inibidores de corrosão, inibidores de incrustação, desemulsificantes, floculantes, agentes antiespumantes, biocidas, entre outros (BRENDHAUG et al, 1992).

É interessante observar que os produtos químicos solúveis em água nem sempre aumentam a ecotoxicidade da água produzida em comparação com produtos químicos solúveis em óleo. Entretanto, há evidências de que alguns produtos químicos de produção podem aumentar a solubilidade de componentes de óleo na água produzida (HENDERSON et al, 1999). Da mesma forma, produtos químicos introduzidos na água produzida já mostraram produzir uma série de efeitos agudos e subletais, assim como constituintes naturais desse efluente (GIRLING, 1989; TOLLEFSEN et al., 2006 e 2007; TOLLEFSEN, GOKSØYR e HYLLAND, 2006). Sendo assim, torna-se difícil definir exatamente o impacto dos químicos de produção sem a precisa definição de quais estariam integrando a composição do efluente, sem contar a possibilidade de nem todos serem detalhados na matriz físico-química da água produzida (GAS LAND, 2010).

Um outro parâmetro na água produzida que chama atenção é o de salinidade. A ecotoxicidade crônica para Cl^- pode ocorrer em concentrações muito mais baixas do que exposições agudas (FARAG & HARPER, 2014). Em um estudo dos efeitos da dureza da água produzida na ecotoxicidade do Cl^- , Elphick, Bergh e Bailey (2011) descobriram que o aumento da disponibilidade de íons Ca^{2+} pode ampliar os efeitos tóxicos do Cl^- . Neste estudo, a sobrevivência e reprodução de *C. dubia* foram afetadas em concentrações tão baixas quanto 132 e 117 mg/L Cl^- respectivamente, em água muito mole (10 mg como CaCO_3/L). No entanto, a sobrevivência e a reprodução foram fortemente correlacionadas com a dureza da água, indicando que o critério de qualidade desse efluente não pode ser tão protetivo em águas moles com CaCO_3 inferior a 40 mg/L e nem tão conservador em água duras com CaCO_3 superior a 100 mg/L.

Uma outra categoria de composto presente na água produzida que pode gerar efeitos tóxicos seria os metais pesados. Em geral, o que pode se levantar é que os metais não sinalizam ser uma preocupação principal quanto possíveis efeitos crônicos para organismos marinhos (NEFF, 2002). O cobre é considerado altamente tóxico para organismos marinhos, apresentando ecotoxicidade crônica a partir de 2,4 $\mu\text{g}/\text{L}$ (NEFF, 2002). Dada a rápida diluição da água produzida após a descarga em águas oceânicas abertas, concentrações ligeiramente

elevadas de cobre tornam-se improváveis de representar um perigo para organismos marinhos perto da plataforma (NEFF, 2002). Entretanto, em alguns casos é possível identificar o cobre na água produzida em concentrações que podem ser até 1000 vezes superior ao da ecotoxicidade crônica em campos de óleo ou até 2000 vezes em campos a gás (ALLEY et al, 2011).

No trabalho de Da Silva (2018), foi avaliada a relação entre as variáveis físico-químicas e a variável de ecotoxicidade para o organismo-teste *Lytechnus variegatus* diante de água produzida oriunda de da Bacia de Campos. Ela observou um vínculo tanto em regressão simples quanto múltipla para as variáveis HPA, COT, nitrogênio amoniacal, BTEX e salinidade. Novamente, reforça o destaque já levantado anteriormente acerca dos impactos que compostos orgânicos podem gerar no ecossistema receptor para esse efluente. Acrescenta-se a eles nesse trabalho o nitrogênio amoniacal, substância importante como nutriente para os organismos aquáticos, mas que acarreta a possibilidade de eutrofização em águas quando presente de maneira desmedida (CETESB, 2017; WALKER et al.,2006).

Quanto ao BTEX, torna-se interessante essa elevada correlação em decorrência desses compostos serem mais destacados como responsáveis pela ecotoxicidade aguda observada pela água produzida. Em função de solubilidade e volatilidade dos BTEX, eles são perdidos rapidamente durante a mistura inicial da pluma de água produzida no oceano (TERRENS & TAIT, 1996; JOHNSEN et al., 2004). Entretanto, o que pode ajudar entender esse resultado seria o fato de que os componentes do BTEX bem correlacionados tiveram amostras, em média, 58,5% acima do máximo definido nos limites de enquadramento CONAMA 357/2005 para águas salinas-classe 1.

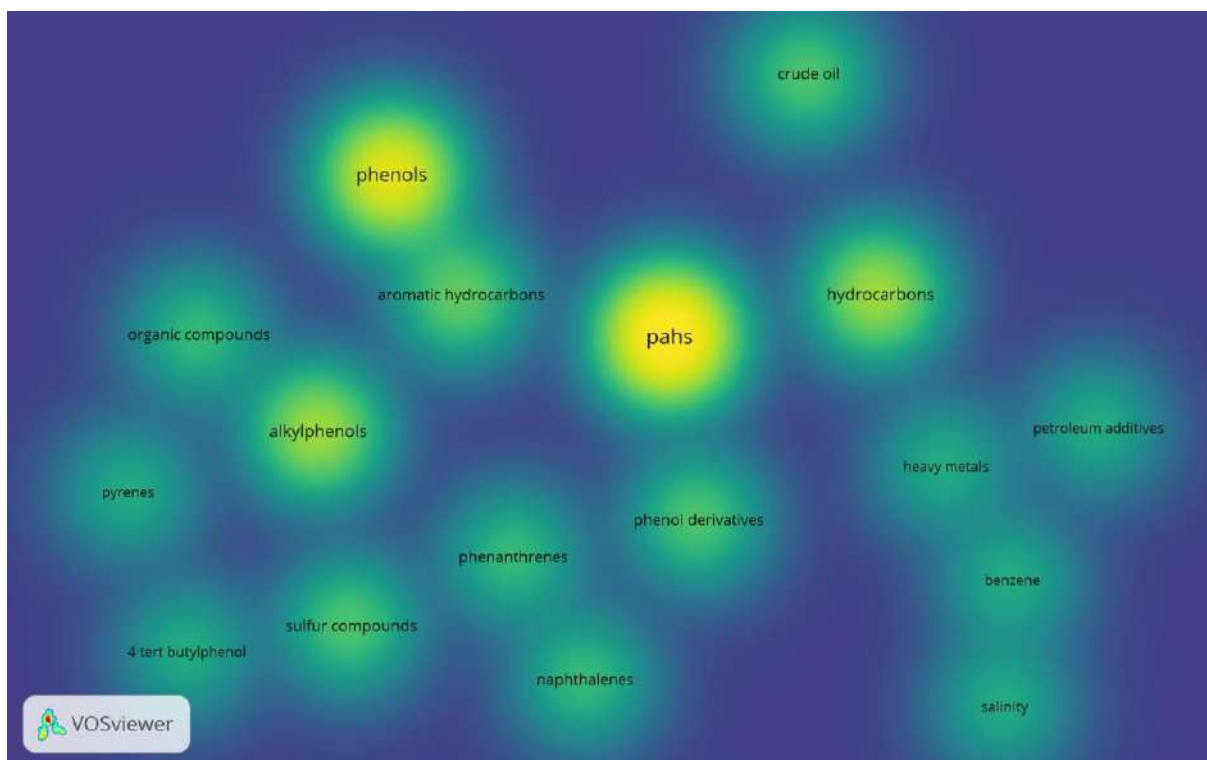
Cabe ressaltar ainda que as correlações por regressão simples alcançaram um nível de representatividade de apenas 26,33% no trabalho de Da Silva (2018). Da mesma forma, a regressão múltipla resultou numa combinação de variáveis que englobavam menos de 10% da variação dos dados. Isso ajuda demonstrar que tanto na análise técnica pode estar ausente componentes que apresentam efeito significativo na ecotoxicidade observada, quanto também a falta de conhecimento acerca de todas as possíveis substâncias químicas que podem compor a matriz da água produzida de petróleo. Por exemplo, ter conhecimento de todos os produtos químicos usados na atividade de exploração dos poços, assim como suas especificações, ajudaria numa maior definição da composição química desse efluente.

Outro ponto relevante levantado no trabalho de Da Silva (2018) é a representação das variáveis na variação total dos dados ser ínfima individualmente. Isso ressalta outro importante

detalhe que é sinalizado tanto na ecotoxicidade aguda e crônica: que são a possibilidade de efeitos sinérgicos e antagonísticos em misturas complexas. Eles podem ocorrer por meio de substâncias que podem suprimir ou adicionar efeito tóxicos de outros componentes no meio (PANOULLÈRES, BOILLOT e PERRODIN, 2007; PEDERSEN & PETERSEN, 1996).

Na Figura 11 é apresentado o mapa de palavras-chaves *index* criado sobre ecotoxicidade crônica. Como forma de dar um enfoque desse levantamento nos compostos químicos abordados nesse trabalho, filtrou-se as palavras *index* que não fosse relacionado à composição química. Dessa forma, foram obtidas as palavras possíveis de serem observadas no mapa da Figura 11. Como dado relevante que é possível extrair dessa nuvem, é o fato de que 61% dos trabalhos dão foco para os compostos químicos hidrocarbonetos poliaromáticos e fenol, em linha com o que é possível levantar da literatura acerca dos impactos pela perspectiva crônica que esses compostos apresentam na água produzida.

Figura 11 – Nuvem de palavras para os trabalhos sobre ecotoxicidade crônica



5.2.3. Comparação entre os levantamentos sobre ecotoxicidade aguda com a *V. Fischeri* e crônica em geral

A análise da literatura para o organismo-teste *Vibrio fischeri* em paralelo ao que se mostra com o levantamento referente aos estudos que abordam ecotoxicidade crônica parecem

convergir acerca da importância que compostos orgânicos apresentam, em geral, sobre o impacto ecotoxicológico da água produzida. Os compostos aromáticos e fenólicos demonstram ser indispensáveis no entendimento tanto dos efeitos agudos quanto subletais. Entretanto, uma diferença importante que a revisão sinalizou seria esses compostos se mostrarem determinantes em ensaios agudos com a *V. fischeri* em termos de intensidade, ou seja, referente a concentração de exposição. Enquanto, para os ensaios crônicos parece vincular à capacidade de permanência desses compostos no meio, aumento a biodisponibilidade deles no longo prazo. Vinculado a essa distinção, os compostos orgânicos de menor cadeia demonstram maior interferência na ecotoxicidade aguda, enquanto os de maior cadeia em efeitos crônicos.

Dentro ainda dessa classe de compostos orgânicos, os compostos com natureza mais volátil, por exemplo, os compostos aromáticos BTEX, apresentaram divergência de resultados dentro de estudos para a *Vibrio fischeri* quanto sobre ecotoxicidade crônica. A elevada tendência que esses compostos apresentam em evaporar na descarga ou na mistura do efluente no mar, sugeriria a eliminação deles no meio. Entretanto, uma elevada concentração retardaria esse processo de redução da concentração desses compostos na água produzida, que somado a uma natureza altamente carcinogênica, seria capaz de promover efeitos tóxicos significativos, principalmente para a ecotoxicidade aguda, que seria o caso da *Vibrio fischeri*. Todavia, a interferência desses compostos no meio impactando em efeitos crônicos levaria a supor condições terceiras que possam favorecer a permanência desses compostos no meio. Por exemplo, pela possibilidade de partição água-óleo, ou então, compostos que venham a promover uma maior retenção deles no meio.

Essa última hipótese joga luz sobre os químicos de produção, que atuam de diferentes formas em função de suas diferentes composições. Ainda que nos estudos empregando bioensaios crônicos não tenham sido tão levantados os impactos desses componentes na ecotoxicidade da água produzida, os estudos acerca da *Vibrio fischeri* levantaram a possibilidade de atuação sinérgica e antagônica deles. A composição deles, bem como os diferentes tipos usados, precisam ser mais bem aprofundados e divulgados, levantando a possibilidade de serem fontes que favoreçam a permanência de compostos voláteis no meio ou acentuem o efeito tóxico deles.

O efeito da natureza salina da água produzida offshore não é muito viável de se abordar nos estudos com a *Vibrio fischeri*, ainda que pela natureza do habitat dessa espécie, sugere que interfira negativamente em ecotoxicidade em níveis elevados de salinidade. No entanto, a

perspectiva por bioensaios crônicos sugere a capacidade de efeito tóxico desse parâmetro ainda em menores grandezas.

Por fim, essa revisão não deu muito destaque a interferência de metais pesados na ecotoxicidade da água produzida. Exceto a possibilidade de situações pontuais levantadas com a *Vibrio fischeri*, como por exemplo, o impacto do Zn oriundo da estrutura anódica de plataformas ou dos riscos que a amônia pode gerar em termos de eutrofização do meio. Além disso, a sinalização de amostras com maior turbidez por precipitados agregarem maior ecotoxicidade, mas em geral vinculado a algum outro fator.

5.2.4. Análise de Componentes Principais (PCA)

Com base na metodologia adotada, foram realizados dois levantamentos macros, para ecotoxicidade aguda e crônica, pela análise por componentes baseado nos relatórios com físico-químico e de ecotoxicidade disponibilizados pelo IBAMA. No levantamento geral focado na ecotoxicidade aguda, foram obtidos como resposta 4 componentes com abrangência relevante da variância dos dados, como pode ser observado na Tabela 14 do Apêndice C. O resultado para esse levantamento pode ser observado na Tabela 5, na qual somente o componente 3 forneceu um resultado estatisticamente significativo para discussão acerca de ecotoxicidade, correspondendo a 17,8% da variação dos dados.

Tabela 5 - Autovetores das 13 variáveis na análise PCA geral vinculada à ecotoxicidade aguda.

Variável	CP1	CP2	CP3	CP4
Bário (mg/L)	0,355	-0,225	-0,303	-0,216
Ferro (mg/L)	0,278	-0,227	0,357	-0,195
Manganês (mg/L)	0,452	-0,064	0,168	-0,162
Total HPA (µg/L)	0,271	0,094	-0,485	-0,180
Fenóis Totais (µg/L)	0,286	0,145	-0,218	0,018
HTP (µg/L)	-0,229	-0,482	-0,196	0,009
Rádio-226 (Bq/L)	-0,131	-0,053	-0,352	-0,139
Rádio-228 (Bq/L)	-0,126	-0,413	-0,038	-0,377
COT (mg/L)	0,289	-0,343	-0,020	-0,110
Salinidade (mg/L)	-0,311	-0,349	-0,049	-0,098

N-amoniacal (mg/L)	0,088	-0,307	0,159	0,514
TOG (mg/L)	0,382	-0,071	-0,144	0,405
CL ₅₀ (%)	-0,129	0,217	-0,417	0,001
BTEX (µg/L)	0,030	0,268	0,288	-0,496

HPA = Hidrocarbonetos poliaromáticos, HTP = Hidrocarbonetos totais do petróleo; COT = Carbono orgânico total; TOG = Teor de óleos e graxas; BTEX = Benzeno, tolueno, etilbenzeno e Xilenos; CL₅₀ = Concentração de letalidade a 50% da amostra, compilada para *Mysidopsis juniae*.

Nesse componente 3, conforme é possível observar na Tabela 5, o parâmetro de ecotoxicidade aguda (CL₅₀) está vinculado diretamente proporcional ao bário, HPA e rádio-226. Ou seja, quanto maior a concentração desses componentes, maior a CL₅₀ (menos tóxico). Tal dado é surpreendente, tendo em vista o HPA ser reconhecido como hidrocarbonetos do petróleo de elevada preocupação ambiental (NEFF, 2002). Uma hipótese para entender esse apontamento pode estar vinculado ao ferro, apontado no componente como a única variável inversamente proporcional ao parâmetro CL₅₀, ou seja, que quanto maior concentração de ferro, estaria vinculado a menor percentual para CL₅₀ (maior ecotoxicidade).

O ferro, diante de condições anóxicas da água produzida, permanece dissolvido e em elevadas concentrações pode precipitar ou co-precipitar junto com outros metais e até mesmo radioisótopos, assim como qualquer radioisótopo pode coprecipitar com bário (NEFF, LEE e DEBLOIS, 2011). Enquanto a relação com HPA, poderia estar associada a participação do ferro em processos oxidativos, avaliados, inclusive, como alternativa de tratamentos para remoção desses compostos, que poderiam impactar na degradação desses compostos orgânicos (HANEFF et al., 2020a e 2020b; HUNG, 2020; GALARIS, BARBOUTI e PANTOPOULOS, 2019). Sendo assim, o componente 3 parece sinalizar de forma estatisticamente significativa para a dinâmica do ferro na água produzida e como ele poderia afetar em termos de ecotoxicidade.

Quanto ao levantamento geral com os dados de água produzida que vinculavam à ecotoxicidade crônica, 6 componentes principais foram apontados como estatisticamente significativos para as 17 variáveis avaliadas, como pode ser observado na Tabela 15 do Apêndice C. O resultado para esse levantamento pode ser observado na Tabela 6, na qual o parâmetro CENO foi apontado significativamente pelo quinto componente da análise, que correspondeu a uma abrangência de 7% quanto a variabilidade dos dados. As variáveis vinculadas a ele foram COT, TOG e BTEX.

Tabela 6 - Autovetores das 17 variáveis na análise PCA geral vinculada à ecotoxicidade crônica.

Variável	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6
Bário (mg/L)	0,417	0,242	0,055	0,074	-0,094	-0,016
Ferro (mg/L)	0,351	0,287	0,270	0,041	-0,036	0,065
Manganês (mg/L)	0,381	0,311	0,153	0,086	-0,050	0,018
Zinco (mg/L)	-0,009	0,190	0,406	-0,369	0,168	0,270
Naftaleno (µg/L)	0,190	-0,333	0,058	0,177	-0,103	0,414
Fluoreno (µg/L)	0,210	-0,411	0,228	0,000	-0,104	0,274
Fenantreno (µg/L)	0,175	-0,461	0,127	0,000	-0,169	0,207
Fenóis Totais (µg/L)	0,081	0,015	0,125	0,589	-0,154	-0,129
HTP (µg/L)	0,079	-0,198	0,408	-0,373	0,140	-0,276
Rádio-226 (Bq/L)	0,332	-0,143	-0,268	-0,125	-0,004	-0,233
Rádio-228 (Bq/L)	0,383	0,191	-0,176	0,006	-0,006	-0,026
COT (mg/L)	-0,051	-0,171	0,202	0,163	-0,436	-0,508
Salinidade (mg/L)	0,199	-0,196	-0,339	-0,308	-0,110	-0,207
N-amoniaco (mg/L)	0,309	-0,120	-0,149	-0,181	0,170	-0,116
TOG (mg/L)	-0,055	-0,090	0,392	0,141	0,307	-0,314
CENO (%)	-0,186	0,168	-0,075	-0,130	-0,476	0,241
BTEX (µg/L)	0,043	-0,137	-0,205	0,354	0,560	0,118

HPA = Hidrocarbonetos poliaromáticos, HTP = Hidrocarbonetos totais do petróleo; COT = Carbono orgânico total; TOG = Teor de óleos e graxas; BTEX = Benzeno, tolueno, etilbenzeno e Xilenos; CENO = Concentração de Efeito Não Observado, compilada para *Lytechinus variegatus* e *Echinometra Lucunter*.

Como pode ser observado pelos autovetores das variáveis na Tabela 6, o valor de CENO (quanto maior o valor, menos tóxico) apresenta representatividade próxima com o BTEX e de maneira inversamente proporcional. Da mesma forma, observa-se o TOG, de maneira menos significativa ao CENO. Entretanto, cabe notar que o parâmetro COT está vinculado de maneira ainda mais significativa ao parâmetro de ecotoxicidade, mas de maneira diretamente proporcional, ou seja, aparentemente esse parâmetro não estaria sinalizando um efeito direto quanto ao aumento da ecotoxicidade.

Cabe adicionar que as 3 variáveis vinculadas aos valores de CENO, na Tabela 6, são diferentes formas de medir compostos orgânicos. O que é sinalizado na literatura é que grande parte do material medido e representado pelo parâmetro COT estaria vinculado aos ácidos

orgânicos (GABARDO, 2006; OGP, 2005). Sendo assim, o que o resultado PCA pode estar sinalizando, nesse caso, é talvez a não contribuição significativa dessa classe de compostos para a ecotoxicidade no espaço amostral avaliado. Para mensuração do teor de óleos e graxas dada pelo método gravimétrico resulta em perda de compostos voláteis, ou seja, compostos que incluem o BTEX (SM 5520; EPA 1664, VEIL, 2004). Isso pode justificar a representatividade distinta entre essas variáveis referentes aos compostos orgânicos. Portanto, a componente 5 parece sinalizar diretamente para o efeito de compostos orgânicos sob a ecotoxicidade crônica, oferecendo destaque, no caso, para os BTEX.

Também foram analisadas as amostras especificamente de cada companhia presente na compilação. Para esse caso, somente foi possível fazer o levantamento vinculado à ecotoxicidade crônica em função da menor quantidade de relatórios que reportaram os dados para o parâmetro agudo. Da mesma forma, as companhias que obtiveram quantidade razoável de amostras para executar o PCA foram a BP, Chevron, Petrobras e Shell.

No caso da avaliação das água produzidas vinculadas à BP, 5 componentes principais foram apontados como estatisticamente significativos para as 13 variáveis avaliadas, como pode ser observado na Tabela 16 do Apêndice C. Conforme o resultado desse levantamento expresso na Tabela 7, o parâmetro CENO foi apontado significativamente pelo primeiro componente da análise, que correspondeu a uma abrangência de 27,1% quanto a variabilidade dos dados. As variáveis vinculadas a ele foram bário, ferro, salinidade e BTEX.

Tabela 7 - Autovetores das 13 variáveis na análise PCA vinculada à ecotoxicidade crônica para amostras da BP.

Variável	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7	CP8
Bário (mg/L)	0,337	0,352	-0,146	-0,205	0,152	0,164	0,424	-0,344
Ferro (mg/L)	-0,355	0,092	-0,063	0,418	-0,345	0,198	0,250	-0,224
Manganês (mg/L)	0,227	0,441	0,074	-0,007	0,321	-0,282	0,159	0,345
Total HPA (µg/L)	-0,010	0,423	0,175	0,272	-0,373	-0,318	0,226	0,170
Fenóis Totais (µg/L)	-0,287	-0,354	0,032	0,140	0,382	0,046	0,718	0,169
Rádio-226 (Bq/L)	-0,126	-0,046	-0,609	-0,281	-0,005	0,191	-0,044	0,393
Rádio-228 (Bq/L)	0,049	-0,349	-0,089	0,018	0,215	-0,700	-0,021	-0,359
COT (mg/L)	0,282	-0,333	-0,090	0,113	-0,454	-0,249	0,101	0,358
Salinidade (mg/L)	0,368	-0,006	0,117	0,410	0,312	0,219	-0,197	0,100

N-amoniacoal (mg/L)	0,173	-0,268	0,520	-0,072	-0,091	0,292	0,017	-0,128
TOG (mg/L)	-0,026	-0,030	0,389	-0,630	-0,197	-0,050	0,200	0,133
CENO (%)	0,443	-0,242	-0,025	0,154	-0,040	0,162	0,153	0,255
BTEX (µg/L)	-0,408	0,057	0,338	0,072	0,270	-0,032	-0,225	0,366

HPA = Hidrocarbonetos poliaromáticos, HTP = Hidrocarbonetos totais do petróleo; COT = Carbono orgânico total; TOG = Teor de óleos e graxas; BTEX = Benzeno, tolueno, etilbenzeno e Xilenos; CENO = Concentração de Efeito Não Observado, compilada para *Lytechinus variegatus* e *Echinometra Lucunter*.

A relação bário e ferro já foi observada nas análises anteriores e tem repetido seus comportamentos nessa análise, ou seja, direta e inversamente proporcional ao perfil do parâmetro de ecotoxicidade respectivamente. Novamente, o que parece sinalizar esse componente 1, na Tabela 7, seria a possibilidade do bário não estar sendo vinculado a respostas de ecotoxicidade por eventualmente estar sendo removido do meio por conta de precipitação ou coprecipitação, assim como o ferro atuando da mesma forma, com a possibilidade de resultar em efeitos tóxicos caso em elevada concentração.

Diferentemente com o HPA no levantamento de ecotoxicidade aguda, na Tabela 5, o BTEX nessa análise está vinculado inversamente proporcional, ou seja, está sendo apontado colaborando com a ecotoxicidade observada. O que pode justificar nesse caso é que os compostos BTEX são altamente voláteis, ou seja, menos persistentes em água, escapando facilmente ao ambiente (BHADJA & KUNDU, 2012; GABARDO, 2006). Mas, ainda assim, eles são compostos altamente tóxicos, com propriedades carcinogênicas e de elevado impacto ambiental

A salinidade também está apontada no componente 1 da Tabela 7 diretamente proporcional ao valor de CENO. A salinidade é importante por ser um fator que afeta em diferentes propriedades físicas e químicas da água, como por exemplo, a interferência na especiação química de metais e a solubilidade do oxigênio (DA SILVA, 2018; CETESB, 2017). A hipótese que poderia ser levantada é dela poder estar agindo antagonicamente a outros compostos que seriam significativamente tóxicos aos organismos-teste.

Para a análise da AP da Chevron, 4 componentes principais foram apontados como estatisticamente relevantes para as 18 variáveis avaliadas, como pode ser observado na Tabela 17 do Apêndice C. Com base no resultado observado para esse levantamento na Tabela 8, o parâmetro CENO foi apontado significativamente pelo quarto componente da análise, que correspondeu a uma abrangência de 9,5% quanto a variabilidade dos dados. Somente a variável referente a nitrogênio amoniacoal foi vinculado ao parâmetro de ecotoxicidade.

Tabela 8 - Autovetores das 18 variáveis na análise PCA vinculada à ecotoxicidade crônica para amostras da Chevron.

Variável	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7	CP8
Bário (mg/L)	0,322	-0,230	-0,103	-0,096	-0,231	-0,261	0,074	-0,211
Cobre (mg/L)	-0,325	0,065	-0,230	-0,252	0,072	-0,319	-0,293	-0,104
Ferro (mg/L)	0,041	0,268	0,410	0,139	0,035	0,097	-0,105	-0,695
Manganês (mg/L)	-0,328	0,261	-0,009	-0,063	0,082	-0,135	-0,306	-0,033
Zinco (mg/L)	-0,367	0,131	-0,210	-0,126	-0,001	0,221	0,083	-0,184
Naftaleno (µg/L)	0,256	0,298	0,213	0,130	0,191	0,021	0,017	0,035
Fluoreno (µg/L)	0,291	0,266	-0,087	-0,106	-0,203	0,318	-0,087	0,112
Fenantreno (µg/L)	0,329	0,224	-0,195	-0,102	-0,096	-0,081	-0,155	-0,337
Fenóis Totais (µg/L)	0,090	-0,356	-0,114	-0,014	0,277	0,241	-0,400	-0,253
HTP (µg/L)	0,072	-0,359	-0,068	-0,033	0,246	0,394	-0,317	-0,056
Rádio-226 (Bq/L)	0,331	0,201	-0,237	-0,095	0,172	-0,092	-0,011	0,059
Rádio-228 (Bq/L)	0,331	0,201	-0,237	-0,094	0,173	-0,091	-0,010	0,057
COT (mg/L)	0,044	-0,268	0,325	-0,160	-0,277	-0,406	-0,039	-0,202
Salinidade (mg/L)	0,018	0,098	0,399	0,129	0,576	-0,205	-0,018	0,170
N-amoniaco (mg/L)	0,042	-0,202	-0,099	0,647	-0,097	0,078	0,177	-0,101
TOG (mg/L)	-0,024	0,156	0,383	-0,207	-0,390	0,390	-0,182	0,189
CENO (%)	-0,007	0,136	-0,103	0,528	-0,284	-0,203	-0,606	0,209
BTEX (µg/L)	0,226	-0,272	0,266	-0,220	0,010	-0,095	-0,266	0,259

HPA = Hidrocarbonetos poliaromáticos, HTP = Hidrocarbonetos totais do petróleo; COT = Carbono orgânico total; TOG = Teor de óleos e graxas; BTEX = Benzeno, tolueno, etilbenzeno e Xilenos; CENO = Concentração de Efeito Não Observado, compilada para *Lytechinus variegatus* e *Echinometra Lucunter*.

Na análise realizada com amostras da Petrobras, 5 componentes principais foram apontados como estatisticamente significativos para as 13 variáveis avaliadas, como pode ser observado na Tabela 18 do Apêndice C. O resultado desse levantamento descrito na Tabela 9, aponta o parâmetro CENO significativamente no terceiro e quarto componente da análise, que correspondeu a uma abrangência de 12,3% e 9,9%, respectivamente, quanto a variabilidade dos dados, ou seja, 22,3% da variância total. As variáveis vinculadas ao CENO no componente 3 foram COT, TOG e BTEX, enquanto no quarto componente a salinidade e o ra-226.

Tabela 9 - Autovetores das 13 variáveis na análise PCA vinculada à ecotoxicidade crônica para amostras da Petrobras.

Variável	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7	CP8
Bário (mg/L)	0,456	-0,104	-0,026	0,118	0,198	0,052	0,125	0,018
Ferro (mg/L)	0,424	-0,203	-0,063	0,059	0,254	0,088	0,273	0,054
Manganês (mg/L)	0,425	-0,048	-0,116	0,063	-0,079	0,074	0,313	-0,089
Naftaleno (µg/L)	-0,017	0,589	-0,258	-0,053	0,203	-0,406	0,098	0,196
Fenóis Totais (µg/L)	0,238	0,370	0,009	0,280	-0,099	0,026	-0,629	-0,258
Rádio-226 (Bq/L)	0,311	0,109	-0,035	-0,400	-0,134	0,266	-0,275	0,190
Rádio-228 (Bq/L)	0,441	0,108	-0,034	0,093	0,020	0,032	-0,213	0,006
COT (mg/L)	-0,153	0,117	-0,472	0,189	0,560	0,204	-0,067	0,308
Salinidade (mg/L)	0,011	0,094	0,155	-0,728	0,253	0,260	-0,089	0,094
N-amoniaco (mg/L)	0,101	-0,516	-0,067	-0,038	-0,033	-0,486	-0,411	0,515
TOG (mg/L)	-0,212	-0,308	-0,436	0,105	-0,039	0,494	-0,234	-0,124
CENO (%)	-0,059	0,169	0,494	0,374	-0,093	0,391	0,052	0,615
BTEX (µg/L)	0,049	0,160	-0,477	-0,100	-0,657	0,071	0,215	0,291

HPA = Hidrocarbonetos poliaromáticos, HTP = Hidrocarbonetos totais do petróleo; COT = Carbono orgânico total; TOG = Teor de óleos e graxas; BTEX = Benzeno, tolueno, etilbenzeno e Xilenos; CENO = Concentração de Efeito Não Observado, compilada para *Lytechinus variegatus* e *Echinometra Lucunter*.

O BTEX novamente apontado com representatividade próxima ao do CENO na Tabela 9, reforça a colaboração desses aromáticos voláteis com a ecotoxicidade na amostra. São apontados nesse levantamento diretamente proporcional ao CENO, enfatizando que, apesar da tendência em serem eliminados rapidamente do meio, ainda apresentam um potencial de ecotoxicidade que não pode ser desprezado. O COT é uma variável que surge também no componente 3, mas dessa vez inversamente, sinalizando que, nessa ocasião, os ácidos orgânicos, que correspondem grande parte desse parâmetro, podem estar colaborando com a ecotoxicidade. Por fim, o TOG, principal parâmetro desse efluente em seu descarte, sinalizando os hidrocarbonetos remanescentes no meio, aparece colaborando para a ecotoxicidade.

Importante sinalizar que o resultado para o componente 3 no levantamento com a água produzida da Petrobras resulta nas mesmas variáveis que o levantamento geral vinculado à ecotoxicidade crônica retratada no componente 5 da Tabela 6. A diferença entre ambos está na resposta para a variável COT. No levantamento geral vinculado à ecotoxicidade crônica, ela é apontada não colaborando para a ecotoxicidade, enquanto na análise das amostras da Petrobras,

sim. Fora a análise minuciosa acerca de quais ácidos orgânicos poderiam estar presentes em cada amostra, levando à distinção de resultado, outra hipótese a se levantar pode ser a de que a interação entre os demais componentes de maneira antagonica ou sinérgica pode afetar na caracterização desse parâmetro frente ao CENO em cada uma das análises.

No componente 4 desse levantamento da Petrobras na Tabela 9, o resultado traz a salinidade e o rádio-226 em destaque colaborando para a ecotoxicidade. Entretanto, cabe destacar que o rádio-226 apresenta uma representatividade significativamente similar à do CENO, indicando um perfil mais próximo de ambos. Por outro lado, a salinidade apresenta um autovetor mais destacado, o que pode sinalizar que esse componente estaria mais vinculado à medição desse parâmetro nas amostras. As amostras vinculadas à Petrobras apresentam composição de salinidade mais próxima com o da água do mar que outras análises, o que pode estar favorecendo uma menor diluição e, com isso inibição do efeito tóxico. Como os radioisótopos são, em geral, encontrados em composição traço na água produzida (OGP, 2005), a menor diluição pode estar colaborando positivamente com a composição do rádio, podendo estar contribuindo até mesmo com a colaboração dele quanto a ecotoxicidade.

Por fim, para análise com as amostras de água produzida da Shell, 5 componentes principais foram apontados como estatisticamente significativos para as 14 variáveis avaliadas, como pode ser observado na Tabela 19 do Apêndice C. O resultado desse levantamento expresso na Tabela 10, mostra o CENO apontado significativamente somente pelo quarto componente da análise, que correspondeu a uma abrangência de 12,1% da variabilidade dos dados. As variáveis vinculadas ao CENO no componente 4 foram n-amoniaco, TOG e ferro.

Tabela 10 - Autovetores das 14 variáveis na análise PCA vinculada à ecotoxicidade crônica para amostras da Shell.

Variável	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7	CP8
Bário (mg/L)	0,162	0,341	-0,299	-0,281	-0,054	-0,088	-0,484	-0,384
Ferro (mg/L)	0,251	0,237	0,248	-0,367	0,223	-0,293	0,192	0,419
Manganês (mg/L)	0,347	0,289	0,104	-0,143	0,322	-0,253	-0,147	-0,193
Total HPA (µg/L)	0,412	-0,317	0,041	-0,045	-0,115	0,141	0,086	-0,165
Fenóis Totais (µg/L)	0,171	0,411	-0,005	0,219	0,163	0,305	0,521	-0,413
HTP (µg/L)	0,014	0,090	-0,583	-0,226	-0,023	-0,162	0,081	0,234
Rádio-226 (Bq/L)	0,432	-0,284	0,073	-0,030	-0,159	-0,067	0,002	-0,115

Rádio-228 (Bq/L)	0,412	-0,312	0,050	-0,065	-0,190	-0,008	-0,078	-0,113
COT (mg/L)	0,215	0,279	0,312	-0,181	-0,067	0,529	-0,028	0,331
Salinidade (mg/L)	-0,104	0,233	0,256	-0,154	-0,657	0,014	-0,167	0,087
N-amoniacoal (mg/L)	0,070	0,384	-0,056	0,355	-0,441	-0,140	0,042	-0,094
TOG (mg/L)	0,200	0,068	0,187	0,540	-0,011	-0,514	-0,016	0,205
CENO (%)	-0,251	-0,061	0,231	-0,429	-0,214	-0,366	0,491	-0,342
BTEX (µg/L)	0,262	0,015	-0,484	-0,026	-0,257	0,034	0,379	0,277

HPA = Hidrocarbonetos poliaromáticos, HTP = Hidrocarbonetos totais do petróleo; COT = Carbono orgânico total; TOG = Teor de óleos e graxas; BTEX = Benzeno, tolueno, etilbenzeno e Xilenos; CENO = Concentração de Efeito Não Observado, compilada para *Lytechinus variegatus* e *Echinometra Lucunter*.

Já apontados anteriormente, as variáveis n-amoniacoal e TOG novamente sinalizaram colaborar positivamente com a ecotoxicidade das amostras. O ferro é novamente apontado, mas, diferente de sinalizações anteriores, esse composto é abordado no componente 4 da Tabela 10 diretamente proporcional ao CENO. Ou seja, o efeito do ferro nessa análise é apontado como não afetando a ecotoxicidade, o que pode ser motivado pela precipitação que o ferro pode sofrer no meio. Nas análises anteriores, foi levantado que, mesmo com esse processo, se em elevada quantidade, o ferro ainda poderia resultar em ecotoxicidade ao efluente, o que não é o observado pelo resultado dessa análise. O que poderia justificar, é que a média das concentrações de ferro nas amostras dessa análise está 39% abaixo da média das demais.

5.3. Estudo dos sistemas de tratamentos para água produzida

A análise de ecotoxicidade da água produzida sinaliza uma especial atenção que deve ser dada a componentes orgânicos presentes nesse efluente, tendo em mente os potenciais impactos que podem ser trazidos por eles em ecossistemas suscetíveis ao descarte da água produzida. O principal gerenciamento no Brasil consiste no descarte da água produzida, o que está associado ao volume elevado e majoritário de petróleo produzido em instalações *offshore* (ANP, 2022). Em função disso, a suscetibilidade a efeitos agudos e crônicos de exposição a esse efluente se tornam mais latentes, tornando pertinente avaliar como é realizado o tratamento desse efluente e se atende às necessidades de preservação ao meio ambiente.

Na Tabela 11 é apresentado um levantamento acerca do(s) tratamento(s) empregue(s) para água produzida nos empreendimentos *offshore* licenciados pelo IBAMA nos últimos anos, tendo como base Estudos de Impacto Ambiental (EIA) ou Relatórios de Impacto Ambientais (RIMA) presentes na base do IBAMA. Grande parte dessas unidades de produção propõe o

tratamento desse efluente fazendo uso de um conjunto de hidrociclones e flotores. Estes são tratamentos convencionais empregados na redução do óleo disperso presente no efluente por meio da separação física entre água e óleo, ou seja, evidenciando o objetivo primordial do tratamento nessas plataformas que é do enquadramento do TOG conforme a legislação transcrita na CONAMA 393 (ARTHUR, LANGHUS e PATEL, 2005; GUERRA, DAHM e DUNDORF, 2011; IGUNNU & CHEN, 2012; OSPAR, 2013; SATHTHASIVAM, LOGANATHAN e SARP, 2016; THOMAS, 2004; VEIL, 2011; DA SILVA, 2018).

Tabela 11 - Tratamentos empregues nas unidades de produção offshore licenciadas pelo IBAMA nos últimos anos

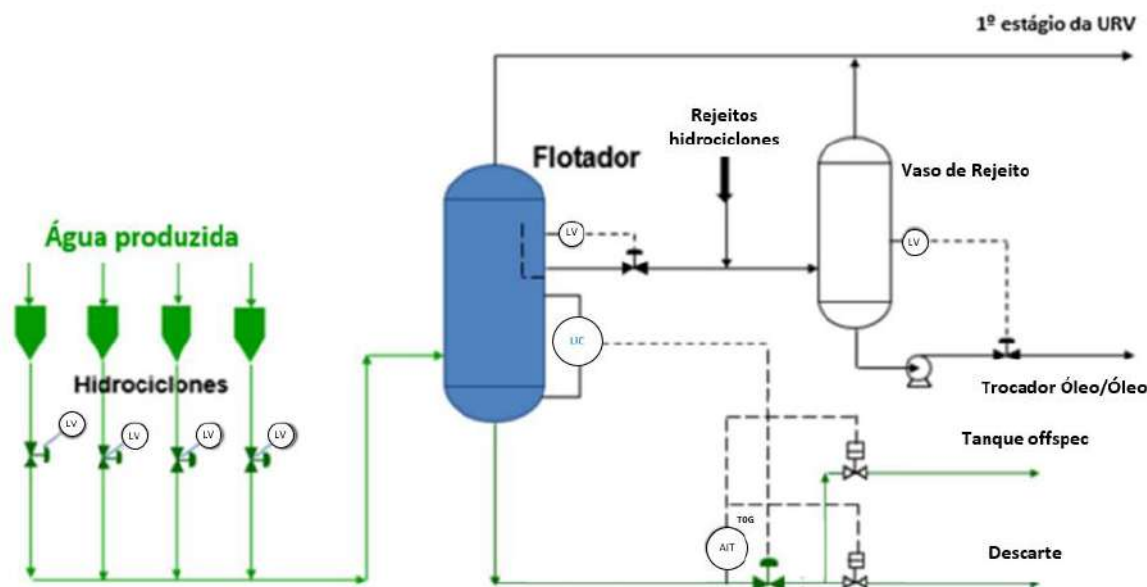
Localidade e identificação	Tratamento adotado
Bacia de Campos - Campo de Polvo	hidrociclone + desidratador de óleo
Bacia de Campos – Campo de Albacora Leste (P50)	Hidrociclones + Flotores
Bacia de Campos - FPSO 58 no parque das Baleias	Hidrociclones + Flotores
Bacia de Campos - Bijupirá e Salema	Separador gravitacional + hidrociclones + flotores
Bacia de Campos - Bloco-BM-C-41	Hidrociclones + Flotores
Bacia de Campos - Blocos BM-C-39 e 40	Hidrociclones + Flotores
Bacia de Campos - Campo Papa-Terra	Hidrociclones (alta e baixa) + Flotores
Bacia de Campos - Campo de Barracuda - P-43	Hidrociclones + Flotores
Bacia de Campos - Campo de Caratinga - P-48	Hidrociclones + Flotores
Bacia de Campos - Campo de Frade	Hidrociclones + Flotores
Pré Sal da Bacia de Santos - Etapa 1	Hidrociclones + resfriadores
Pré-Sal da Bacia de Santos – Etapa 3	Separador gravitacional + hidrociclones + flotores
Bacia de Santos - Bacalhau	Tanque de separação + hidrociclones + flotores
Bacia de Campos - Campo de Jubarte	Bateria de hidrociclones + Pré-aquecedor água-óleo + flotor + resfriador
Bacia de Campos - Campo de Marlim Leste - P-53	Conjunto de hidrociclones + flotores + filtros
Bacia de Campos - Campo de Roncador - P55 e 62	Hidrociclone + Flotor + filtros
Bacia de Campos - FPSO do Campo de Espadarte	Resfriador + vaso acumulador + hidrociclone + flotor
Bacia de Campos - Tartaruga Verde e Tartaruga Mestica	Separador gravitacional + hidrociclone + flotor + resfriador de água
Bacia de Campos - Marlim Sul - P-51	Hidrociclone + Flotor + resfriadores
Bacia de Campos - Marlim Sul - P-56	Hidrociclones + pré-aquecedor + flotor + tanque de drenagem aberta
Bacia de Campos - Marlim ao Campo de Marlim Sul - P-37 - P-40	Hidrociclones + Flotores + resfriador

Localidade e identificação	Tratamento adotado
Bacia de Campos - Reservatorio Membro Siri e Badejo	Hidrociclones + Pré-aquecedor de óleo + flotador + resfriador, ou então, tratamento eletrostático + flotador + resfriador
Bacia de Campos - FPOS nos campos de Marlim e Voador	Separador gravitacional + hidrociclone + flotador + resfriador de água
Bacia de Campos - Roncador - P-54	Hidrociclones + Pré-aquecedor de óleo + flotador
Bacia de Campos - Parque das baleias integrado	Resfriador + vaso acumulador + hidrociclone + flotador
BACIA DE CAMPOS - Poço de Forno	Hidrociclones + Flotadores
Bacia de Campos - Waimea - Blocos BM-C-39,40,41 e 42	Hidrociclones + Flotadores + resfriador
Bacia de Campos Parque das Baleias	Hidrociclones + Flotadores
Bacia de Campos - Ampliação de Produção e Escoamento Campos de Camorim, Dourado e Guaricema	Hidrociclones + Flotador + Filtro casca nozes
Bacia de Santos - Areas de Tiro e Sidon	Hidrociclones + Flotadores + resfriador
Bacia de Santos - Piloto de Producao de Lula - FPSO Cidade Angra dos Reis	Resfriador + Hidrociclones
Bacia de Santos - Polo_Pre-Sal-Etapa-4	Separador gravitacional + hidrociclone + flotador
Bacia de Santos - SD Atlanta	Hidrociclones + flotadores
Bacia de Santos - Sistema de Producao de Gas e Condensado no Campo de Mexilhao	Hidrociclones + vaso separador atmosférico + filtro de carvão ativado + evaporador atmosférico
Bacia de Santos - FPSO Cidade de Santos	Resfriador + Hidrociclones
Bacia de Santos - TLD e SPAs de Libra	Hidrociclones + flotadores
Bacia de Sergipe e Alagoas - Teste de Longa Duracao Farfan	Hidrociclones + resfriadores + flotador
Bacia do Espírito Santo - Ampliacao do Sistema de Producao do Campo de Golfinho	Hidrociclones + Flotadores + resfriador
Bacia do Espírito Santo - Campo de Camarupim	Separador gravitacional + resfriador + hidrociclone
Bacia do Espírito Santo - Cangoa e Peroa	Hidrociclone + flotador

Fonte: IBAMA (2022a)

A Figura 12 apresenta o esquema de tratamento de água produzida usado na Petrobras, ele é usado como referência em projetos mais recentes da Petrobras voltados para o descarte do efluente. Em concordância com o levantado anteriormente, o esquema se resume no uso de hidrociclone e flotador, fazendo uso de uma análise do teor de óleos e graxas a fim de verificar se o parâmetro objetivo está dentro do alvo. Caso negativo, essa água é recirculada no sistema, indo para o tanque *offspec*, ou seja, o reservatório para o efluente fora da especificação, com a finalidade de readequá-la para fins de descarte.

Figura 12 - Esquema de tratamento de água produzida para descarte em projetos da Petrobras¹⁶



URV = Unidade de recuperação de vapor; LV = Válvula de controle de nível; AIT = Analisador de Teor de Óleos e Graxas (TOG) em linha; LIC = Controlador indicador de nível

Considerando, por exemplo, naquela que é a maior plataforma submersível *offshore* brasileira, a P-55 localizada no Campo do Roncador, na Bacia de Campos, a capacidade de tratamento é de 32000 m³/d de água produzida¹⁷. Ela é constituída por um conjunto de hidrociclones e flotores, além de filtros. Isso resultaria, com base na Equação 1, numa demanda de espaço para essas unidades de tratamento equivalente a aproximadamente 5 m² para um hidrociclone individual. Pensando no arranjo padrão ilustrado na Figura 12, esse espaço requerido pode ir a 1,23 m². Enquanto para um flotor, supondo um de unidade compacta, resultaria numa área de 19,75 m², que pode ser reduzida se for pensado numa bateria em paralelo. Ou seja, esses tratamentos convencionais acoplados acabariam resultando em uma área individual total estimada de 24,75 m², desconsiderando os equipamentos acessórios para a devida operação deles.

Entretanto, como apontado em levantamento realizado por Da Silva (2018), apesar de atuarem positivamente em termos de adequação à norma CONAMA 393/2007 para descarte, os tratamentos por hidrociclone e flotação não apresentam atuação efetiva em diminuição da ecotoxicidade do efluente. Tal ação, parece ter evoluído, com base nos dados de Da Silva (2018), a partir de tratamentos complementares, como por exemplo, uso de tanque para

¹⁶ Dado obtido via Lei de Acesso à Informação, protocolo nº 48023.002426/2022-80, junto ao Portal da Transparência da Petróleo Brasileiro S.A., por intermédio da Gerência Executiva de Segurança, Meio Ambiente e Saúde na Plataforma Integrada de Ouvidoria e Acesso à Informação.

¹⁷ Fonte: <http://glo.bo/1eqhxak>

aprimorar a separação gravitacional óleo-água e favorecer remoção de sólidos com maior sedimentação, ou então, pelo uso de filtros.

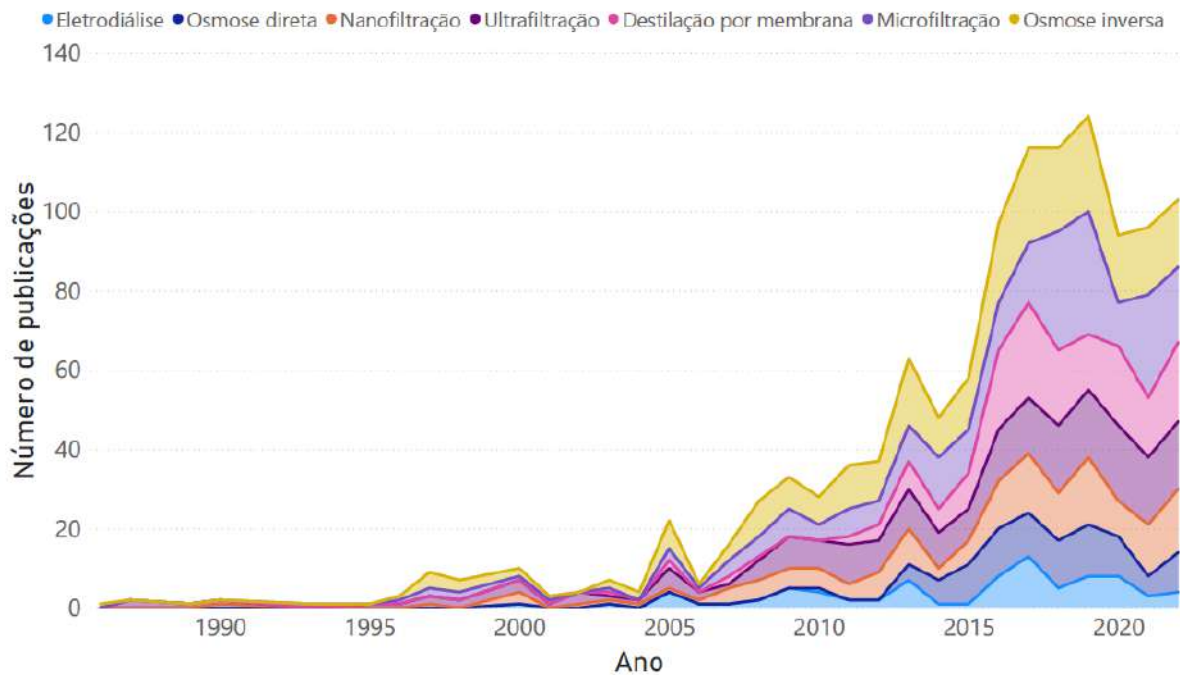
Esse ponto é o fundamental acerca do tratamento da água produzida: como complementar os tratamentos convencionais? Eles atendem em termos de regulação, mas não são completos, principalmente pensando em ecotoxicidade. Propor uma alternativa que os atendam nesse quesito é indispensável quando o objetivo é minimizar os impactos ambientais.

5.3.1. Processos por membranas

Os processos por membrana acabaram ganhando destaque no século XXI, apresentando-se como uma tecnologia de destaque. Ela agrega vantagens em termos de obtenção de um permeado de alta qualidade, uma menor pegada de carbono, facilidade de operação, baixa geração de lodos e químicos, assim como de energia e espaço demandado, o que favorece a um custo de operação moderado (SONUNE & GHATE, 2004; FAKHRU'IRAZI et al., 2009). Esse destaque é possível inferir também com os levantamentos por palavras-chaves ilustrados nas Figuras 8 e 9.

As tecnologias de tratamento por membranas são classificadas de acordo com a força motriz de seu funcionamento, podendo ser à base de gradiente de pressão, equilíbrio, eletricidade e temperatura (EZUGBE e RATHILAL, 2020; JHAVERI e MURTHY, 2016). Na Figura 13, que retrata o histórico de produções acadêmicas vinculadas aos principais processos de tratamento por membranas associados à água produzida de petróleo, é possível observar que o principal foco sobre essa categoria de tratamento recai sobre os processos de osmose inversa, microfiltração, destilação por membrana e ultrafiltração. Com exceção da destilação por membrana, esses processos são impulsionados por pressão e classificados dentro dessa classe com base na diferenciação do tamanho dos poros em suas membranas (OLAJIRE, 2020).

Figura 13 - Publicações sobre processos por membranas indexados pela Scopus de 1986-2022



Fazendo uso novamente da Equação 1, a estimativa de área para uma membrana de fluxo cruzado resultaria numa área de 4,27 m² para uma membrana individual, usando como referência o fluxo médio da plataforma P-55. O custo estimado de manutenção e operação para uma membrana de ultrafiltração ou microfiltração para uma vazão do tipo da P-55, poderia ser levantado em U\$ 3,038,998.27 anualmente.

Em função da elevada e complexa composição de matéria orgânica e inorgânica que a água produzida pode conter, como é possível observar no Apêndice B ainda que de forma limitada, os processos por membrana ficam altamente suscetíveis aos efeitos de *fouling* (MUNIRASU et al., 2016). Com um objetivo maior para o descarte da água produzida, não restrito somente à adequação do TOG, almejando também uma minimização do impacto ecotoxicológico e respondendo a padrões de descargas mais rigorosos; a tendência ao uso das membranas crescente se justifica. Todavia, acompanhado disso, processos de pré-tratamento vão ganhar latência em função do alto risco de *fouling* das membranas visando contornar essa desvantagem desses processos por membrana (STOQUART et al., 2012).

5.3.1.1. Pré-tratamento para membranas

5.3.1.1.1. Adsorção

O efeito do *fouling* na ultrafiltração sem a presença da adsorção foi observado a partir do crescimento acelerado da pressão transmembrana no trabalho de Shang et al (2019). Ao fazer uso do CAP (Carvão Ativado em Pó) no processo de adsorção, eles notaram a necessidade de cuidado com a dose do adsorvente, tendo em vista que as partículas e géis poderiam ser acumulados na superfície da membrana, ocasionando também *fouling*. Esse processo teve desempenho melhores sobre a turbidez do efluente, assim como os parâmetros vinculados à matéria orgânica da água produzida oriunda de reserva de folhelho, como por exemplo, UV₂₅₄ (absorbância ultravioleta em 254 nm), SUVA (Indicador de matéria orgânica aromática dissolvida) e Carbono Orgânico Dissolvido (COD). Entretanto, avaliando individualmente o desempenho da adsorção prévio ao processo, ele ainda não foi capaz de reduzir a rapidez com a qual a pressão transmembrana crescia. Isso só foi melhorado com o uso prévio de processos como filtração ou coagulação.

Esse resultado é concordante com o resultado encontrado no trabalho de Kwon et al (2011). Eles propuseram o uso de adsorvente de zeólita modificada com surfactante para o tratamento de água produzida oriunda de poços produtoras de gás. A performance dessa técnica foi maior para a matéria orgânica presente no efluente, mas demonstrou limitações seja pela saturação do adsorvente que só permitiu a redução de 17% do COT (Carbono Orgânico Total) do efluente, ou então, pela não remoção de BTEX pela baixa penetração desses componentes pelos interstícios do adsorvente. Além disso, e provavelmente vinculado ao desempenho anterior levantado, essa técnica não foi capaz de reduzir o *fouling* sobre o tratamento por membrana MBR usado posterior à adsorção.

Melhor desempenho sobre a matéria orgânica da água produzida de reserva de folhelho também foi observada no trabalho de Liang et al (2022). Eles obtiveram uma remoção de 34,7-42,4% de COD, enquanto turbidez ficou na faixa de 98,1-98,9%. Novamente, é possível observar uma atuação limitada sobre a matéria orgânica, que é concordante com os trabalhos de Kwon et al (2011) e Shang et al (2019), sinalizando uma limitação ao adsorvente e a necessidade de acoplamento a outro processo para ampliar a performance sobre esses compostos chaves para o *fouling* sobre a membrana. Entretanto, ainda foi observado sobre a

ultrafiltração posterior uma redução do índice de *fouling*, indicando que o pré-tratamento alcançou uma remoção suficiente dos agentes de *fouling*.

Acerca do custo estimado com operação e manutenção para o processo de adsorção, ele fica anual em U\$ 2,251,806.48 se projetado com base na vazão estimada da plataforma P-55.

5.3.1.1.2. Coagulação

No mesmo trabalho Shang et al (2019), também foi avaliado o desempenho do processo de coagulação. Ele desempenhou muito bem tanto individualmente quanto acoplada à adsorção, observando o Pressão Transmembrana (PTM) e Índice Total de *Fouling* (ITF) reduzidos. A atuação desse processo sobre a matéria orgânica foi bem pequena, destacando-se um maior desempenho para atuação sobre a turbidez, UV₂₅₄, SUVA e DOC. Todos os sistemas analisados nesse trabalho demonstraram bom desempenho em diminuição do *fouling* somente quando acoplados à coagulação, sinalizando a capacidade desse processo nos agentes do *fouling*.

A redução de turbidez, assim como de compostos orgânicos, também foi observada no trabalho de Lee et al (2019) avaliando água produzida oriunda de reserva de folhelho e usando a coagulação como pré-tratamento à ultrafiltração. Óleos e graxas foi um parâmetro sobre o qual o processo de coagulação atuou parcialmente, enquanto sólidos suspensos apresentou um desempenho excelente. Tal atuação não se repetiu para os sólidos suspensos do efluente. Outra desvantagem levantada está acerca da necessidade de controle do resíduo gerado pelo coagulante usado, na ocasião, à base de alumínio, pois pode ser gerada uma sorção sobre a membrana que pode colaborar com o *fouling*. Isso sinaliza a importância da dosagem ótima do coagulante no processo, a fim de minimizar esse potencial impacto atrelado a esse pré-tratamento.

O resultado concordante do trabalho de Chang et al (2019) com os de Shang et al (2019) e Lee et al (2019), acerca de remoção de turbidez e compostos orgânicos ratifica a vantagem que esse processo confere sobre esses parâmetros. Além disso, Chang et al (2019) sinalizaram uma eficiente redução do *fouling* observado sobre a ultrafiltração, com patamar superior a 60% do *fouling* observado sem esse pré-tratamento. Novamente nesse trabalho foi reforçado a escolha da dosagem ótima do coagulante para devido funcionamento desse pré-tratamento.

Acerca do custo estimado com o processo de coagulação, ele poderia ser estimado em U\$ 802,315.07 anual se projetado com base na vazão estimada da plataforma P-55.

5.3.1.1.3. Ozonização

O *fouling* se mostrou presente no afluente da ultrafiltração avaliado por Aryanti et al. (2019) por meio da queda significativa de fluxo de permeado mesmo com o uso da ozonização como pré ou pós tratamento. A ozonização é capaz de oxidar grande parte dos compostos orgânicos presentes na água produzida em produtos intermediários menores, os quais se decompõem em H₂O e CO₂, mas também pode gerar compostos novos, como por exemplo, ácidos, aminas e aldeídos, que podem influenciar no aumento da taxa de *fouling* na membrana (ZHA et al., 2016; ARYANTI et al., 2019). Sendo assim, apesar do tratamento com o ozônio ter mostrado remoção eficaz de DQO (Demanda Química de Oxigênio), óleo e graxa, tolueno, xileno e ter resultado num alcance de maior fluxo normalizado na membrana; o tratamento por ozonização ainda oferece desafios com a formação de subprodutos.

O que vai de acordo com o observado por Aryanti et al. (2019) é a atuação ineficaz do O₃ para remoção de matéria orgânica, apresentando, inclusive, o aumento desse parâmetro para água produzida oriunda de reservas de folhelho no estudo de Tang et al. (2020). Avaliando o desempenho do processo de ozonização como pré-tratamento aos processos por membrana de ultrafiltração e osmose inversa, a ozonização teve um efeito irrisório sobre a turbidez e uma capacidade máxima de remoção de 31% de DQO mesmo numa elevada dose de ozônio aplicada. A formação de BrO₃⁻ seguiu um perfil oposto ao de eliminação de Br⁻, assim como de degradação de DQO e COD, levantando a possibilidade do ozônio estar reagindo com Cl⁻ e Br⁻, que se encontravam em composição elevada no efluente. Apesar da performance do processo de ozonização abaixo do esperado, ele permitiu uma redução razoável do *fouling* por meio de uma pequena redução de DQO e COD, sinalizando a atuação do ozônio sobre as macromoléculas orgânicas, diminuindo minimamente a recalcitrância do efluente e colaborando para um índice de *fouling* e pressão transmembrana menor.

A formação de coprodutos decorrentes da oxidação realizada pelo O₃ também foi levantada no trabalho de Kiss et al. (2016). A avaliando o desempenho da ozonização como pré-tratamento à microfiltração, observou-se a participação desse pré-tratamento na alteração do pH e condutividade do efluente. O trabalho deles usou emulsões de água e óleo, favorecendo menor teor de sais, o que ajuda na modificação desses parâmetros. Entretanto, esse fenômeno sobre esses parâmetros seria dificilmente observado numa água produzida real em função desse efluente, em geral, apresentar elevado teor salino e, conseqüentemente, relativa alta

condutividade e um efeito tampão impedindo as alterações causadas pela ozonização nesse estudo (KISS et al., 2016).

Nesse estudo de Kiss et al (2016), o O₃ desempenhou bem sobre o parâmetro DQO, concordando com o achado de Aryanti et al. (2019). Isso leva fortalecer a ideia de que o mesmo resultado não foi observado em Tang et al. (2020) em função das reações paralelas (principalmente com Br⁻ em elevada concentração). Acerca da performance da ozonização sobre a microfiltração, o pré-tratamento reduziu a resistência de camada de polarização, que seria possível em função da estabilização das gotículas de óleo, alcançada por meio dos subprodutos da ozonização.

O custo estimado de operação e manutenção para o processo de ozonização poderia ser estimado em U\$ 987,277.14 anual para a vazão estimada da plataforma P-55.

5.3.1.1.4. FAD (Flotação por Ar Dissolvido)

A principal finalidade para o uso desse pré-tratamento é colaborar na remoção de óleos e graxas (LEE et al., 2019). Lee et al. (2019) levantaram a possibilidade do uso de FAD como pré-tratamento para a operação da ultrafiltração. O FAD é usado principalmente para remover sólidos suspensos e coloidais, bem como partículas finas, diminuindo sua densidade aparente (WANG et al., 2012). O tempo requerido no estudo de Lee et al. (2019) para remoção de óleos e graxas da água produzida foi de 60 min, sendo superior ao normalmente gasto pelo FAD. O que pode ser inferido disso, foi a remoção ter sido efetuada tanto da flutuação das bolhas quanto também do estouro (LEE et al., 2019). Além do contaminante alvo no efluente, o FAD desempenhou bem na remoção de Sólidos Suspensos Totais (SST), turbidez e compostos orgânicos, assim como foi importante para alívio da carga de entrada no processo de ultrafiltração.

Com igual finalidade de remoção de partículas pequenas de óleo, o trabalho de Çakmakce et al. (2008) estudou o emprego de FAD prévio a uma microfiltração seguida de osmose inversa. O sistema resultou no fluxo de permeado intermediário entre os demais pré-tratamentos avaliados, apresentando uma redução ao decorrer do processo de filtração. Entretanto, o desempenho foi ainda melhor quando acoplado o processo de FAD com o de coagulação, em que o fluxo de permeado foi entre os mais elevados. Isoladamente, o pré-tratamento com FAD só conseguiu desempenhar uma redução de 9% no parâmetro DQO e, diferentemente do obtido por Lee et (2019), o desempenho sobre componentes inorgânicos e

salinidade não foi significativo. O que pode ser justificado para isso é que no trabalho de Lee et al (2019), fazendo uso da ultrafiltração com poros menores que a microfiltração, inevitavelmente gerará uma retenção superior. Também foi apontado como principal causador do *fouling* em Lee et al (2019), óleos e graxas, componentes que FAD colabora significativamente, favorecendo atuação da ultrafiltração.

Pelo alinhamento dos modelos econômicos entre Guo, Englehardt e Wu (2014) e Lee et al (2019), a expectativa de custo para operação e manutenção do FAD deve ser superior somente ao da coagulação e ozonização. Ele apresenta como principal desvantagem uma demanda elevada em termos de eletricidade, em função do uso de bomba de alta pressão e também de compressor de ar (LEE et al., 2019). Os custos de eletricidade constituem cerca de 60% do total, e o custo de mão de obra para manutenção, cerca de 40% (SHARMA et al., 2013). Uma alternativa levantada estaria em acoplar o processo FAD ao de coagulação, o que ajudaria reduzir o custo com mão de obra referente à disposição de lodo, podendo reduzir em até 24% o custo por meio desses processos combinados (EL-GOHARY et al., 2010). Além disso, esse acoplamento se mostra favorável para a mobilidade e redução em 30% da área necessária para a unidade de tratamento (EDZWALD, 2010; WANG et al., 2005).

5.3.1.1.5. Biorreator com membrana (MBR)

Ao avaliar o uso do tratamento biológico MBR para água produzida oriunda de um poço de óleo e gás convencional, Ozgun (2013) sinalizou uma capacidade de remoção de HTP (Hidrocarbonetos Totais do Petróleo) e óleos e graxas equiparável ao dos processos por microfiltração e ultrafiltração. Da mesma forma foi a condutividade, que pode ser abordada indiretamente vinculada à salinidade do efluente por conta dos sais dissolvidos nele afetarem no parâmetro. Entretanto, o destaque na análise foi quanto à capacidade de remoção do DQO que foi muito superior ao das demais membranas.

O uso do MBR como alternativa de pré-tratamento está especialmente voltado para remoção de óleo e graxa emulsificado, amônia, orgânicos solúveis e sólidos suspensos e sedimentáveis (PATRICK et al, 2004). O processo biológico vinculado ao MBR também é acompanhado por membrana, o que sujeita o processo ao *fouling* característicos de processos por membranas convencionais, sendo esse, o principal limitante desse pré-tratamento (KWON et al., 2008). Isso justifica o uso de processos de adsorção, filtração, entre outros pré-

tratamentos ao MBR como alternativa de redução da carga injetada nesse biorreator e inibição do efeito de *fouling*.

Em concordância com essa observação, Kwon et al (2011) usaram zeólita modificada por surfactante leitos adsorventes e biorreator com membrana (MBR) em combinação para reduzir o teor de carbono orgânico da água produzida antes de uma unidade de osmose inversa. Eficiências de remoção de 100% de acetato e 92% de COT foram alcançadas com o sistema. No trabalho de Ozgun (2013) não foi levantado o efeito de *fouling*, mas vinculado a isso, foi usado um fluxo de alimentação mais que 5 vezes menor que o usado por Kwon et (2011) para a unidade de MBR, que acabou observando o efeito de *fouling*. Entretanto, cabe observar que Kwon et al (2011) conseguiu reverter o fluxo, observado pelo aumento de pressão transmembrana, mediante ajuste operacional do pH do meio, sinalizando que o efeito de *fouling* na ocasião não seria irreversível.

A estimativa de custo para o MBR em termos de operação e manutenção ficaria em US\$ 2,056,883.39 anual se projetado para a vazão estimada para a plataforma P-55.

5.3.1.1.6. Eletrocoagulação

No trabalho realizado por Jebur et al. (2021) para avaliar a eletrocoagulação como pré-tratamento para microfiltração e destilação por membrana em sequência, o resultado foi um desempenho mais significativo na remoção de COT, alcançando cerca de 50% de remoção. O principal resultado sobre esse parâmetro foi flocular efetivamente compostos orgânicos e material particulado solúveis que pudessem adentrar os poros da membrana, causando um *fouling* irreversível. Ainda assim, é possível observar a existência de um *fouling* irreversível na microfiltração a partir do fluxo de permeado apresentado pelo tratamento, que inicia em 28 L m² h⁻¹ e diminui após cerca de 5h30 para 10 L m² h⁻¹.

O resultado na remoção de metais pesados foi superior no trabalho realizado por Dehghani et al (2021). O uso da eletrocoagulação prévio à microfiltração colaborou com a atuação da membrana na remoção de mais de 90% em DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), DQO, SDT (Sólidos Dissolvidos Totais), SST e óleos e graxas; sinalizando um efeito inibido de fouling na condição de pressão ideal. A remoção comparativa acerca de densidade da corrente e eletrodo aplicada sinalizou o alumínio promovendo maior eficiência em remoção não só de metais pesados e SDT, assim como DBO e DQO. A diferença para o resultado obtido por Jebur et al (2021) pode se justificar, inclusive, por essas variáveis, tendo

em vista o uso no trabalho de Dehghani et al (2021) de uma corrente três vezes maior que no de Jebur et al (2021).

Essas variáveis também foram apontadas como importantes na operação da eletrocoagulação de AP oriunda de campos de metano em leito de carbono feita por Millar et al. (2014), assim como o pH no meio. Entretanto, Millar et al. (2014) sinalizaram para dificuldades geradas ao longo do processo, como por exemplo, possibilidade de largas variações de pH ao decorrer do processo (influenciado pelo pH inicial do afluente), assim como reações localizadas que podem ser observadas nos eletrodos (MILLAR et al., 2014; ZHAO et al., 2014). A densidade de corrente e o tempo de contato teve um perfil diretamente proporcional à capacidade de remoção de contaminantes pela eletrocoagulação (MILLAR et al., 2014; ZHAO et al., 2014).

O processo de eletrocoagulação apresenta alguns gargalos, por exemplo, um consumo maior de eletricidade e também conter metais em seus eletrodos que vão estar sujeitos à corrosão e, conseqüentemente, a uma manutenção periódica. Assumindo uma configuração que oferecesse mesma demanda energética que a ozonização, o custo com manutenção e operação ficaria superior ao da ozonização em função dos custos com eletrodos (DAS, 2021). Também apresenta vantagens, por exemplo, com a dispensa de um gerenciamento de lodo robusto comparado a um processo de coagulação química (WEBB, 2019).

Na Tabela 12 é apresentado as vantagens e desvantagens levantadas para os pré-tratamentos discutidos anteriormente.

Tabela 12 - Vantagens e desvantagens de pré-tratamentos para processos por membranas

Pré-tratamentos	Vantagens	Desvantagens
Coagulação química	Técnica relativamente simples e de baixo custo; Boa performance em geral para partículas coloidais ou em suspensão, assim como eficiente na remoção de matéria orgânica; Boa performance sobre HTP e turbidez, moderada sobre DQO	Coagulante à base de ferro e alumínio podem gerar hidratos ou aumento desses metais no meio, prejudicando atuação das membranas; baixa atuação individual sobre matéria inorgânica; geração considerável de lodo que deve ser disposta/tratada; não muito eficiente para remoção de constituintes dissolvidos
	Fonte: (HSIEH et al., 2021); (WEBB, 2019); (FAKHRU'L-RAZI et al, 2009); (CHANG et al., 2019)	
Adsorção	Custo moderado; Boa performance na remoção de turbidez, orgânicos dissolvidos e redução da concentração de íons; leitos	Partículas ou géis podem se acumular na membrana; uso acoplado a outro tratamento; maiores tempos de retenção;

	compactos; Boa velocidade e estabilidade mecânica	redução de eficiência em cargas elevadas
	Fonte: (SHANG et al., 2019); (JORGENSEN, 1989); (COUPER et al., 2010); (ARTHUR et al., 2005); (FAKHRU'L-RAZI et al., 2009)	
Ozonização	Fácil operação; eficiente para tratamento primário de constituintes solúveis; aumento da biodegradabilidade da matéria orgânica pela biomineralização de pequenas moléculas orgânicas no efluente com atuação alvo no parâmetro DQO;	Requer um espaço reservado para fornecimento do oxidante; geração de subproduto (CO ₂) ou produtos novos da oxidação que podem favorecer <i>fouling</i> ; separação de precipitado; consumo energético e um custo operacional relativamente alto; longo tempo de irradiação (~60min)
	Fonte: (ARYANTI et al., 2019); (ARTHUR et al., 2005); (FAKHRU'L-RAZI et al., 2009); (LI et al., 2021); (SHOKROLLAZADEH, 2012)	
Flotação	Boa performance sobre óleos e graxas e turbidez, na remoção de pequenas partículas de óleo; Boa performance para remoção de sólidos suspensos, coloidais e partículas finas; eficiente na redução da carga de matéria orgânica prévio aos tratamentos por membrana;	Demanda elevada por eletricidade; custo elevado para tratar lodo gerado; necessidade de acoplamento a outro tratamento; limitações para a remoção de compostos orgânicos de baixo peso molecular
	Fonte: (LEE et al., 2019); (WANG et al., 2012); (EDZWALD, 2010); (WANG et al., 2005); (KIM et al., 2019)	
MBR	Boa performance sobre de óleos e graxas e DQO; boa performance na remoção de compostos tóxicos aromáticos (ex., BTEX), amônia, sólidos suspensos e sedimentáveis; alia processo biológico com o processo de membrana na própria unidade	Requer acoplamento a outros tratamentos, principalmente, pré-tratamentos (microrganismos não sobrevivem a uma carga elevada); sujeito aos efeitos de <i>fouling</i> ; requer tratamento do lodo gerado (ainda que em quantidade relativamente menor)
	Fonte: (ADHAM et al., 2018); (KIM et al., 2019); (PATRICK et al., 2004); (KWON et al., 2008)	
Eletrocoagulação	Boa performance em geral sobre remoção de matéria orgânica; menores tempos de retenção, mobilidade da unidade de tratamento e menor geração de lodo que a coagulação química; útil para remoção de sílica no efluente (prejudicial na atuação da membrana); capacidade de tratar partículas coloidais mais finas por inativação de carga	Demanda maior custo com eletricidade e manutenção que a coagulação química;
	Fonte: (WEBB, 2019); (JEBUR et al., 2021); (ZHAO et al., 2014); (SARDARI et al., 2019); (MILLAR, 2014)	

6. Conclusões

A análise da água produzida com relação à ecotoxicidade aguda para a bactéria *Vibrio fischeri* resalta a importância que compostos como fenóis, BTEX e hidrocarbonetos poliaromáticos apresentam para a resposta tóxica observada sobre esse organismo-teste. Pela perspectiva da ecotoxicidade aguda, os compostos desses grupos químicos de baixa massa molar estão diretamente relacionados com a resposta tóxica observada na água produzida.

Com a análise da literatura para ecotoxicidade crônica, é possível ver concordância com o apontado em geral para ecotoxicidade aguda com a bactéria *Vibrio fischeri* acerca do impacto ecotoxicológico que os compostos orgânicos apresentam sobre a água produzida. Além disso, o uso da *Vibrio fischeri* para testagens e conclusões obtidas delas pode ser usado para prever possíveis efeitos tóxicos a outros organismos-teste de mais difícil testagem, assim como servir como fonte de correlação com os efeitos a outros organismos.

Os compostos aromáticos e fenólicos demonstram ser indispensáveis no entendimento tanto dos efeitos agudos quanto subletais. Todavia, a análise da literatura sinalizou esses compostos determinantes por concentração em ensaios agudos, refletindo no nível de exposição deles ao organismo; enquanto para os ensaios crônicos vinculado a capacidade de permanência desses compostos no meio.

No resultado do PCA foi possível observar que os componentes principais que apresentaram individualmente ou em combinado vínculo com os parâmetros de ecotoxicidade, não abrangeram uma gama superior que 30% da variabilidade dos dados. Apesar desses resultados nos indicarem algumas importantes hipóteses vinculadas à ecotoxicidade, eles também nos retornam que elas não são de todo esclarecedoras, ou seja, ainda carecem de dados que possam explicar os parâmetros de ecotoxicidade de maneira ainda mais significativa.

Ainda assim, acerca do resultado que o PCA ofereceu, foi possível observar vínculos significativos da ecotoxicidade com os parâmetros vinculados à matéria orgânica. Entretanto, os dados no PCA destacaram os efeitos tóxicos do BTEX e HPA, não abordando tanto os fenóis quanto o levantado pelas revisões de literatura. Além disso, o PCA ofereceu um dado relevante não muito abordado nos estudos na revisão de literatura, que seria uma significativa descrição do ferro, demonstrando que os metais também podem ocasionalmente apresentarem efeitos tóxicos aos organismos teste.

Na análise da literatura para os processos por tratamentos os processos por membranas são tecnologias que se mostram promissoras e tendência como alternativa no tratamento de água produzida, visando à remoção de ecotoxicidade. Isso está vinculado ao espaço menor demandado, o que ganha relevância num ambiente *offshore*, assim como no bom desempenho delas com poluentes tóxicos que foram levantados na revisão quanto ecotoxicidade. Todavia, as membranas são muito suscetíveis ao *fouling*, que tem como um principal agente, os compostos orgânicos, também expoente em termos de ecotoxicidade. Sendo assim, o emprego de pré-tratamentos é indispensável para incorporar o processo por membrana visando eliminação de ecotoxicidade.

O pré-tratamento que se mostrou bastante promissor é o de eletrocoagulação, que aprimora a atuação da coagulação química, minimizando geração de lodo, atuando mais efetivamente sobre matéria inorgânica e mantendo condições favoráveis à operação das membranas. Entretanto, ele requer maior uso de energia e de manutenção e, ainda que menos quando comparado à coagulação, demanda custos com o tratamento de lodo gerado do processo. Com isso, é importante a avaliação do custo-benefício do uso dele frente à coagulação química.

Além disso, esses pré-tratamentos e até mesmo o processo por membrana, para que se mostrem viáveis, necessitam se fazer de melhor custo-benefício comparado aos tratamentos convencionais. Nesse sentido, o tratamento por membrana imprime uma séria dificuldade que é a de demandar indispensavelmente um pré-tratamento. Além do processo de eletrocoagulação, uma possibilidade a ser considerada deveria ser a de flotação. Como já é empregada no processo convencional em plataformas, talvez o efluente possa ser destinado, após a passagem por essa operação unitária, para o processo por membranas, a fim de minimizar totalmente o impacto tóxico de descarte.

Com base nesses dados levantados, empreendimentos futuros relevantes nessa linha de pesquisa podem ser: avaliação experimental das hipóteses levantadas por PCA, principalmente os casos vinculados ao ferro, que trazem um dado diferente do observado na literatura, avaliando a possibilidade de um desvio estatístico; avaliação experimental da resposta biológica da *Vibrio fischeri* e de organismos-teste usados em bioensaio crônico para água produzida real ou sintética; avaliação de custo-benefício comparativo entre o processo por flotação e o de eletrocoagulação.

7. Bibliografia

- ABBAS, M. et al. *Vibrio fischeri* bioluminescence inhibition assay for ecotoxicity assessment: A review. **Science of The Total Environment**, v. 626, p. 1295–1309, jun. 2018.
- ADAMS, W.; ROWLAND, C. Aquatic Toxicology Test Methods. In: HOFFMAN, D. et al. (Eds.). **Handbook of Ecotoxicology, Second Edition**. [s.l.] CRC Press, 2002.
- ADHAM, S. et al. Membrane applications and opportunities for water management in the oil & gas industry. **Desalination**, v. 440, p. 2–17, ago. 2018.
- AIDAR, E. et al. Evaluation of produced water toxicity from an oil maritime terminal through *Skeletonema costatum* toxicity tests. **Revista Brasileira de Oceanografia**, v. 47, p. 137–144, 1999.
- AJUZIEOGU, C. A.; ODOKUMA, L. O. Comparison of the Sensitivity of *Crassostrea gigas* and *Vibrio fischeri* (Microtox) for Toxicity Assessment of Produced Water. **Journal of Advances in Biology & Biotechnology**, p. 1–10, 25 abr. 2018.
- AL-GHOUTI, M. A. et al. Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 28, p. 222–239, abr. 2019.
- ALLEY, B. et al. Chemical and physical characterization of produced waters from conventional and unconventional fossil fuel resources. **Chemosphere**, v. 85, n. 1, p. 74–82, set. 2011.
- ALZHRANI, S.; MOHAMMAD, A. W. Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 4, p. 107–133, dez. 2014.
- ANG, W. L. et al. A review on the applicability of integrated/hybrid membrane processes in water treatment and desalination plants. **Desalination**, v. 363, p. 2–18, maio 2015.
- ANP – Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis. **Painel Dinâmico de Produção de Petróleo e Gás Natural**. 2022a. Disponível em: <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiNzVmNzI1MzQtNTY1NC00ZGVhLTk5N2ItNzBkMDNhY2IxZTIxIiwidCI6IjQ0OTlmNGZmLTI0YTYtNGI0Mi1iN2VmLTEyNGFmY2FkYzIxMyJ9>. Acesso em: 01/09/2022.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **BMP x PAP - Movimentação por Campo**. 6 out. 2022b.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **BMP x PAP - Produção de Petróleo, Gás Natural e Água por Campo**. 6 out. 2022c.

ARCTIC MONITORING AND ASSESSMENT PROGRAMME (AMAP). **AMAP Assessment 2007: Oil and gas activities in the Arctic – effects and potential effects. 1**. Oslo: AMAP Arctic Monitoring and Assessment Programme, 2010.

ARTHUR, J. D.; LANGUS, B. G.; PATEL, C., 2005. Technical Summary of Oil and Gas Produced Water Treatment Technologies. **All Consulting LLC**, Tulsa, OK, 53 pp.

ARUKWE, A. Differential biomarker gene and protein expressions in nonylphenol and estradiol-17 β treated juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology**, v. 129, n. 1, p. 1–10, maio 2001.

ARUKWE, A. Effects of xenoestrogen treatment on zona radiata protein and vitellogenin expression in Atlantic salmon (*Salmo salar*). **Aquatic Toxicology**, v. 49, n. 3, p. 159–170, jun. 2000.

ARYANTI, N. et al. Performance of Ultrafiltration–Ozone Combined System for Produced Water Treatment. **Periodica Polytechnica Chemical Engineering**, 3 abr. 2019.

AZETSU-SCOTT, K. et al. Precipitation of heavy metals in produced water: Influence on contaminant transport and toxicity. **Marine Environmental Research**, v. 63, n. 2, p. 146–167, mar. 2007.

BACKHAUS, T. et al. Toxicity testing with *Vibrio Fischeri*: A comparison between the long term (24 h) and the short term (30 min) bioassay. **Chemosphere**, v. 35, n. 12, p. 2925–2938, dez. 1997.

BARBOT, E. et al. Spatial and Temporal Correlation of Water Quality Parameters of Produced Waters from Devonian-Age Shale following Hydraulic Fracturing. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 6, p. 2562–2569, 19 mar. 2013.

BARROS, D.; GUIMARÃES, I. Águas residuais da indústria petrolífera: uma introdução. In: I CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E

BIOCOMBUSTÍVEIS / III WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO, 1., 2015, Campina Grande-Pb. **Anais**. Campina Grande-Pb: Realize, 2015. P. 1-8.

BECHMANN, R. K. et al. Chronic exposure of adults and embryos of *Pandalus borealis* to oil causes PAH accumulation, initiation of biomarker responses and an increase in larval mortality. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, n. 11, p. 2087–2098, nov. 2010.

BENTO, M. I. F. C.; CAMPOS, J. C. Evaluation of the acute effects of chemical additives on the toxicity of a synthetic oilfield produced water. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 56, n. 1, p. 89–96, 2 jan. 2021.

BEYER, J. et al. Environmental effects of offshore produced water discharges: A review focused on the Norwegian continental shelf. **Marine Environmental Research**, v. 162, p. 105155, dez. 2020.

BHADJA, P.; KUNDU, R. Status of the seawater quality at few industrially important coasts of Gujarat (India) off Arabian Sea. **Indian Journal of Geo-Marine Sciences**, v. 41, n. 1, p. 90–97, 2012.

BOESE, B. L. et al. Photoinduced Toxicity of PAHs and Alkylated PAHs to a Marine Infaunal Amphipod (*Rhepoxynius abronius*). **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 34, n. 3, p. 235–240, 1 abr. 1998.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 357**, 2011. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 17 de março de 2005.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 393**, 2007. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 9 de agosto de 2007.

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

BRENDEHAUG, J. et al. Toxicity Testing and Chemical Characterization of Produced Water — A Preliminary Study. In: RAY, J. P.; ENGELHARDT, F. R. (Eds.). **Produced Water:**

Technological/Environmental Issues and Solutions. Environmental Science Research. Boston, MA: Springer US, 1992. p. 245–256.

BRETAS, E. Avaliação toxicológica da água produzida de uma plataforma offshore de gás natural. **Revista Ceciliana**, v. 3, n. 1, p. 50-53, 2011.

ÇAKMAKÇE, M.; KAYAALP, N.; KOYUNCU, I. Desalination of produced water from oil production fields by membrane processes. **Desalination**, v. 222, n. 1–3, p. 176–186, mar. 2008.

CAMUS, L. et al. Comparison of produced water toxicity to Arctic and temperate species. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 113, p. 248–258, mar. 2015.

CAQUET, T. et al. Fate and biological effects of lindane and deltamethrin in freshwater mesocosms. **Aquatic Toxicology**, v. 23, n. 3–4, p. 261–277, set. 1992.

CARLS, M. G. et al. Fish embryos are damaged by dissolved PAHs, not oil particles. **Aquatic Toxicology**, v. 88, n. 2, p. 121–127, jun. 2008.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Apêndice D – Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade. In: CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2015**. São Paulo: CETESB, 2016 (Série Relatórios). Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2013/11/Ap%C3%Aandice-D-Significado-Ambiental-e-Sanit%C3%A1rio-das-Vari%C3%A1veis-de-Qualidade-1.pdf>. Acesso em: 17 Out. 2022.

CHANG, H. et al. An integrated coagulation-ultrafiltration-nanofiltration process for internal reuse of shale gas flowback and produced water. **Separation and Purification Technology**, v. 211, p. 310–321, mar. 2019.

CHAPMAN, P. M. Integrating toxicology and ecology: putting the “eco” into ecotoxicology. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, n. 1, p. 7–15, jan. 2002.

CHEN, S. S. et al. Potential impact of flowback water from hydraulic fracturing on agricultural soil quality: Metal/metalloid bioaccessibility, Microtox bioassay, and enzyme activities. **Science of The Total Environment**, v. 579, p. 1419–1426, fev. 2017.

COLLINS, A. G. **Geochemistry of oilfield waters**. Nova Iorque: Elsevier, 1975. 496p.

COSTA, A. K. M. **Análise sobre a água de produção para fins de descarte e reinjeção.** 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2017.

COSTA, C. R. et al. A ecotoxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1820–1830, 2008.

COUPER, J.; PENNEY, W.; FAIR, J.; WALAS, S., 2010. Adsorption and Ion Exchange. In: Couper, J.; Penney, W.; Fair, J.; Walas, S. (Ed.). **Chemical Process Equipment**. Elsevier, 2010, 521–552.

DA SILVA, E. S. **Efluentes de 66 plataformas de produção de petróleo e gás natural, Bacia de Campos, Brasil: monitoramento, diagnóstico e avaliação de tendências.** 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

DAS, P. P. et al. Integrated ozonation assisted electrocoagulation process for the removal of cyanide from steel industry wastewater. **Chemosphere**, v. 263, p. 128370, jan. 2021.

DEGHANI, Y. et al. Pilot-scale experiments on a hybrid membrane-electrocoagulation system to produced water treatment in a domestic oil reservoir. **Water Practice and Technology**, v. 16, n. 1, p. 210–225, 1 jan. 2021.

DENOYELLES, F. et al. Aquatic Mesocosms in Ecological Effects Testing: Detecting Direct and Indirect Effects of Pesticides. In: GRANEY, R. L. **Aquatic mesocosm studies in ecological risk assessment**. 1. Ed. [s.l.] CRC Press, 2020. 27p.

DICKHOUT, J. M. et al. Produced water treatment by membranes: A review from a colloidal perspective. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 487, p. 523–534, fev. 2017.

EDZWALD, J. K. Dissolved air flotation and me. **Water Research**, v. 44, n. 7, p. 2077–2106, abr. 2010.

EL-GOHARY, F.; TAWFIK, A.; MAHMOUD, U. Comparative study between chemical coagulation/precipitation (C/P) versus coagulation/dissolved air flotation (C/DAF) for pre-treatment of personal care products (PCPs) wastewater. **Desalination**, v. 252, n. 1–3, p. 106–112, mar. 2010.

ELIAS-SAMLALSINGH, N.; AGARD, J. B. R. Application of toxicity identification evaluation procedures for characterizing produced water using the tropical mysid e

Metamysidopsis insularis. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 23, n. 5, p. 1194, 2004.

ELPHICK, J. R. F.; BERGH, K. D.; BAILEY, H. C. Chronic toxicity of chloride to freshwater species: Effects of hardness and implications for water quality guidelines. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 30, n. 1, p. 239–246, jan. 2011.

EPA Method 1664. N-Hexano Extractable Material (HEM) and Sílica Gel Treated NHexano Extractable Material (SGT-HEM) by Extraction and Gravimetry (Oil and Grease and Total Petroleum Hydrocarbons). U.S. Environmental Protection Agency.

EPE - Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco Energético Nacional 2021: Ano base 2020**. Empresa de Pesquisa Energética. Rio de Janeiro: EPE, 2021. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2021>>. Acesso em: 14/11/2022.

EPE - Empresa de Pesquisa Energética. **Plano Decenal de Expansão de Energia 2031**. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. Brasília: MME/EPE, 2022. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/plano-decenal-de-expansao-de-energia-2031>>. Acesso em: 14/11/2022.

FAKHRU'L-RAZI, A. et al. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 2–3, p. 530–551, 30 out. 2009.

FAKSNESS, L.-G.; GRINI, P. G.; DALING, P. S. Partitioning of semi-soluble organic compounds between the water phase and oil droplets in produced water. **Marine Pollution Bulletin**, v. 48, n. 7–8, p. 731–742, abr. 2004.

FALK-PETERSEN, I.-B. et al. Toxic effects of hydroxylated aromatic hydrocarbons on marine embryos. **Sarsia**, v. 70, n. 1, p. 11–16, 29 maio 1985.

FARAG, A. M.; HARPER, D. D. A review of environmental impacts of salts from produced waters on aquatic resources. **International Journal of Coal Geology**, v. 126, p. 157–161, jun. 2014.

FÉRARD, J. F. Ecotoxicology: Historical Overview and Perspectives. In: FÉRARD, J.-F.; BLAISE, C. (Eds.). **Encyclopedia of Aquatic Ecotoxicology**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013. P. 377–386.

FERNÁNDEZ-PIÑAS, F. et al. Evaluation of the Ecotoxicity of Pollutants with Bioluminescent Microorganisms. In: THOUAND, G.; MARKS, R. (Eds.). **Bioluminescence: Fundamentals and Applications in Biotechnology – Volume 2**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014. V. 145p. 65–135.

FLYNN, S. A.; BUTLER, E. J.; VANCE, I. Produced Water Composition, Toxicity, and Fate. In: REED, M.; JOHNSEN, S. (Eds.). **Produced Water 2: Environmental Issues and Mitigation Technologies**. Environmental Science Research. Boston, MA: Springer US, 1996. p. 69–80.

FRIES, C. R.; TRIPP, M. R. Depression of phagocytosis in mercenaria following chemical stress. **Developmental & Comparative Immunology**, v. 4, p. 233–244, jan. 1980.

GABARDO, I. T. **Caracterização Química e Toxicológica da Água Produzida Descartada em Plataformas de Óleo e Gás na Costa Brasileira e seu Comportamento Dispersivo no Mar**. 2007. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

GALARIS, D.; BARBOUTI, A.; PANTOPOULOS, K. Iron homeostasis and oxidative stress: An intimate relationship. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Molecular Cell Research**, v. 1866, n. 12, p. 118535, dez. 2019.

GAS LAND. United States, 2010. Disponível em:
<<https://www.youtube.com/watch?v=k3eYX7LaLLg>>

GAZALI, A. K. et al. Environmental Impact of Produced Water and Drilling Waste Discharges from the Niger Delta Petroleum Industry. **IOSR Journal of Engineering**, v. 07, n. 06, p. 22–29, jun. 2017.

GIRLING, A. E. Acute and chronic toxicity of produced water from a North Sea oil production platform to the calanoid copepod *Acartia tonsa*. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 43, n. 2, p. 280–286, 1989.

Global Produced Water Treatment Systems Market | Persistence Market Research (PMR). 2016. Disponível em: <<https://www.persistencemarketresearch.com/market-research/produced-water-treatment-systems-market.asp>>. Acesso em 05/05/2022.

GOLESTANBAGH, M.; PARVINI, M.; PENDASHTEH, A. Integrated systems for oilfield produced water treatment: The state of the art. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 38, n. 22, p. 3404–3411, 16 nov. 2016.

GOMES, V. S. P. S. **Análise estatística multivariada aplicada a dados hidrogeológicos**. 2013. 116p. Dissertação (Mestrado em Estatística) – Departamento de Estatística e Investigação Operacional, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 2013.

GRIGSON, S.; CHEONG, C.; WAY, E. **Studies of produced water toxicity using luminescent marine bacteria**. Environmental Toxicology. **Anais...Mykonos**, Greece: WIT Press, 24 ago. 2006. Disponível em:
<<http://library.witpress.com/viewpaper.asp?pcode=ETOX06-011-1>>. Acesso em: 18 nov. 2022

GU, M. B.; MITCHELL, R. J.; KIM, B. C. Whole-Cell-Based Biosensors for Environmental Biomonitoring and Application. In: ZHONG, J.-J. (Ed.). **Bio manufacturing**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004. V. 87p. 269–305.

GUERRA, Katie; DAHM, Katharine; DUNDORF, Steve. **Oil and Gas Produced Water Management and Beneficial Use in the Western United States**. Science and Technology Program Report No. 157. Denver, Colorado: U.S. Department of The Interior Bureau of Reclamation, 2011. (S&T Report No. 157). Disponível em:<
<https://www.usbr.gov/research/dwpr/reportpdfs/report157.pdf>> Acesso em: 10/11/2022.

GUO, T.; ENGLEHARDT, J.; WU, T. Review of cost versus scale: water and wastewater treatment and reuse processes. **Water Science and Technology**, v. 69, n. 2, p. 223–234, 1 jan. 2014.

HANEEF, T. et al. Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Produced Water by Ferrate (VI) Oxidation. **Water**, v. 12, n. 11, p. 3132, 9 nov. 2020.

HANEEF, T. et al. Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Heterogeneous Fenton Like Oxidation System Using Nanoscale Zero-Valent Iron as a Catalyst. **Water**, v. 12, n. 9, p. 2430, 29 ago. 2020.

HASSELBERG, L. Effects of alkylphenols on redox status in first spawning Atlantic cod (*Gadus morhua*). **Aquatic Toxicology**, maio 2004.

HELSINKI CONVENTION. Convention on the Protection of the Marine Environment of the Baltic Sea Area, 1992. 2014. 1-43 p.

HENDERSON, S. B. et al. Potential Impact of Production Chemicals on the Toxicity of Produced Water Discharges from North Sea Oil Platforms. **Marine Pollution Bulletin**, v. 38, n. 12, p. 1141–1151, dez. 1999.

HINKLE-CONN, C. et al. Effects of sediment-bound polycyclic aromatic hydrocarbons on feeding behavior in juvenile spot (*Leiostomus xanthurus* Lacépède: Pisces). **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, v. 227, n. 1, p. 113–132, set. 1998.

HOLDWAY, D. A. The acute and chronic effects of wastes associated with offshore oil and gas production on temperate and tropical marine ecological processes. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, n. 3, p. 185–203, mar. 2002.

HSIEH, I.-M.; THAKUR, A. K.; MALMALI, M. Comparative analysis of various pretreatments to mitigate fouling and scaling in membrane distillation. **Desalination**, v. 509, p. 115046, ago. 2021.

HU, L. et al. Biomineralization of hypersaline produced water using microbially induced calcite precipitation. **Water Research**, v. 190, p. 116753, fev. 2021.

HU, L. et al. Simultaneous recovery of ammonium, potassium and magnesium from produced water by struvite precipitation. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, p. 123001, fev. 2020.

HUNG, C.-M. et al. The removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from marine sediments using persulfate over a nano-sized iron composite of magnetite and carbon black activator. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104440, out. 2020.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Index of /Petroleo/Producao**. 2022a. Disponível em: <
<http://licenciamento.ibama.gov.br/Petroleo/Producao/>>. Acesso em: 10/10/2022.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Index of /Relatorios CONAMA 393**. 2022b. Disponível em: <
<http://licenciamento.ibama.gov.br/Relatorios%20CONAMA%20393/>>. Acesso em: 10/10/2022.

- IGUNNU, E. T.; CHEN, G. Z. Produced water treatment technologies. **International Journal of Low-Carbon Technologies**, v. 9, n. 3, p. 157–177, set. 2014.
- ISEHUNWA, S.; ONOVAE, S. Evaluation of Produced water discharge in the Niger Delta. **Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 6, n. 8, p. 66–72, Agosto 2011.
- IWAKI, G. P. **Sistemas de Tratamento de Água Produzida em Plataformas Offshore**. 2015. Disponível em: <https://tratamentodeagua.com.br/artigo/sistemas-de-tratamento-de-agua-produzida-em-plataformas-off-shore/>. Acesso em: 18 set. 2022.
- JEBUR, M. et al. Combined electrocoagulation-microfiltration-membrane distillation for treatment of hydraulic fracturing produced water. **Desalination**, v. 500, p. 114886, mar. 2021.
- JHAVERI, J. H.; MURTHY, Z. V. P. A comprehensive review on anti-fouling nanocomposite membranes for pressure driven membrane separation processes. **Desalination**, v. 379, p. 137–154, fev. 2016.
- JIMÉNEZ, S. et al. State of the art of produced water treatment. **Chemosphere**, v. 192, p. 186–208, fev. 2018.
- JOHNSEN, S. et al. **Environmental Fate And Effect Of Contaminants In Produced Water**. All Days. **Anais...** Calgary, Alberta, Canada: SPE, 29 mar. 2004. Disponível em: <<https://onepetro.org/SPEHSE/proceedings/04HSE/All-04HSE/SPE-86708-MS/72038>>. Acesso em: 22 out. 2022.
- JOHNSEN, S.; SMITH, A. T.; BRENDEHAUG, J. **Identification of Acute Toxicity Sources in Produced Water**. All Days. **Anais...** Jakarta, Indonesia: SPE, 25 jan. 1994. Disponível em: <<https://onepetro.org/SPEHSE/proceedings/94HSE/All-94HSE/Jakarta,%20Indonesia/56798>>. Acesso em: 18 nov. 2022
- JØRGENSEN, S. E. Adsorption and Ion Exchange. In: **Developments in Environmental Modelling**. [s.l.] Elsevier, 1989. v. 14p. 65–81.
- JOUANY, J. M. Nuisances et ecologie. **Actualités Pharmaceutiques**, v. 69, p. 11-22, 1971.
- JUDD, S. et al. The size and performance of offshore produced water oil-removal technologies for reinjection. **Separation and Purification Technology**, v. 134, p. 241–246, set. 2014.

KAISER, H. F. The Application of Electronic Computers to Factor Analysis. **Educational and Psychological Measurement**, v. 20, n. 1, p. 141–151, abr. 1960.

KAISER, K. L. Correlations of *Vibrio fischeri* bacteria test data with bioassay data for other organisms. **Environmental Health Perspectives**, v. 106, n. suppl 2, p. 583–591, abr. 1998.

KARMAN, C. C. et al. Ecotoxicological Risk of Produced Water Discharged From Oil Production Platforms in the Statfjord and Gullfaks Field. In: REED, M.; JOHNSEN, S. (Eds.). **Produced Water 2: Environmental Issues and Mitigation Technologies**. Environmental Science Research. Boston, MA: Springer US, 1996. p. 127–134.

KIM, J. et al. Cold-cathode X-ray irradiation pre-treatment for fouling control of reverse osmosis (RO) in shale gas produced water (SGPW) treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 374, p. 49–58, out. 2019.

KISS, Z. L. et al. Treatment of model oily produced water by combined pre-ozonation–microfiltration process. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 48–49, p. 23225–23231, 20 out. 2016.

KWON, S. et al. Laboratory and Field Evaluation of a Pretreatment System for Removing Organics from Produced Water. **Water Environment Research**, v. 83, n. 9, p. 843–854, set. 2011.

LEE, Y. et al. Demonstration and evaluation of potential configuration options for shale-wastewater treatment plant by combining several unit processes. **Journal of Cleaner Production**, v. 232, p. 867–876, set. 2019.

LI, N. et al. Catalytic membrane-based oxidation-filtration systems for organic wastewater purification: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 414, p. 125478, jul. 2021.

LIANG, J. et al. Granular activated carbon (GAC) fixed bed adsorption combined with ultrafiltration for shale gas wastewater internal reuse. **Environmental Research**, v. 212, p. 113486, set. 2022.

LIANG, Y. et al. Special Focus on Produced Water in Oil and Gas Fields: Origin, Management, and Reinjection Practice. In: YUAN, B., WOOD, D. A. Formation Damage During Improved Oil Recovery – Fundamentals and Applications. 1ª Edição. **Gulf Professional Publishing**, 2018, p. 515-586.

- LIU, Y. et al. A review of treatment technologies for produced water in offshore oil and gas fields. **Science of The Total Environment**, v. 775, p. 145485, jun. 2021.
- LUTZ, B. D.; LEWIS, A. N.; DOYLE, M. W. Generation, transport, and disposal of wastewater associated with Marcellus Shale gas development: RAPID COMMUNICATION. **Water Resources Research**, v. 49, n. 2, p. 647–656, fev. 2013.
- MADDEN, B.; VOSSOUGH, S. **US Shale Gas and Tight Oil Boom – The Opportunities and Risks for America**. All Days. **Anais...** Jakarta, Indonesia: SPE, 22 out. 2013. Disponível em: <<https://onepetro.org/SPEAPOG/proceedings/13APOG/All-13APOG/Jakarta,%20Indonesia/173770>>. Acesso em: 2 out. 2022.
- MANFRA, L. et al. Metal Content and Toxicity of Produced Formation Water (PFW): Study of the Possible Effects of the Discharge on Marine Environment. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 53, n. 2, p. 183–190, 1 ago. 2007.
- MANFRA, L. et al. Toxicity evaluation of produced formation waters after filtration treatment. **Natural Science**, v. 2, n. 1, p. 33–40, 28 jan. 2010.
- MCCORMICK-RAY, M. G. Hemocytes of *Mytilus edulis* affected by Prudhoe Bay crude oil emulsion. **Marine Environmental Research**, v. 22, n. 2, p. 107–122, jan. 1987.
- MCDEVITT, B. et al. Dissolved organic matter within oil and gas associated wastewaters from U.S. unconventional petroleum plays: Comparisons and consequences for disposal and reuse. **Science of The Total Environment**, v. 838, p. 156331, set. 2022.
- MEIER, S. et al. Effects of alkylphenols on the reproductive system of Atlantic cod (*Gadus morhua*). **Aquatic Toxicology**, v. 81, n. 2, p. 207–218, 28 fev. 2007.
- MICHAŁOWICZ, J.; DUDA, W. Phenols – Sources and Toxicity. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 16, n. 3, p. 347–362, 2007.
- MILLAR, G. J. et al. Evaluation of electrocoagulation for the pre-treatment of coal seam water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 4, p. 166–178, dez. 2014.
- MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – MMA; PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA – PR. Decreto Federal nº 8437, de 22 de abril de 2015. **Decreto Nº 8.437, de 22 de Abril de 2015**.
- MOISEENKO, T. I. Aquatic ecotoxicology: Theoretical principles and practical application. **Water Resources**, v. 35, n. 5, p. 530–541, set. 2008.

MUNIRASU, S.; HAIJA, M. A.; BANAT, F. Use of membrane technology for oil field and refinery produced water treatment—A review. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 100, p. 183–202, mar. 2016.

NAGEL, R. DarT: The embryo test with the Zebrafish *Danio rerio*—a general model in ecotoxicology and toxicology. **ALTEX**, v. 16, n. 1, p. 38–48, 2002.

NEFF, J. M. **Bioaccumulation in marine organisms: effect of contaminants from oil well produced water**. Amsterdam London: Elsevier, 2002.

NEFF, J. M.; LEE, K.; DEBLOIS, E. M. **Produced water: environmental risks and advances in mitigation technologies**. New York: Springer, 2011.

NIMROD, A. C.; BENSON, W. H. Environmental Estrogenic Effects of Alkylphenol Ethoxylates. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 26, n. 3, p. 335–364, jan. 1996.

NYMAN, H. G.; OSCARSON, H. G.; STENSON, J. A. E. Impact of Invertebrate Predators on the Zooplankton Composition in Acid Forest Lakes. **Ecological Bulletins**, [s. l], v. 37, p. 239-243, 1985.

OBOTEY EZUGBE, E.; RATHILAL, S. Membrane Technologies in Wastewater Treatment: A Review. **Membranes**, v. 10, n. 5, p. 89, 30 abr. 2020.

ODUM, E. P. The Mesocosm. **BioScience**, v. 34, n. 9, p. 558–562, out. 1984.

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

OKOGBUE, C. O. et al. Assessment of pollution from produced water discharges in seawater and sediments in offshore, Niger Delta. **Environmental Earth Sciences**, v. 76, n. 10, p. 359, maio 2017.

OLAJIRE, A. A. Recent advances on the treatment technology of oil and gas produced water for sustainable energy industry—mechanistic aspects and process chemistry perspectives. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 4, p. 100049, dez. 2020.

OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. **Science of The Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141–4166, set. 2011.

OSPAR. Assessment of the discharges, spills and emissions from offshore installations on the Continental Shelf in 2012-2016. 2018. Disponível:

<https://odims.ospar.org/en/submissions/ospar_discharges_offshore_2020_01/>. Acesso em 01/07/2022.

OSPAR. Background Document concerning Techniques for the Management of Produced Water from Offshore Installations: OSPAR Commission, 2013. 124 p. (Offshore Industry Series). Disponível em:< <https://www.ospar.org/documents?v=7343>>. Acesso em: 10/11/2022.

OSPAR. List of Decisions, Recommendations and Other Agreements Applicable within the Framework of the OSPAR Convention – Update 2022. 2022. Disponível em: < https://www.ospar.org/site/assets/files/1210/list_of_decs_and_recs_2022.pdf>. Acesso em 12/07/2022.

OSPAR. OSPAR Discharges, Spills and Emissions from Offshore Oil and Gas Installations – 2020. 2021. Disponível em:

<https://odims.ospar.org/en/submissions/ospar_discharges_offshore_2020_01/>. Acesso em 12/07/2022.

OZGUN, H. et al. Effects of the pre-treatment alternatives on the treatment of oil-gas field produced water by nanofiltration and reverse osmosis membranes: Effects of pre-treatment alternatives on produced water treatment by membranes. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 88, n. 8, p. 1576–1583, ago. 2013.

PANOUILLÈRES, M., BOILLOT, C., PERRODIN, Y. Study of the combined effects of a peracetic acid-based disinfectant and surfactants contained in hospital effluents on *Daphnia magna*. **Ecotoxicology**, v. 16, p. 327-340, 2007.

PARVEZ, S.; VENKATARAMAN, C.; MUKHERJI, S. A review on advantages of implementing luminescence inhibition test (*Vibrio fischeri*) for acute toxicity prediction of chemicals. **Environment International**, v. 32, n. 2, p. 265–268, fev. 2006.

PATRICK, B. et al. **Economic Evaluation of Treating Oilfield Produced Water for Potable Use.** All Days. **Anais...**Bakersfield, California: SPE, 16 mar. 2004. Disponível em: <<https://onepetro.org/SPEWRM/proceedings/04WRM/All-04WRM/SPE-86948-MS/72214>>. Acesso em: 18 nov. 2022

PEDERSEN, F., PETERSEN, G. I. Variability of Species Sensitivity to Complex Mixtures. **War. Sci. Tech.**, v. 33, nº 6, p. 109-119, 1996.

PETERSEN, J. E.; ENGLUND, G. Dimensional approaches to designing better experimental ecosystems: a practitioners guide with examples. **Oecologia**, v. 145, n. 2, p. 215–223, set. 2005.

PRATSON, L. **OIL & Gas Industry Operations and Markets**. Durham: Nicholas School of The Environment, 2015. P&B.

PRH-ANP 7 UFRJ. **Módulo 03 – 1º Dia – Minicurso Do Reservatório à Refinaria – Geologia do Petróleo**. Disponível em: <<https://www.youtube.com/watch?v=-nBfMq5DslU>>. 2021. Acesso em: 01 ago. 2022.

PRIATNA, R.; SYAHBANDI, E.; SUDEWO, B. **Phenol Compound in Produced Water**. SPE Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production Conference. **Anais...** Jakarta, Indonesia: Society of Petroleum Engineers, 1994. Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.2118/27134-MS>>. Acesso em: 17 out. 2022

RAJGANESH, B. et al. Biotreatment of produced water for removal of sulfides, organics, and toxicity. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 51, n. 1, p. 735–746, 1 set. 1995.

REINEKE, N. et al. Brominated Indoles and Phenols in Marine Sediment and Water Extracts from the North and Baltic Seas–Concentrations and Effects. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 51, n. 2, p. 186–196, ago. 2006.

RIBO, J. M. Interlaboratory comparison studies of the luminescent bacteria toxicity bioassay. **Environmental Toxicology and Water Quality**, v. 12, n. 4, p. 283–294, 1997.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. **Water Research**, v. 45, n. 15, p. 4311–4340, out. 2011.

RØE UTVIK, T. I. Chemical 93olyethoxylated93 of produced water from four offshore oil production platforms in the North Sea. **Chemosphere**, v. 39, n. 15, p. 2593–2606, dez. 1999.

ROPME. **Regional Organisation for the Protection of the Marine Environment, Kuwait-Kuwait Action Plan Protocol Concerning Marine Pollution resulting from Exploration and Exploitation of the Continental Shelf**. 1989. Adotado no Kuwait em 29 de Março de 1989. <[https://cil.nus.edu.sg/wp-content/uploads/formidable/18/1989-Proto col-Concerning-](https://cil.nus.edu.sg/wp-content/uploads/formidable/18/1989-Proto%20col-Concerning-)

Marine-Pollution-Resulting-from-Exploration-and-Exploitation-of-the-Continental-Shelf.pdf>. Acessado em 01/08/2022.

SAPUTRA, F. et al. Toxicity Effects of the Environmental Hormone 4-tert-octylphenol in Zebrafish (*Danio rerio*). **International Journal of Marine Science**, v. 6, n. 4, p. 1–12, 2016.

SARDARI, K.; FYFE, P.; RANIL WICKRAMASINGHE, S. Integrated electrocoagulation – Forward osmosis – Membrane distillation for sustainable water recovery from hydraulic fracturing produced water. **Journal of Membrane Science**, v. 574, p. 325–337, mar. 2019.

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

SCHMITT-JANSEN, M. et al. An ecological perspective in aquatic ecotoxicology: Approaches and challenges. **Basic and Applied Ecology**, v. 9, n. 4, p. 337–345, jul. 2008.

SHANG, W. et al. Reuse of shale gas flowback and produced water: Effects of coagulation and adsorption on ultrafiltration, reverse osmosis combined process. **Science of The Total Environment**, v. 689, p. 47–56, nov. 2019.

SHARMA, J. R.; NAJAFI, M.; QASIM, S. R. Preliminary Cost Estimation Models for Construction, Operation, and Maintenance of Water Treatment Plants. **Journal of Infrastructure Systems**, v. 19, n. 4, p. 451–464, dez. 2013.

SHOKROLLAHZADEH, S. et al. Chemical Oxidation for Removal of Hydrocarbons from Gas–Field Produced Water. **Procedia Engineering**, v. 42, p. 942–947, 2012.

SM 5520. Oil and Grease. In: **Standard Methods for Examination of Water and Waste Water**. 20th. Ed. 1998. APHA -American Public Health Association. AWWA - American Water Works Association. WEF - Water Environmental Federation, 15 p.

SOLIMAN, M. K. Depression of phagocytosis in grass carp *Ctenopharyngodon 94olyet* following chemical stress. **Alex. J. of Vet. Sci.** , v. 13, n. 1, p. 81–86, 1997.

SOLIMAN, M. K. Neutralizing the drastic toxic effects of phenolic pollution. In: **Proceedings of the Fourth International Conference on Recirculating Aquaculture**. Blacksburg VA, USA.: Department of Agriculture, Cooperative Extension Service Virginia Polytechnic Institute and State University, 2002.

SOMERVILLE, H. J. et al. Environmental effect of produced water from North Sea oil operations. **Marine Pollution Bulletin**, v. 18, n. 10, p. 549–558, out. 1987.

SONUNE, A.; GHATE, R. Developments in wastewater treatment methods. **Desalination**, v. 167, p. 55–63, ago. 2004.

STAGG, R. et al. Field Evaluation of Toxic Effects and Dispersion of Produced Water Discharges From North Sea Oil Platforms. In: REED, M.; JOHNSEN, S. (Eds.). **Produced Water 2: Environmental Issues and Mitigation Technologies**. Environmental Science Research. Boston, MA: Springer US, 1996. p. 81–100.

STEWART, M.; ARNOLD, K. **Produced water treatment field manual**. 1st ed. Amsterdam ; Waltham, MA: Gulf Professional Pub, 2011.

STOQUART, C. et al. Hybrid Membrane Processes using activated carbon treatment for drinking water: A review. **Journal of Membrane Science**, v. 411–412, p. 1–12, set. 2012.

STRØMGREN, T. et al. Acute toxic effects of produced water in relation to chemical composition and dispersion. **Marine Environmental Research**, v. 40, n. 2, p. 147–169, 1995.

SYVERTSEN, E. E. Regulation of Produced Water on the Norwegian Continental Shelf. In: REED, M.; JOHNSEN, S. (Eds.). **Produced Water 2**. Boston, MA: Springer US, 1996. P. 7–11.

TANG, P. et al. Sustainable reuse of shale gas wastewater by pre-ozonation with ultrafiltration-reverse osmosis. **Chemical Engineering Journal**, v. 392, p. 123743, jul. 2020.

TARGET GEDWEB. **Sistema de Gestão de Normas e Documentos Regulatórios**. Disponível em: <<https://www.gedweb.com.br/home/>>. Acesso em: 10 set. 2022.

TERRENS, G. W.; TAIT, R. D. **Monitoring Ocean Concentrations of Aromatic Hydrocarbons from Produced Formation Water Discharges to Bass Strait, Australia**. All Days. **Anais...**New Orleans, Louisiana: SPE, 9 jun. 1996. Disponível em: <<https://onepetro.org/SPEHSE/proceedings/96HSE/All-96HSE/New%20Orleans,%20Louisiana/58565>>. Acesso em: 22 out. 2022

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 1ª Edição, Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001, 271 p.

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

TOLLEFSEN, K. E.; GOKSØYR, A.; HYLLAND, K. Assessment of cytotoxic, CYP1A inducing and oestrogenic activity in waters from the German Bight and the Statfjord area of the North Sea by a suite of fish in vitro bioassays. In: HYLLAND, K.; LANG, T.; VETHAAK, D. (EDS.). **Biological effects of contaminants in marine pelagic ecosystems**. Pensacola, Fla: SETAC Press, 2006.

TOLLEFSEN, K.-E. et al. Effluents from oil production activities contain chemicals that interfere with normal function of intra- and extra-cellular estrogen binding proteins. **Marine Environmental Research**, v. 62, p. S191–S194, jan. 2006.

TOLLEFSEN, K.-E. et al. Estrogen receptor (ER) agonists and androgen receptor (AR) antagonists in effluents from Norwegian North Sea oil production platforms. **Marine Pollution Bulletin**, v. 54, n. 3, p. 277–283, mar. 2007.

TORNAMBÈ, A. et al. Toxicity evaluation of diethylene glycol and its combined effects with produced waters of off-shore gas platforms in the Adriatic Sea (Italy): Bioassays with marine/estuarine species. **Marine Environmental Research**, v. 77, p. 141–149, jun. 2012.

UNEP. **Convention for the Protection of the Marine Environment and the Coastal Region of the Mediterranean and Its Protocols**. Nairobi. 2019.

<https://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/31970/bcp2019_web_eng.pdf>.

Acessado em 01/08/2022.

VEIL, J. A. et al. **A White Paper Describing Produced Water from Production of Crude Oil, Natural Gas, and Coal Bed Methane**. Argonne National Laboratory/US Department of Energy, 2004, 87 p. Disponível em: <https://bit.ly/3srxbxw>. Acesso em: 10/04/2021.

VEIL, J. A. Produced Water Management Options and Technologies. In: LEE, K.; NEFF, J. (Eds.). **Produced Water**. New York, NY: Springer New York, 2011. p. 537–571.

VEIL, J. **Produced Water Volumes and Management Practices in 2017**. Estados Unidos: Veil Environmental, LLC, Fevereiro de 2020.

WADHIA, K., THOMPSON, C. K. Low-cost ecotoxicity testing of environmental samples using microbiotests for potential implementation of the Water Framework Directive. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n° 4, p. 300-307, 2007.

- WALKER, D.B.; BSUMGARTNER, D. J., GERBA, C.P.; FITZSIMMONS, K. Surface water pollution. In: PEPPER, I.L.; GERBA, C.P.; BRUSSEAU, M.L. (Edi.). **Environmental and Pollution Science**. 2 ed. Elsevier, 2011. P. 279-311.
- WANG, H. et al. Application of dissolved air flotation on separation of waste plastics ABS and PS. **Waste Management**, v. 32, n. 7, p. 1297–1305, jul. 2012.
- WANG, L. et al. Fe (III) and Fe(II) induced photodegradation of nonylphenol 97olyethoxylated (NPEO) oligomer in aqueous solution and toxicity evaluation of the irradiated solution. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 140, p. 89–95, jun. 2017a.
- WANG, L. K.; FAHEY, E. M.; WU, Z. Dissolved Air Flotation. In: WANG, L. K.; HUNG, Y.-T.; SHAMMAS, N. K. (Eds.). **Physicochemical Treatment Processes**. Totowa, NJ: Humana Press, 2005. p. 431–500.
- WANG, X. H. et al. Relationship between acute and chronic toxicity for prevalent organic pollutants in *Vibrio fischeri* based upon chemical mode of action. **Journal of Hazardous Materials**, v. 338, p. 458–465, set. 2017b.
- WEBB, C. **Desalination of Oilfield Produced Water Using Electrocoagulation and Reverse Osmosis**. Day 3 Thu, April 25, 2019. **Anais...**San Jose, California, USA: SPE, 22 abr. 2019. Disponível em: <<https://onepetro.org/SPEWRM/proceedings/19WRM/3-19WRM/San%20Jose,%20California,%20USA/218846>>. Acesso em: 18 nov. 2022
- YANG, X. et al. Comparison of organics and heavy metals acute toxicities to *Vibrio fischeri*. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 81, n. 6, p. 697–705, 2016.
- ZHA, X. et al. The removal of organic precursors of DBPs during three advanced water treatment processes including ultrafiltration, biofiltration, and ozonation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 16, p. 16641–16652, ago. 2016.
- ZHANG, H. et al. Measurement and analysis of friction and dynamic characteristics of PIG's sealing disc passing through girth weld in oil and gas pipeline. **Measurement**, v. 64, p. 112–122, mar. 2015.
- ZHAO, S. et al. Hardness, COD and turbidity removals from produced water by electrocoagulation pretreatment prior to Reverse Osmosis membranes. **Desalination**, v. 344, p. 454–462, jul. 2014.

ZHENG, J. et al. Offshore produced water management: A review of current practice and challenges in harsh/Arctic environments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 104, n. 1–2, p. 7–19, mar. 2016. ABBAS, M. et al. *Vibrio fischeri* bioluminescence inhibition assay for ecotoxicity assessment: A review. **Science of The Total Environment**, v. 626, p. 1295–1309, jun. 2018.

Apêndice A – Refino dos mapas de palavras-chaves

A fim de deixar os mapas de palavras-chaves para tratamento mais visual, foi estabelecido um número mínimo de ocorrência igual a 3. Entretanto, uma dificuldade que pode ser encontrada em base de dados é a falta de padrão para palavras-chaves e, a fim de minimizar esse impacto, exportou-se para Excel as palavras-chaves com mais de 2 ocorrências para que fosse analisada a equivalência entre termos. Os resultados do levantamento são ilustrados nas Figuras 14 e 15.

Figura 14 - Arquivo Thesaurus usado para o levantamento vinculado a ecotoxicidade

```
label replace by
copyright
elsevier b v
elsevier bv
elsevier science
elsevier science bv
elsevier science inc
inc
john wiley & sons
ltd
wiley periodical
biomarker biomarkers
biodegradability biodegradation
pahs pah
polycyclic aromatic hydrocarbons pah
advanced oxidation processes aop
hydrocarbons hydrocarbon
vibrio fischeri microtox
advanced oxidation process aop
advanced oxidative processes aop
luminescent marine bacteria microtox
```

Figura 15 - Arquivo Thesaurus usado para o levantamento vinculado a tratamentos

```
label replace by
copyright
elsevier b v
elsevier bv
elsevier science
elsevier science bv
elsevier science inc
inc
john wiley & sons
ltd
wiley periodical
biodegradability biodegradation
pahs pah
polycyclic aromatic hydrocarbons pah
advanced oxidation processes aop
hydrocarbons hydrocarbon
vibrio fischeri microtox
advanced oxidation process aop
advanced oxidative processes aop
luminescent marine bacteria microtox
dissolved air flotation flotation
ceramic membrane ceramic membranes
compact flotation unit flotation
dissolved gas flotation flotation
enhanced oil recovery eor
membrane membranes
membrane bioreactor membrane bioreactors
microtoxicity toxicity
ozonation aop
```

Por fim, para maior objetividade na análise dos termos presentes na rede, removeu-se, na verificação de palavras-chaves selecionadas, os termos genéricos ou redundantes ao *query* de busca na base de dados, resultando em 23 e 39 termos levantados no mapa de palavras-chaves da análise de ecotoxicidade e tratamentos respectivamente. Esses termos removidos para o levantamento de ecotoxicidade foram: *petroleum, oil production, bioassay, produced water, toxicity, ecotoxicology, produced waters, oilfield wastewater, wastewater, wastewater treatment, characterization, ecotoxicity, niger delta, oil, oil and gas, toxicity testing e water quality*. Enquanto no levantamento para tratamentos: *separation, produced water treatment, oil, treatment, wastewater, crude oil, oil & gas, oil and gas produced water, produced water, oilfield wastewater, oilfield produced water, treatment technology, wastewater treatment, environment e oil and gas*.

Apêndice B – Dados dos relatórios na base do IBAMA

Tabela 13 - Parâmetros físico-químicos e de ecotoxicidade das amostras na base do IBAMA

	N	Média	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo
Arsênio (mg/L)	81	0,01	0,01	0,06	0,0001
Bário (mg/L)	81	22,59	26,55	256,70	0,0003
Cádmio (mg/L)	81	0,01	0,02	0,80	0,0000
Cromo (mg/L)	81	0,03	0,04	0,84	0,0000
Cobre (mg/L)	81	0,04	0,07	1,10	0,0001
Ferro (mg/L)	81	6,15	7,04	70,10	0,0001
Mercúrio (mg/L)	81	0,03	0,05	0,50	0,0000
Manganês (mg/L)	81	0,78	0,90	8,13	0,0001
Níquel (mg/L)	81	0,06	0,09	2,10	0,0001
Chumbo (mg/L)	81	0,02	0,03	0,71	0,0003
Vanádio (mg/L)	81	0,03	0,05	0,86	0,0000
Zinco (mg/L)	81	0,21	0,28	3,15	0,0001
Naftaleno (µg/L)	77	53,50	68,45	2312,00	0,0025
Acenaftileno (µg/L)	77	0,17	0,24	4,90	0,0008
Acenafteno (µg/L)	77	0,29	0,37	7,61	0,0008
Fluoreno (µg/L)	77	1,31	1,66	29,00	0,0025
Fenantreno (µg/L)	77	19,67	32,78	1233,00	0,0025
Antraceno (µg/L)	77	0,14	0,19	1,50	0,0008
Fluoranteno (µg/L)	77	0,09	0,13	1,50	0,0008
Pireno (µg/L)	77	0,23	0,31	5,61	0,0008
Benzo[a]antraceno (µg/L)	77	0,24	0,34	6,01	0,0008
Criseno (µg/L)	77	0,42	0,62	12,00	0,0008
Benzo[b]fluoranteno (µg/L)	77	0,08	0,12	1,50	0,0008
Benzo[k]fluoranteno (µg/L)	77	0,09	0,12	1,50	0,0008
Benzo[a]pireno (µg/L)	77	0,10	0,14	1,50	0,0008
Indeno[1,2,3cd]pireno (µg/L)	77	0,05	0,07	0,75	0,0008
Dibenzo[a,h]antraceno (µg/L)	77	0,05	0,07	0,75	0,0005
Benzo[g,h,i]perileno (µg/L)	77	0,08	0,11	1,50	0,0008
Total HPA (µg/L)	55	105,72	144,98	3557,00	0,0025
Benzeno (µg/L)	81	1706,60	2200,48	59956,00	0,0140
Tolueno (µg/L)	81	1317,69	1612,50	32786,50	0,0070
Etilbenzeno (µg/L)	81	120,24	128,99	1996,01	0,0005
o-xileno (µg/L)	77	372,08	504,81	9343,49	0,0015
m,p-xileno (µg/L)	77	407,16	485,67	5637,05	0,0140
Xilenos (µg/L)	81	744,79	939,94	14980,54	0,0280
BTEX (µg/L)	81	3885,30	4738,77	98335,80	0,0700
Fenóis Totais (µg/L)	81	1442,36	1932,93	33135,29	0,0100
HTP (µg/L)	55	533451,17	1006338,10	21249800,00	0,0005
Rádio-226 (Bq/L)	80	31,54	57,56	2334,00	0,0001
Rádio-228 (Bq/L)	80	92,24	175,12	7097,00	0,0002
COT (mg/L)	81	3001,40	5407,34	137000,00	0,5000

Salinidade (mg/L)	81	1095832,13	1610736,60	18490500,00	64,0000
N-amoniacoal (mg/L)	81	53,47	41,60	365,50	0,0050
TOG (mg/L)	79	10,14	7,11	39,00	1,0000
CENO (%)	81	2,80	3,42	50,00	0,0002
CL ₅₀ (%)	11	5,05	3,15	12,98	0,0950

HPA = Hidrocarbonetos poliaromáticos, HTP = Hidrocarbonetos totais do petróleo; COT = Carbono orgânico total; TOG = Teor de óleos e graxas; BTEX = Benzeno, tolueno, etilbenzeno e Xilenos; N = número de amostras
 Fonte: IBAMA (2022b).

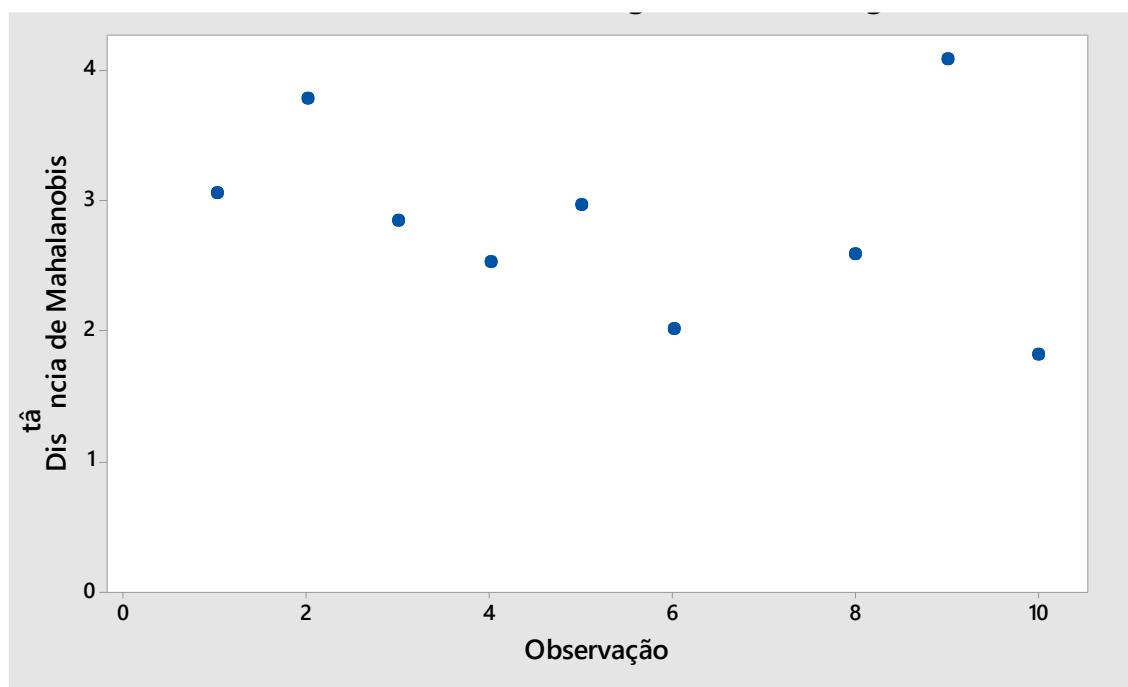
Apêndice C - Dados complementares da Análise por Componentes Principais (PCA)

Análise ecotoxicidade aguda - Geral

Tabela 14 – Autovalores da Matriz de Correlação da análise vinculada à ecotoxicidade aguda

	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7	CP8	CP9
Autovalor	3,7974	2,9154	2,4856	2,1454	1,1818	0,6668	0,4335	0,2809	0,0932
Proporção	0,271	0,208	0,178	0,153	0,084	0,048	0,031	0,020	0,007
Acumulado	0,271	0,479	0,657	0,810	0,895	0,942	0,973	0,993	1,000

Figura 16 - Gráfico de *outliers* para análise vinculada à ecotoxicidade aguda

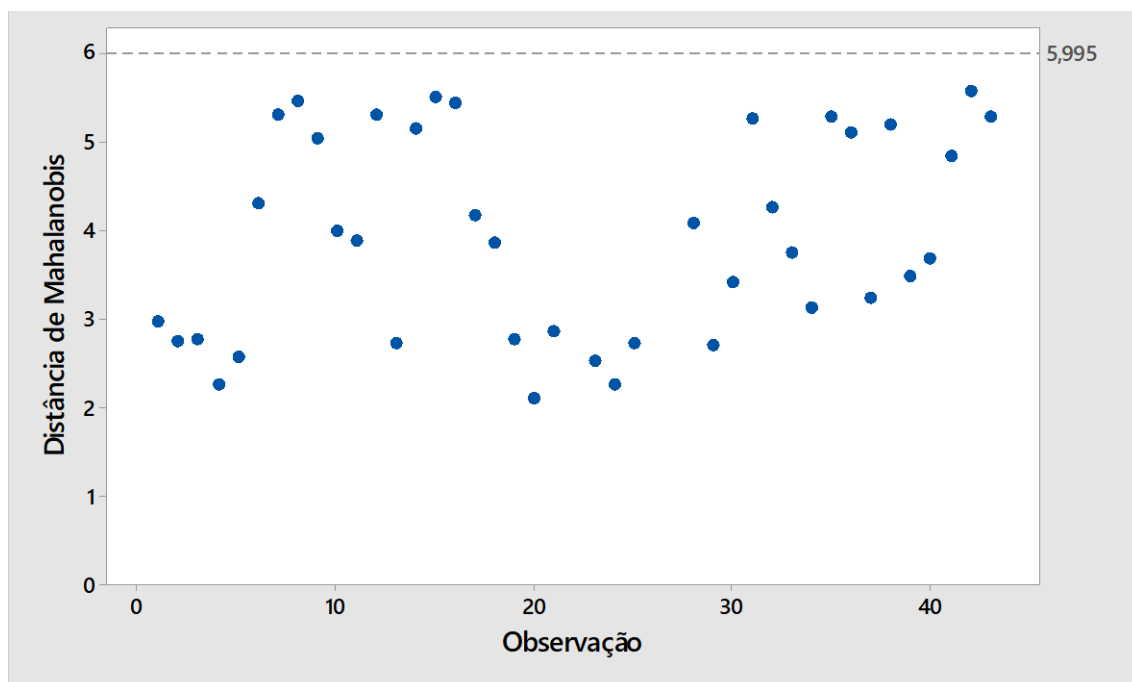


Análise de ecotoxicidade crônica - Geral

Tabela 15 - Autovalores da Matriz de Correlação da análise vinculada à ecotoxicidade crônica

	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7	CP8	CP9
Autovalor	4,3579	2,8529	1,8997	1,7628	1,1853	1,0710	0,9215	0,6840	0,5522
Proporção	0,256	0,168	0,112	0,104	0,070	0,063	0,054	0,040	0,032
Acumulado	0,256	0,424	0,536	0,640	0,709	0,772	0,827	0,867	0,899

Figura 17 - Gráfico de *outliers* para análise vinculada à ecotoxicidade crônica

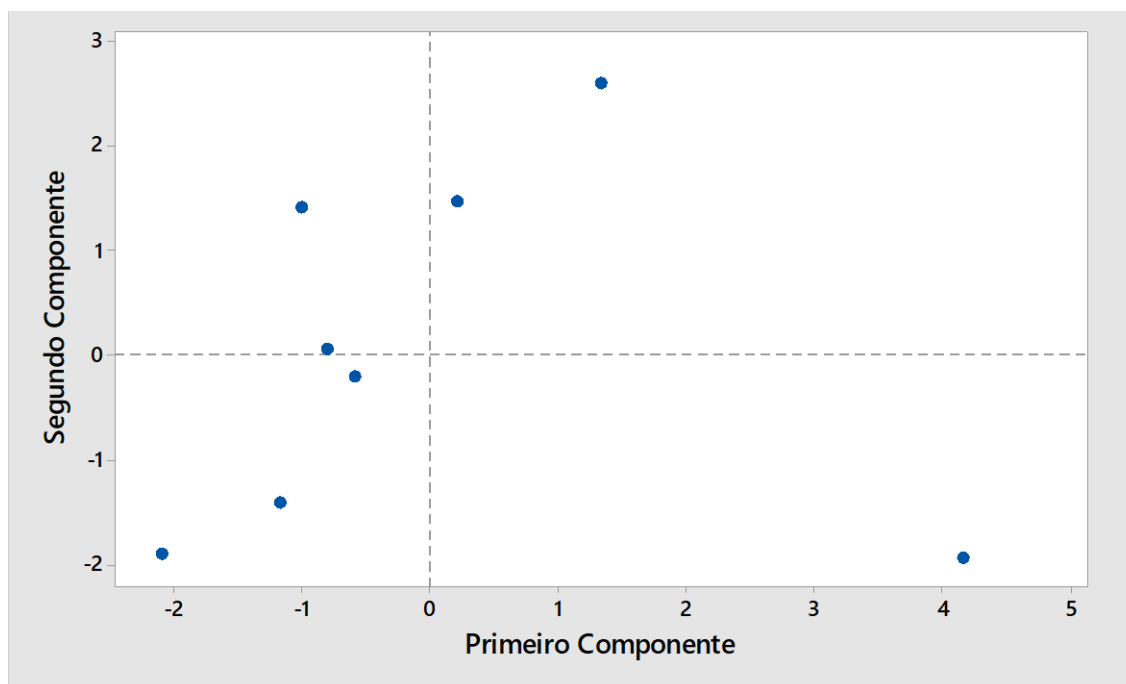


Análise ecotoxicidade crônica - BP

Tabela 16 - Autovalores da Matriz de Correlação da análise vinculada à ecotoxicidade crônica de amostras da BP

	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7	CP8
Autovalor	3,847	2,886	2,071	1,564	1,293	1,147	0,192	0,000
Proporção	0,296	0,222	0,159	0,120	0,099	0,088	0,015	0,000
Acumulado	0,296	0,518	0,677	0,798	0,897	0,985	1,000	1,000

Figura 18 - Gráfico de *scores* da análise vinculada à ecotoxicidade crônica de amostras da BP

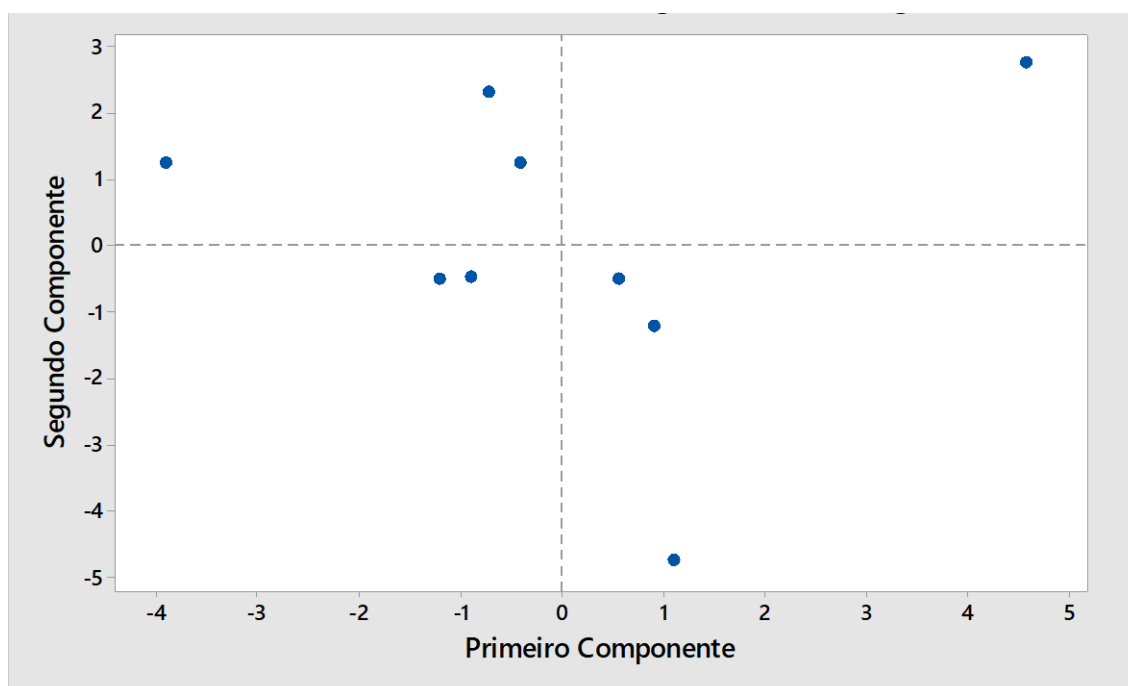


Análise ecotoxicidade crônica - Chevron

Tabela 17 - Autovalores da Matriz de Correlação da análise vinculada à ecotoxicidade crônica de amostras da Chevron

	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7	CP8
Autovalor	5,172	5,101	2,9328	1,7052	1,2284	1,0089	0,6815	0,1686
Proporção	0,287	0,283	0,163	0,095	0,068	0,056	0,038	0,009
Acumulado	0,287	0,571	0,734	0,828	0,897	0,953	0,991	1,000

Figura 19 - Gráfico de *scores* da análise vinculada à ecotoxicidade crônica de amostras da Chevron

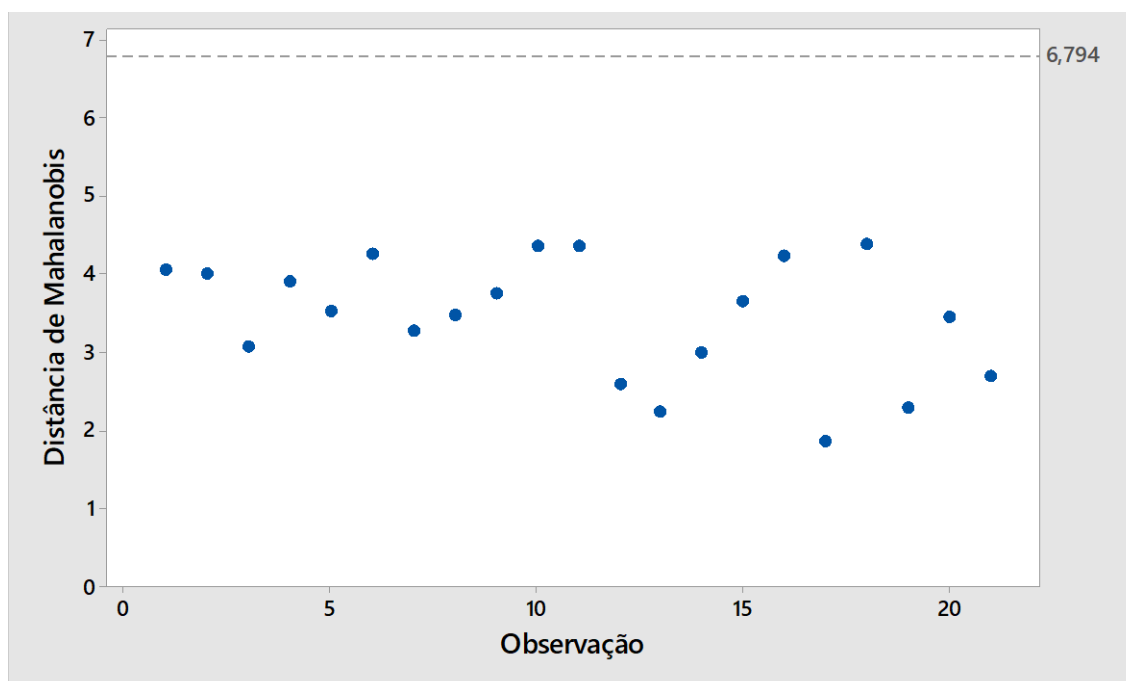


Análise ecotoxicidade crônica - Petrobras

Tabela 18 - Autovalores da Matriz de Correlação da análise vinculada à ecotoxicidade crônica de amostras da Petrobras

	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7	CP8
Autovalor	4,2173	1,7524	1,6034	1,2821	1,0198	0,7864	0,7174	0,5874
Proporção	0,324	0,135	0,123	0,099	0,078	0,060	0,055	0,045
Acumulado	0,324	0,459	0,583	0,681	0,760	0,820	0,875	0,920

Figura 20 - Gráfico de scores da análise vinculada à ecotoxicidade crônica de amostras da Petrobras

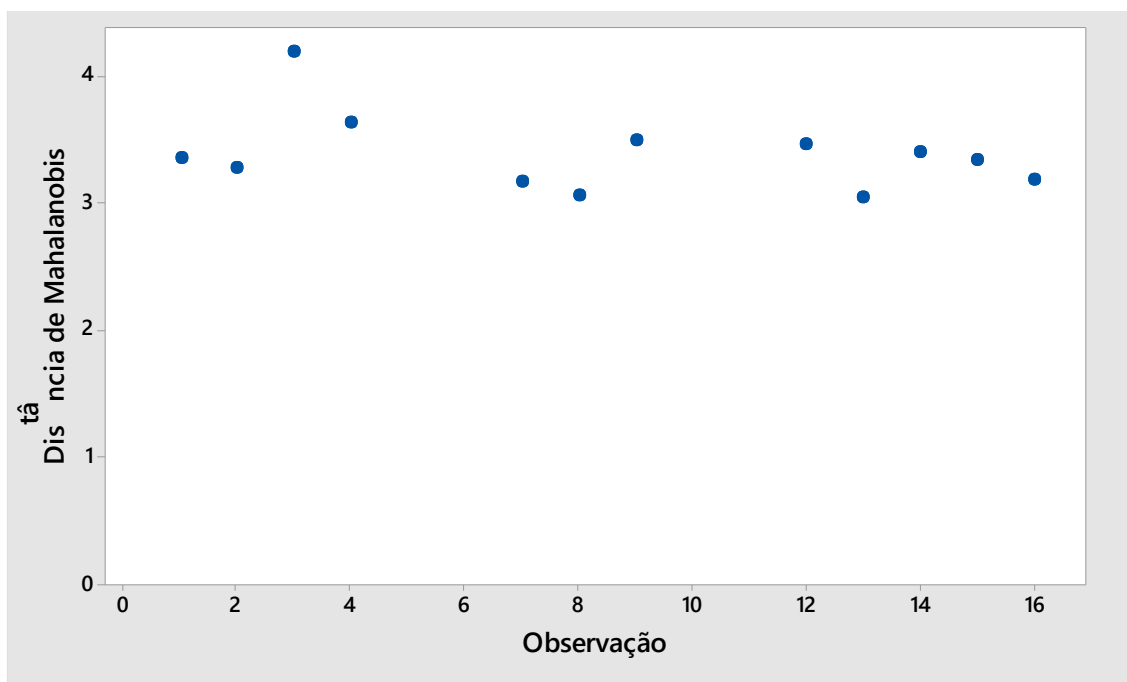


Análise ecotoxicidade crônica - Shell

Tabela 19 - Autovalores da Matriz de Correlação da análise vinculada à ecotoxicidade crônica de amostras da Shell

	CP1	CP2	CP3	CP4	CP5	CP6	CP7	CP8
Autovalor	3,6857	3,1710	2,4656	1,6980	1,2401	0,7752	0,4122	0,3130
Proporção	0,263	0,226	0,176	0,121	0,089	0,055	0,029	0,022
Acumulado	0,263	0,490	0,666	0,787	0,876	0,931	0,961	0,983

Figura 21 - Gráfico de scores da análise vinculada à ecotoxicidade crônica de amostras da Shell

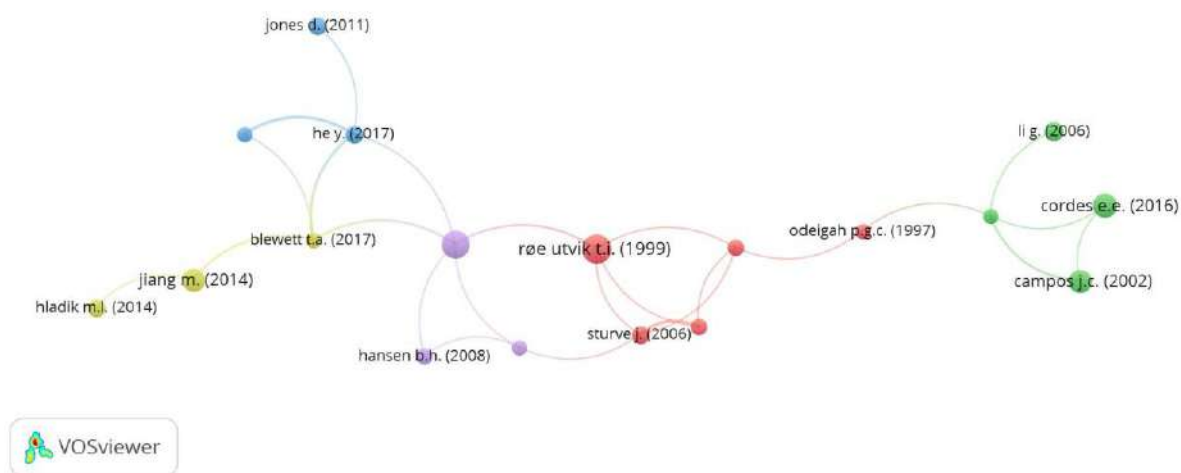


Apêndice D - Dados complementares para levantamento bibliográfico

Fazendo uso da mesma metodologia de busca para a análise de ecotoxicidade e tratamentos, foi possível também fazer levantamentos bibliométricos que ajudem na busca de referências de qualidade para maior aprofundamento dos temas levantados. Nas Figuras 22 e 23, é ilustrado os levantamentos por ligação bibliográfica para ecotoxicidade e tratamentos respectivamente, que foi obtido usando os trabalhos resultantes das *queries* usadas nos levantamentos de palavras-chaves anteriores, usando documentos como unidade de análise e *full counting* como método de contagem, mantendo os demais parâmetros padrões. O propósito nessa análise seria obter os autores na temática de busca que oferecem maior compilação de informação sobre o assunto.

Ambos os mapas foram gerados a partir da importação do csv.file produto da busca na *Scopus*, extraída de maneira completa. A construção do mapa se deu baseada em dado bibliográfico e com unidade de análise sendo os documentos. Impôs-se 60 como número mínimo de citação para os trabalhos com a intenção de gerar uma otimização em visualização. No caso desse levantamento, não foi usada a ferramenta *Thesaurus*, entendendo que, por estar trabalhando com citações de autores, há termos que são predominantes e, ainda que possam ter redundâncias, elas apresentam impactos menores que não valem o esforço de correção.

Figura 22 - Mapa de ligação bibliográfica para os trabalhos sobre AP vinculados a ecotoxicidade



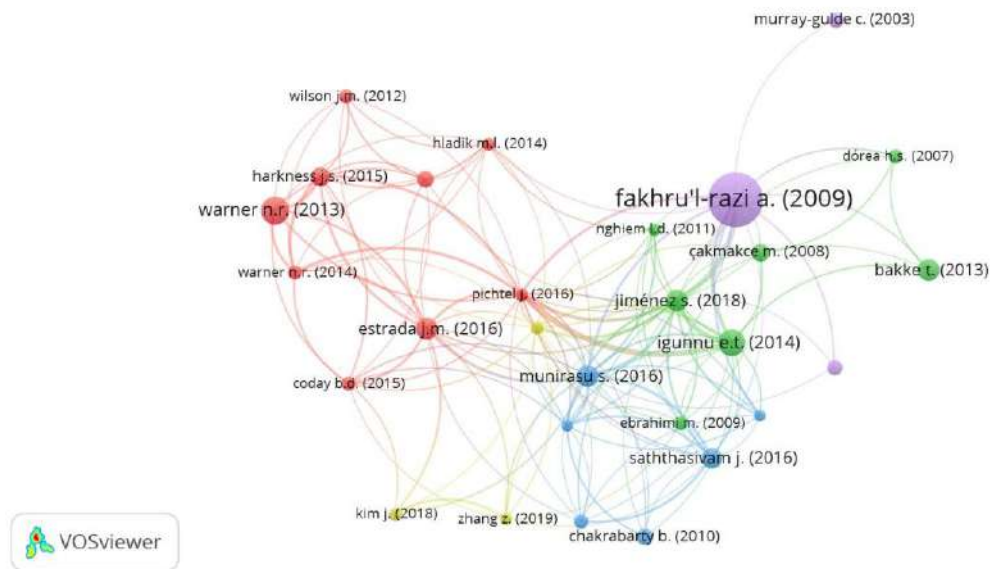
Na Tabela 20 é apresentado o peso das conexões do mapa de ligação bibliográfica ilustrado na Figura 22 para ecotoxicidade, ela foi obtida exportando a tabela que alimenta o

visual da Figura 22 e permite observar o número de citações e o peso que as conexões apresentam para os termos. A média para as conexões desses termos é de aproximadamente 4.

Tabela 20 - Pesos das conexões do mapa bibliográfico da Figura 16 exportado do *Vosviewer*

Documento	Citações	Peso das conexões
he y. (2017)	92	9
blewett t.a. (2017)	65	8
orem w. (2014)	224	7
sturve j. (2006)	93	7
nero v. (2006)	110	6
clemente j.s. (2004)	103	6
meier s. (2007)	79	6
røe utvik t.i. (1999)	229	5
stringfellow w.t. (2017)	66	5
bessa e. (2001)	64	5
henderson s.b. (1999)	81	4
campos j.c. (2002)	154	3
jiang m. (2014)	147	3
thomas k.v. (2004)	71	3
cordes e.e. (2016)	166	2
hansen b.h. (2008)	82	2
odeigah p.g.c. (1997)	72	2
li g. (2006)	102	1
hladik m.l. (2014)	94	1
jones d. (2011)	92	1
murray-gulde c. (2003)	123	0
rehman k. (2018)	107	0
strømgren t. (1995)	67	0

Figura 23 - Mapa de ligação bibliográfica para os trabalhos sobre AP vinculados a tratamentos



Na Tabela 21 é apresentado o peso das conexões do mapa de ligação bibliográfica ilustrado na Figura 23 para tratamentos, ela foi obtida exportando a tabela que alimenta o visual da Figura 23 e permite observar o número de citações e o peso que as conexões apresentam para os termos. A média para as conexões desses termos é de aproximadamente 31.

Tabela 21 - Pesos das conexões do mapa bibliográfico da Figura 17 exportado do Vosviewer

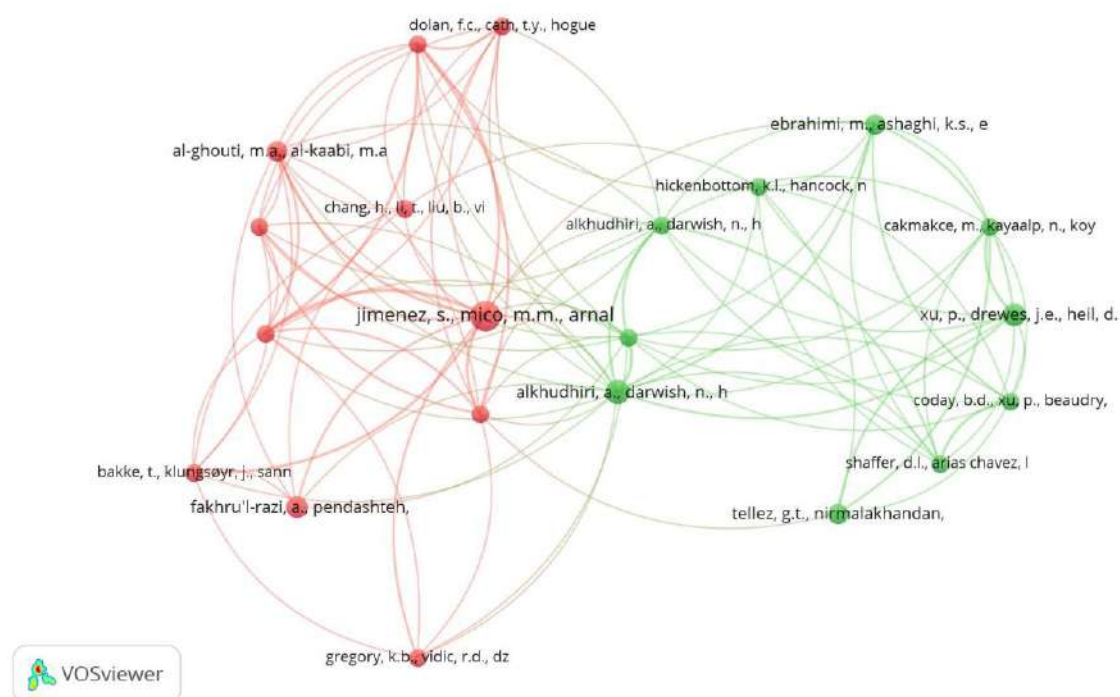
Documento	Citação	Peso das conexões
jiménez s. (2018)	239	118
pichtel j. (2016)	86	101
igunnu e.t. (2014)	368	93
fakhrul-razi a. (2009)	1498	79
munirasu s. (2016)	246	73
estrada j.m. (2016)	243	55
harkness j.s. (2015)	183	46
coha m. (2021)	81	45
jepsen k.l. (2018)	66	41
saththasivam j. (2016)	212	39
warner n.r. (2014)	104	38
warner n.r. (2013)	387	32
coday b.d. (2015)	108	27
zhang y. (2010)	77	20
nghiêm l.d. (2011)	82	18
zhang z. (2019)	64	17

kim j. (2018)	84	16
etcheper r. (2017)	106	16
hladik m.l. (2014)	94	16
jiang m. (2014)	147	15
wilson j.m. (2012)	102	12
ebrahimi m. (2009)	103	11
chakrabarty b. (2010)	150	9
çakmakce m. (2008)	166	9
bakke t. (2013)	241	8
dórea h.s. (2007)	98	8
alley b. (2011)	113	5
murray-gulde c. (2003)	123	1
slutz j. (2012)	62	0
bilstad t. (1996)	75	0
hansen b.r. (1994)	114	0

Nas Figura 24 e 25, é ilustrado os levantamentos por cocitação para tratamentos e ecotoxicidade respectivamente, que foi obtido usando os trabalhos resultantes das *queries* de busca anteriores com unidade de análise sendo referências citadas, *full counting* como método de contagem e mantendo os demais parâmetros padrões. O propósito na estratégia seria obter os autores mais citados no campo de pesquisa almejado.

Para construção dos mapas, importou-se no *Vosviewer* o mesmo csv.file dos levantamentos para as Figuras 22 e 13. Entretanto, dessa vez, além da opção pelo método de cocitação para a visualização, setou-se como unidade de análise referências citadas com um número mínimo de 5 citações, entendendo como parâmetro ótimo para visualização da rede. O resultado foi de 23 autores para ecotoxicidade e tratamentos após o refino.

Figura 24 - Mapa de cocitação para os trabalhos sobre AP vinculados a tratamentos



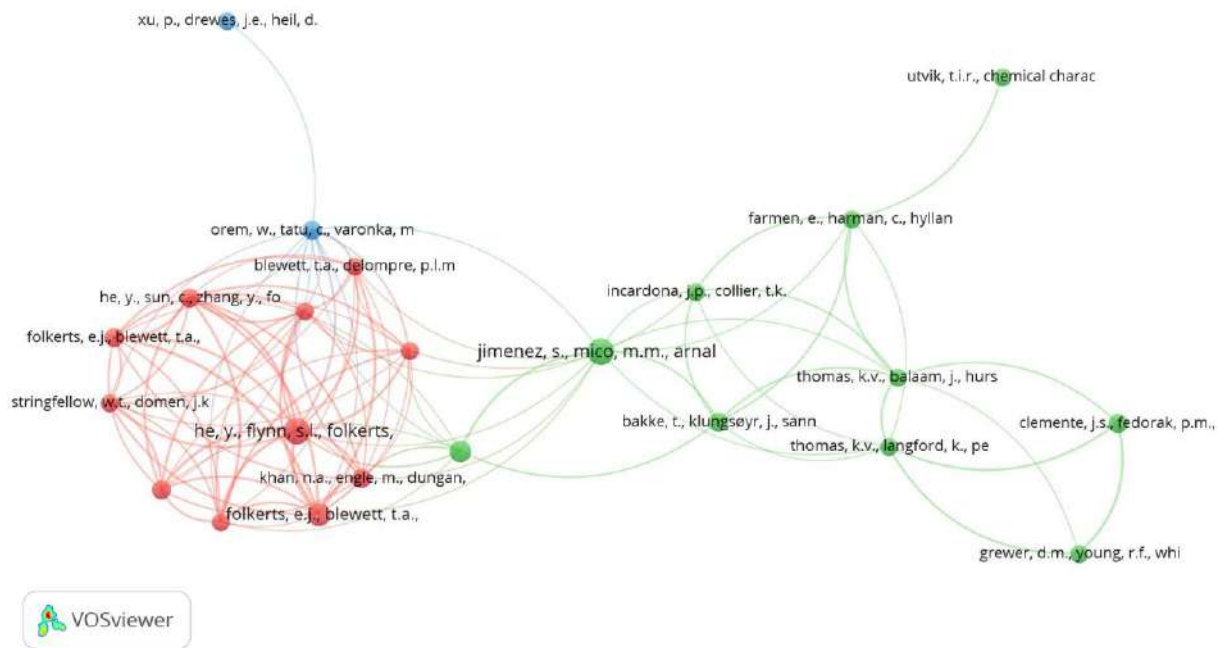
Na Tabela 22 é apresentado o peso das conexões do mapa de cocitação ilustrado na Figura 24 para tratamentos, ela foi obtida exportando a tabela que alimenta o visual da Figura 24 e permite observar o número de citações e o peso que as conexões apresentam para os termos.

Tabela 22 - Pesos das conexões do mapa bibliográfico da Figura 18 exportado do Vosviewer

Referência citada	Peso dos links
al-ghouti, m (2019)	15
alkhudhiri, a (2012)	18
alkhudhiri, a (2013)	26
bakke, t (2013)	10
cakmakce, m (2008)	11
chang, h (2019)	7
coday, b (2014)	12
dickhout, j (2017)	12
dolan, f (2018)	11
ebrahimi, m (2009)	12
fakhru'l-razi, a (2009)	16
gregory, k (2011)	7
hickenbottom, k (2013)	8
jimenez, s (2019)	19
jimenez, s (2018)	30
luek, j (2017)	17
macedonio, f (2014)	20

petrowiki (2017)	0
shaffer, d (2013)	11
skovhus, t (2017)	0
tellez, g (2002)	7
u.s. environmental protection agency: washington, dc (2005)	0
xu, p (2008)	14

Figura 25 - Mapa de cocitação para os trabalhos sobre AP vinculados a ecotoxicidade



Na Tabela 23 é apresentado o peso das conexões do mapa de cocitação ilustrado na Figura 25 para ecotoxicidade, ela foi obtida exportando a tabela que alimenta o visual da Figura 25 e permite observar o número de citações e o peso que as conexões apresentam para os termos.

Tabela 23 - Pesos das conexões do mapa bibliográfico da Figura 19 exportado do *Vosviewer*

Referência citada	Peso dos links
he, y (2017)	49
folkerts, e (2017a)	39
he, y (2018)	34
folkerts, e (2017b)	29
blewett, t (2017a)	28
he, y (2018)	27
vengosh, a (2014)	27
khan, n (2016)	25
blewett, t (2017b)	21

blewett, t (2018)	20
stringfellow, w (2014)	20
orem, w (2014)	18
jimenez, s (2018)	15
fakhru'l-razi, a (2009)	14
thomas, k (2004)	13
thomas, k (2009)	13
bakke, t (2013)	11
farmen, e (2010)	10
clemente, j (2005)	9
incardona, j (2004)	9
grewer, d (2010)	8
utvik, t (1999)	2
xu, p (2008)	1

Os levantamentos por ligação bibliográfica para tratamentos e ecotoxicidade da água produzida trouxeram relevantes fontes informações para aprofundamento na análise do tema. O levantamento ilustrado na Figura 22 para a ecotoxicidade do efluente, mostra røe utvik t.i. (1999) como a fonte mais citada dentro desse campo de busca com um total de 229 citações na Scopus. Sendo assim, uma fonte que se mostra confiável e respeitado cientificamente para buscas acerca do tema. Uma análise pertinente, observando o peso dos links dessa fonte no mapa, é que ela acumula elevadas citações oferecendo uma estrutura de trabalho que compila fontes dentro da média da rede. Ou seja, ele tem uma quantidade média de fontes bibliográficas compartilhada com os demais pares da rede temática. Sendo assim, se mostra como uma boa fonte a ser consultada e que provavelmente vai trazer algumas informações dos pares, ainda que talvez desatualizada para alguns dados em função de publicação em 1999.

Por essa mesma linha de raciocínio cordes e.e. (2016) se mostra como uma fonte bem referenciada, com um total de 166 citações. Entretanto, pelo peso dos links do trabalho dele, ele seria uma fonte com um quantidade abaixo da média de fontes compartilhada com seus pares dentro dessa rede temática. Sendo assim, a expectativa é que essa seja uma fonte conceituada e que vai trazer informações que estejam mais fora dessa rede, ou seja, mais novidades.

No que tange ao levantamento por cocitação para ecotoxicidade, a fonte mais citada é a he, y. et al (2017), totalizando um total de 11 citações. Simultaneamente, com base no peso dos links dele, ele se mostra como aquele com maior peso. Ou seja, ele se coloca como trabalho tanto bem visto cientificamente e bem referenciado no campo de busca ilustrado do mapa bibliográfico.

Enquanto para tratamentos, Jiménez et al (2018), totalizando um total de 14 citações se mostra como a fonte mais citada. Da mesma forma, ele é aquele com maior peso nos links na rede. Sendo assim, ele alia a relevância científica à importância dentro da rede temática levantada no mapa.

Por fim, uma curiosidade a ser levantada nesse levantamento por cocitação é que o trabalho de Jiménez et al (2018) é uma referência levantada tanto no mapa de ecotoxicidade quanto de tratamentos. No de ecotoxicidade, ele apresenta o mesmo número de citações que He, Y. et al (2017), mas um peso dos links abaixo da média, sinalizando que dentro do campo de busca usado para ecotoxicidade ele não é tão significativamente referenciado, o que não é o caso no levantamento para tratamentos. Ou seja, Jiménez et al (2018) é um trabalho que aborda água produzida seja em termos de ecotoxicidade ou de tratamentos, mas ele tem um foco e relevância maior para aprofundamento acerca de tratamentos para água produzida, provavelmente tratando o tema de ecotoxicidade secundariamente. Um indicativo maior para essa interpretação é o título do trabalho “State of the art of produced water treatment”.