



**FACULDADE DE TECNOLOGIA E CIÊNCIAS**  
**DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU***  
**MESTRADO PROFISSIONAL EM TECNOLOGIAS APLICAVEIS À**  
**BIOENERGIA**

**PROPOSTA PARA APROVEITAMENTO DE ÁGUA DE LAVAGEM  
DO BIODIESEL NOS POÇOS INJETORES DE ÁGUA EM CAMPOS  
DE PETRÓLEO *ONSHORE***

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**ARY GUSTAVO BRITTO BRISIO**

**Salvador-BA, Brasil**

**2009**

PROPOSTA PARA APROVEITAMENTO DE ÁGUA DE LAVAGEM  
DO BIODIESEL NOS POÇOS INJETORES DE ÁGUA EM CAMPOS  
DE PETRÓLEO *ONSHORE*

*ELABORADA POR*

**ARY GUSTAVO BRITTO BRISIO**

Dissertação apresentada como requisito final à obtenção do Grau de Mestre Profissional em Tecnologias Aplicáveis à Bioenergia do Curso de Mestrado Profissional Tecnologias Aplicáveis à Bioenergia da Faculdade de Tecnologia e Ciências de Salvador - BA.

Orientador: MARIO GANDRA

**SALVADOR**

**2009**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA E CIÊNCIAS**  
**MESTRADO PROFISSIONAL EM TECNOLOGIAS APLICAVEIS À**  
**BIOENERGIA**

**A Comissão Examinadora, abaixo assinada,**

**APROVA a Dissertação de Mestrado**

**PROPOSTA PARA APROVEITAMENTO DE ÁGUA DE LAVAGEM  
DO BIODIESEL NOS POÇOS INJETORES DE ÁGUA EM CAMPOS  
DE PETRÓLEO *ONSHORE***

*ELABORADA POR:*

**ARY GUSTAVO BRITTO BRISIO**

como requisito final para a obtenção do Grau de **MESTRE PROFISSIONAL** em  
**TECNOLOGIAS APLICAVEIS À BIOENERGIA**

**COMISSÃO EXAMINADORA:**

---

Prof. Dr. Mário Gandra – orientador - FTC

---

Prof. Dr. Cleber André Cechinel – FTC

---

Prof. Dr. José Baptista de Oliveira Junior – Instituição UFBA

Salvador-BA, janeiro de 2010.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, que me concedeu a graça de alcançar este ideal; aos meus pais, Ary e Tânia, que me deram o apoio necessário para esta conquista; à minha irmã Maria Carolina, fonte de força e carinho; à minha esposa Aline, pela paciência e compreensão; ao amigo MSc. Eng<sup>o</sup> Ricardo Caselli Moni, atual Gerente de Meio Ambiente da Petrobrás e ex-Gerente da divisão de Utilidades e de Injeção de Água da Bacia de Campos, por sua colaboração nos comentários, idéias e opiniões para a elaboração da minha dissertação; ao amigo, advogado, Otávio Fróis, por sua colaboração na ortografia, revisão gramatical desta Dissertação.

Ao Dr. Ednildo Andrade Torres, por fornecer as informações tão necessárias para a elaboração desta proposta.

## RESUMO

### PROPOSTA PARA APROVEITAMENTO DE ÁGUA DE LAVAGEM DO BIODIESEL NOS POÇOS INJETORES DE ÁGUA EM CAMPOS DE PETRÓLEO ONSHORE

**Autor Msc.: ARY GUSTAVO BRITTO BRISIO**

**Orientador Dr.: MARIO GANDRA**

A indústria de biodiesel no Brasil está produzindo grande quantidade do biocombustível e a venda de toda a produção é possibilitada pela política nacional. Entretanto, as empresas produtoras encontram uma dificuldade que reflete um gargalo tecnológico na produção de biodiesel: a água de lavagem. Durante o processo de produção de biodiesel, uma grande quantidade de água é usada nas etapas finais (lavagem do combustível). Esta água, além de conter taxas variáveis de sabões e sais, apresenta ainda alto teor metanol/etanol, subproduto principal. Essa água resultante não pode ser descartada diretamente em corpo d'água natural sem prévio tratamento. Entretanto, o tratamento desse efluente é caro e praticamente inviabilizaria a produção das empresas, particularmente das pequenas e médias. O reuso dessa água é uma possibilidade limitada, pois poucos processos poderiam utilizar tal nível de contaminantes. No entanto, existe um processo que poderia utilizar esse efluente sem prejuízo: a extração de petróleo. Os campos produtores de petróleo utilizam a injeção de gás ou água para aumentar a pressão interna dos poços, melhorando a recuperação do óleo. Essa estratégia é simples para os campos *offshore*, pois estes utilizam a própria água do mar (sem custos). Os poços *onshore*, entretanto, não dispõem dessa facilidade e, além disso, água é um insumo caro no mundo moderno atual. Este trabalho caracteriza o problema da água de lavagem do biodiesel, a questão ambiental sobre qualidade da água e formula uma proposta para o reuso deste efluente em campos de petróleo *onshore*.

**Palavras-chave:** água; meio-ambiente; produção; rentabilidade; biodiesel; petróleo.

**FACULDADE DE TECNOLOGIA E CIÊNCIAS  
CURSO DE MESTRADO PROFISSIONAL EM  
TECNOLOGIAS APLICAVEIS À BIOENERGIA  
SALVADOR, JANEIRO – 2010.**

# PROPOSTA PARA APROVEITAMENTO DE ÁGUA DE LAVAGEM DO BIODIESEL NOS POÇOS INJETORES DE ÁGUA EM CAMPOS DE PETRÓLEO ONSHORE

**Author Msc.: ARY GUSTAVO BRITTO BRISIO**

**Advisor Dr.: MARIO GANDRA**

Biodiesel industry in Brazil is producing large amounts of this new biofuel and, as federal government laws established, the whole production is bought federal agencies. But the manufacturers are facing a technological difficulty, which is the concomitant generation of waste water. This water is used in the final steps of biodiesel production and is used to wash out biodiesel impurities. This effluent contains variable amounts of soaps, salts and methanol/ethanol. Discharging directly and rawly to the sew is out of question, as this procedure would require previous treatment. This is no easy option, because this treatment is expensive and its cost could determine the economic survival of small and medium producers. Reuse of this water is a delicate option, since no much processes could use such a contaminated waste. Nevertheless, oil fields could use it as a source for their procedure of injecting fluids to raise internal pressure of the extraction wells, which improve oil recuperation. This strategy is quite simple for offshore fields, since they can use sea water. Onshore fields, on the other hand, have to deal with the high costs of proper water acquisition. The present work describes the problem of biodiesel wash water, the environmental question involving it and suggest a reuse option to this effluent as an inject fluid for onshore oil fields.

**Key-words:** water; environment; production; profitability; biodiesel; oil.

# ÍNDICE

<b>RESUMO</b> .....	v
<b>ABSTRACT</b> .....	vi
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	xiii
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xiv
<b>LISTA DE ABREVIATURA E SÍMBOLOS</b> .....	xv
<b>1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b> .....	1
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	5
2.1 A água .....	5
2.1.1 A importância da água .....	5
2.1.2 Controle de Recursos Hídricos .....	7
2.1.3 Reaproveitamento da Água .....	8
2.1.4 Fontes de Poluentes da Água .....	9
2.2 Policiamento e fiscalização da atividade ambiental .....	11
2.2.1 Uso da água sob o ponto de vista jurídico .....	11
2.2.2 A regulamentação da utilização das águas no estado da Bahia .....	13

2.2.3	Considerações gerais sobre o poder de polícia .....	14
2.2.4	Avaliação de impacto ambiental .....	15
2.2.5	Licenciamento ambiental .....	16
2.2.5.1	Licença ambiental .....	16
2.2.5.2	Legislação aplicável .....	16
2.3	A expedição de licença pública no estado da Bahia .....	17
2.4	Parâmetros a serem controlados .....	18
2.5	O Petróleo .....	18
2.5.1	O Petróleo no Nordeste .....	22
2.5.2	Recuperação do Petróleo .....	23
2.6	A água produzida .....	26
2.6.1	Principais Íons Presentes na Água produzida .....	27
2.6.2	Representação gráfica da composição - o Diagrama Stiff .....	31
2.6.3	Componentes da Água Produzida .....	31
2.6.4	Componentes inorgânicos .....	33



2.6.5	Componentes Orgânicos .....	35
2.6.6	Insumos Químicos .....	38
2.6.7	Água produzida dos Campos de Cassarongongo (CSS) e Mata de São João (MSJ) .....	39
<b>3.</b>	<b>ASPECTOS AMBIENTAIS .....</b>	<b>42</b>
3.1	Efeito salinidade .....	43
3.2	Influência dos metais pesados .....	43
3.3	Toxicidade causada por componentes orgânicos solúveis .....	44
3.4	Influência dos metais insolúveis .....	44
3.5	Toxicidade causada por insumos químicos utilizados nas operações .....	45
<b>4.</b>	<b>INJEÇÃO DE ÁGUA PRODUZIDA .....</b>	<b>46</b>
4.1	Injeção de água .....	46
4.2	Processo de injeção de água produzida .....	46
4.3	Opções para o descarte de água produzida .....	46
4.4	Descarte em terra – reinjeção em poços .....	47
4.5	Descarte no mar – Resolução 393/07 do CONAMA .....	48
4.6	Outros métodos não-usuais .....	48

<b>5.</b>	<b>BIODIESEL.....</b>	<b>50</b>
5.1	Água de lavagem do biodiesel .....	50
5.2	Processo de obtenção do biodiesel .....	50
5.2.1	As matérias-primas utilizadas na obtenção do biodiesel .....	50
5.2.2	O mecanismo da transesterificação .....	55
5.2.3	Obtenção do biodiesel .....	56
5.3	Finalidade da lavagem do biodiesel .....	59
5.4	Descarte da água de lavagem do Biodiesel .....	61
<b>6.</b>	<b>ESTUDO DE CASO: APROVEITAMENTO DA ÁGUA DE LAVAGEM DO BIODIESEL EM POÇOS DE RECUPERAÇÃO SECUNDÁRIA POR ÁGUA .....</b>	<b>63</b>
6.1	Campo típico de petróleo com processo de recuperação secundária no nordeste .....	63
6.2	Descrição (processo e volumes envolvidos) .....	64
6.3	Qualidade requerida da água de injeção .....	66
6.3.1	Formação de BRS ou SRB ( <i>Sulfate Reducing Bacteria</i> ) .....	67
6.3.2	Como evitar o particulado .....	68
6.4	Planta de biodiesel típica no nordeste .....	70
6.5	Descarte da água de lavagem – qualidade final da água de lavagem .....	75

6.6	Tabela comparativa / Água Produzida (injeção) – Água de lavagem do biodiesel .....	76
<b>7.</b>	<b>ÁGUA DE LAVAGEM DO BODIESEL X ÁGUA PRODUZIDA (ÁGUA DE INJEÇÃO) .....</b>	<b>77</b>
7.1	Compatibilidade química .....	78
7.2	Custos de tratamento da água de biodiesel nos poços injetores .....	78
7.2.1	Mão-de-obra .....	78
7.2.2	Manutenção .....	79
7.2.3	Investimento .....	79
7.2.4	Custos operacionais .....	80
7.2.5	Custo de transporte .....	81
7.2.6	Custo Total .....	82
7.3	Proposta .....	83
7.4	Comparando os gastos com a planta Comanche .....	84
7.4.1	Dados da empresa .....	84
7.4.2	Custos para Tratar a água de Lavagem do Biodiesel antes de injetá-la .....	85
7.4.3	Custos para Transportar a água de Lavagem do biodiesel da Comanche para Estação Cassarongongo .....	87
7.4.4	Custos total para planta Comanche .....	87
<b>8.</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>89</b>

<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>94</b>
<b>GLOSSÁRIO .....</b>	<b>99</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 01** Escala Stiff
- Figura 02** Mecanismo da reação de transesterificação de óleos vegetais com catálise alcalina.
- Figura 03** Etapas do mecanismo da reação de transesterificação de óleos vegetais com castálise
- Figura 04** Processo da Produção do Biodiesel
- Figura 05** Cavalo de Pau - <http://www.blogspetrobras.com.br/fatosedados/wp-content/uploads/2009/12/cavalo-de-pau.jpg>
- Figura 06** Árvore de Natal - <http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Eruptionskreuz.jpg>
- Figura 07** Planta típica de biodiesel da UFBA

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 01** - Resultado de Análise da Água Produzida no Campo de Cassarongongo

**Tabela 02** - Composição da Água Produzida no Campo de Cassarongongo e no Campo de Mata de São João (MJS)

**Tabela 03** - Composição de Ácidos Graxos de Alguns Óleos Vegetais (%)

**Tabela 04** - Análises físico-químicas das águas de lavagem de biodiesel de mamona.

**Tabela 05** – Principais padrões ambientais.

**Tabela 06** - Comparativa da água produzida\* e da água da lavagem do biodiesel, com os principais parâmetros

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

**AIA** - avaliação de impacto ambiental  
**ANA** - Agência Nacional de Águas  
**CEPRAM** - Conselho Estadual do Meio Ambiente  
**CERB** - Companhia de Engenharia Ambiental da Bahia  
**CNP** - Conselho Nacional do Petróleo  
**CONAMA** – Conselho Nacional do Meio Ambiente  
**CONERH** - Conselho Estadual de Recursos Hídricos  
**DBO**: *DBO* é a abreviatura de Demanda Bioquímica de Oxigênio  
**E<sub>A</sub>** . eficiência do varrido horizontal  
**ECO-92** - Conferência Mundial do Meio Ambiente  
**EIA-RIMA** - estudo de impacto ambiental e respectivo relatório  
**ETE** - estação de tratamento de efluentes  
**FPSO** - Flutuante Produção Estocagem e Descarregamento  
**IMA** - Instituto do Meio Ambiente  
**INGÁ** - Instituto de Gestão das Águas e Clima  
**PPM**: partícula por milhão.  
**RIMA** - Relatório do Estudo de Impacto Ambiental  
**SEMA** - Secretaria do Meio Ambiente  
**SGA** - Sistema de Gestão Ambiental

## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A atividade petrolífera, como é de notório conhecimento, utiliza-se dos elementos; água, petróleo e óleo, em grande quantidade. Contudo, esta atividade tem sido desenvolvida sob um novo paradigma, onde se evidencia a necessidade de promover a preservação ambiental e utilização racional dos recursos naturais. Desta forma, não só a atividade petrolífera, na verdade, toda e qualquer atividade comercial ou empresarial exercida, deverá pautar-se pelo cumprimento das leis ambientais.

Não se trata apenas de preservar, a todo custo, o meio ambiente. Esta proteção, necessária, inclusive para a existência humana, não pode privar o homem de exercer as suas atividades. É sabido que qualquer atividade exercida poderá acarretar alguma consequência ambiental. Deve-se encontrar um equilíbrio, que permita alcançar estes dois objetivos: o exercício de uma atividade; no caso, a petrolífera e a preservação ambiental. (GLOSSÁRIO, 2010)

Como é evidente, a atividade petrolífera poderá causar maior número de danos ao meio ambiente, se comparado com várias outras. Há busca por alcançar um modelo de produção, o qual permita alcançar um maior aproveitamento da água de lavagem do biodiesel, em especial, nos poços injetores em campos de petróleo *onshore*.

O modelo ideal de produção petrolífera é aquele que promove (ou ‘permite’ mesmo) o máximo aproveitamento da água de lavagem do biodiesel, em especial, nos poços injetores em campos de petróleo *onshore*. Constitui pré-requisito essencial, para compreender de forma devida a importância do seu devido aproveitamento, um prévio conhecimento acerca da importância da água e do petróleo. Diante disso, é importante destacar a “água produzida”, sua origem, os seus constituintes e destino; como também, as suas características químicas e os impactos, que podem ser causados ao meio ambiente. (VASQUEZ, s/d)

Tanto a produção de petróleo quanto o manejo da “água produzida” constituem projetos com vários pontos em comum. Deve-se ter em mente que a última é responsável pela acumulação, preservação e, se não for tratada devidamente, poderá também provocar a deterioração de uma jazida de hidrocarbonetos.



Em regra, a produção de óleo e gás é concomitante à produção de água. Esta última, produzida com petróleo, é formada por água da formação (denominada “conata”), água injetada na formação e/ou, no caso de produção de gás, água condensada. Esta água pode ainda conter fluidos residuais de outros processos e produtos químicos, os quais já foram utilizados, durante a movimentação; tais como: desemulsificantes, inibidores de corrosão, biocidas, detergentes, dispersantes etc.(TARDELLI, 2007)

De todo este processo de exploração e produção de óleo, a água produzida representa o elemento com o maior volume a ser descartado, na hipótese de meio para o final da vida útil de um campo. Esta água produzida possui uma composição bastante complexa, que também pode ser altamente variável. Ela é formada por água (H<sub>2</sub>O) - evidentemente o seu maior componente – e, também, por quantidades menores de constituintes orgânicos e inorgânicos. Além disso, é possível a presença de produtos de corrosão, bactérias e grãos de rochas de formação, bem como por óleo e gases dissolvidos.

Há muito tempo logrou-se elaborar um procedimento, o qual permitisse alcançar um descarte, em grande volume, desta água produzida. Todavia, apenas recentemente os estudos foram direcionados, de forma a proceder à devida avaliação dos riscos que poderiam estar sendo gerados para as comunidades aquáticas presentes no corpo receptor (GABARDO, 1996).

A legislação ambiental brasileira já impôs vários limites para o descarte, os quais nem sempre são facilmente atingidos. Por várias vezes, torna-se necessário desprender um enorme esforço para que se consiga enquadrar a empresa, dentro dos parâmetros traçados pelo legislador. Para o descarte da água produzida *offshore*, a legislação definiu um limite próprio. Assim, em um processo de licenciamento ambiental, deverá ser levada em conta a distribuição da água na massa oceânica. (ARAÚJO, 2009)

Desta forma, temos por um lado o processo onde determinada quantidade de poços é disponibilizada para o procedimento de recuperação secundária. Temos, ainda, o fato, segundo o qual volumes de água são sempre necessários - ainda que não se encontrem disponíveis em terra. Neste contexto, surge a alternativa do uso de água de lavagem do biodiesel que, no tocante ao seu enquadramento, poderia ser aproveitada nestes processos de recuperação *onshore*, sempre que se encontrarem próximos às já mencionadas plantas.

## 1.1 Apresentação do problema

As Empresas de pequeno e médio porte de biodiesel não estão conseguindo sobreviver no mercado, por causa da água de lavagem do biodiesel. Atualmente, não conseguem descartar a água sem poluir o meio ambiente e/ou gerar elevados custos para o tratamento desta água.

Outro problema seria nas empresas de exploração e produção de petróleo, pois para aumentar a produção de petróleo nos poços antigos, precisa aumentar pressão no reservatório e o método mais usado é a injeção de água produzida; no qual, o mais econômico e usado é o de reinjetar a água produzida nos poços pilotos, que são poços já existentes, os quais não produzem ou produzem um volume muito pequeno e, são usados para um determinado fim; nesse caso (dissertação), são usados para injetar água produzida ou fluidos, com finalidade de aumentar a pressão no reservatório, a fim de aumentar o volume produzido.

Geralmente, transforma-se um poço produtor em poço injetor, ou se preferir, poços estratégicos, que são poços geralmente novos, ou seja, poços perfurados para aquele devido fim; no contexto, perfurar para ser um poço injetor. A maioria das empresas de exploração e produção de petróleo precisa de um volume maior que o produzido; utilizando as águas dos mares.

Diante desta problemática, pretende-se ter como grande questão: Como sanar os problemas, relacionados acima, com custos reduzidos e sem danificar o meio ambiente? O que fazer com a água de lavagem do biodiesel?

## 1.2 Objetivo Geral

O presente trabalho se propõe a realizar um estudo sistemático sobre a utilização de água de lavagem de Biodiesel, para a recuperação de petróleo *onshore* ou como um método de descarte do processo, bem como avaliar as condições técnico-financeiras do referido procedimento e, compreender, de forma devida o seu devido aproveitamento, um prévio conhecimento acerca de toda a importância da água e do pe-

tróleo, como também, analisar, as suas características químicas e os impactos, os quais podem ser causados, ao meio ambiente.

### **1.3 – Objetivos específicos**

- Avaliar a compatibilidade físico-química da água de lavagem do biodiesel para sua aplicação em poços de petróleo (injeção).
- Calcular os custos de aplicação (tratamento químico e logística) da água de lavagem do biodiesel em poços injetores *onshore*.
- Comparar e discutir financeiramente a viabilidade de tratamento da água de lavagem de biodiesel para descarte ou para injeção em poços de petróleo.
- Criar um sistema de benefício financeiro e ambiental para empresas de biodiesel e empresas de exploração e produção de petróleo.

## **2. REVISÃO DA LITERATURA**

### **2.1 – A água**

Os usos da água, quando outorgados podem ser cobrados e, isso implica que a cobrança pelo lançamento de efluentes pode ser um mecanismo de indução à redução de cargas poluidoras, desde que seja devidamente definida. A cobrança por si só já é um instrumento inibidor, pois quanto maior for a carga poluidora maior serão os gastos da cobrança pelo uso da água. (PORTO, 2002).

Mesmo diante de sua inegável importância, o homem não tem dado a devida atenção à preservação deste elemento. Desta forma, ao longo de sua história, o homem polui os oceanos, rios e nascentes, comprometendo inclusive a sua própria sobrevivência.

Neste contexto, é necessária a utilização de normas de qualidade das águas, garantindo os padrões de qualidade para os usos múltiplos desejados pela comunidade, preservando a qualidade para a vida e demais usos.

#### **2.1.1 – A importância da água**

Considerado o componente mais importante para a sobrevivência da vida no planeta, a água é o bem natural mais valioso de qualquer nação. Além de cobrir aproximadamente 70% da superfície da Terra, suas propriedades controlam as condições climáticas, possibilitando, que nela exista vida e que se desenvolvam todas as atividades do homem, bem como a sua saúde e o seu bem-estar.

Mais de 97% da água existente no planeta é formada por água salgada, contida nos oceanos e mares. A água salgada é imprópria para a maior parte da utilização, normalmente, atribuída à água. A denominada água doce representa apenas 3% da água total, sendo que a maior parte encontra-se congelada nos círculos polares, os quais cobrem 10% da superfície da Terra e 0,6% é água doce disponível, diretamente para o consumo humano. Destes 0,6%, 97% correspondem às águas subterrâneas e, apenas 3% apresentam-se na forma de água superficial nos lagos e rios. (CECERE, Regina).

A água doce é distribuída de forma bastante desigual em todo o planeta. Lugares como o Oriente Médio, África, América Central e oeste dos EUA já se encontram carentes do mesmo. Esta escassez pode ter sua origem em uma série de fatores, dentre os quais ressalvem a limitação de fontes, a existência de grandes demandas e a sua utilização ineficiente.

Quanto à existência de recursos hídricos, o Brasil pode ser considerado um país extremamente privilegiado. Afinal, possui aproximadamente 20% dos recursos de água doce aproveitáveis do planeta e, dispõe de um volume armazenado de 58.000 km<sup>3</sup> de água subterrânea e 257.790 m<sup>3</sup>/s veiculado nas coleções superficiais. (DALTRO FILHO, 1998).

A água não é um elemento estático, participa de um ciclo perpétuo, denominado de ciclo hidrológico. A água evapora-se da superfície do planeta, condensa-se na atmosfera e volta ao solo. Na terra firme, parte dessa precipitação volta para o mar, através dos rios, parte, evapora-se outra vez e o restante infiltra-se no subsolo, fluindo muito lentamente de volta ao mar.

Os recursos hídricos têm profunda importância no desenvolvimento de diversas atividades econômicas. Em relação à produção agrícola, a água pode representar até 90% da composição física das plantas. A falta de água, em períodos de crescimento dos vegetais, pode destruir lavouras e até ecossistemas, devidamente, implantados. Na indústria, para se obter diversos produtos, a quantidade de água necessária são muitas vezes superiores ao volume produzido. De maneira geral, 10% da utilização da água vai para o abastecimento público, 23% para a indústria e 67% para a agricultura. (MOSS, Gerar e Magi, 2009).

A água doce utilizada pelo homem vem das represas, rios, lagos, açudes, reservas subterrâneas e, em certos casos do mar (após, um processo chamado dessalinização). A água para o consumo é armazenada em reservatórios de distribuição e depois enviada para grandes tanques e caixas de água de casas e edifícios. Após o uso, a água segue pela rede de captação de esgotos. Antes de voltar à natureza, ela deve ser novamente tratada, para evitar a contaminação de rios e reservatórios. (MOSS, Gerar e Magi, 2009).

Em contrapartida, as maiores concentrações populacionais do País encontram-se nas capitais, distantes dos grandes rios brasileiros; como, o Amazonas, o São Francisco e

o Paraná. O maior problema de escassez ainda se encontra no Nordeste, onde a falta de água por longos períodos tem contribuído para o abandono das terras e para a migração aos centros urbanos; como, São Paulo e Rio de Janeiro, agravando ainda mais o problema da escassez de água, nestas cidades. (MOSS, Gerar e Magi, 2009).

Além disso, a qualidade dos rios e lagos brasileiros vem sendo comprometida pela queda de qualidade da água, disponível para captação e tratamento. Na região amazônica e no Pantanal; tais como, o Madeira, o Cuiabá e o Paraguai já apresentam contaminação pelo mercúrio, metal utilizado no garimpo e, pelo uso de agrotóxicos nos campos de lavoura. Nas grandes cidades, esse comprometimento da qualidade é causado por despejos de esgotos domésticos e industriais.

### **2.1.2 – Controle de Recursos Hídricos**

Em 1988, foi promulgada uma nova Constituição, a qual, no inciso XIX do seu art. 21, determinou a sua obrigação de instituir um sistema nacional de gerenciamento de recursos hídricos e de definir critérios de outorga de direitos do seu uso.

A partir das últimas décadas do século passado e, diante de alertas, como as discussões ocorridas na Conferência Mundial do Meio Ambiente (ECO-92), além da dramática realidade do mau aproveitamento da água, o governo brasileiro passou a adotar medidas, no intuito de minorar os problemas já verificados. Evidenciou-se, portanto, a necessidade de alterar este quadro, uma vez não mais se poderia fazer um uso indiscriminado de recurso tão precioso e finito.

Em dezembro de 1996, após uma longa tramitação, o Congresso Nacional promulgou lei que estabelecia a nova Política Nacional de Recursos Hídricos e criou o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos. Assim, em 08 de janeiro de 1997, foi sancionada a lei nº 9.433/97, criando um sistema que proporcionava os instrumentos necessários para que se promovesse a sua utilização de forma sustentável. A implantação, destes mecanismos, será feita pelo poder executivo. Para auxiliá-lo na consecução destes objetivos foi criada, através da lei nº 9.984/2000, a Agência Nacional de Águas (ANA), órgão gestor dos recursos hídricos de domínio da União.

Os Estados, além de elaborarem suas próprias constituições, também legislaram sobre o assunto e, promulgaram normas no sentido de permitir que a água, recurso natural essencial à vida, ao desenvolvimento econômico e ao bem-estar social, possa ser controlada e utilizada, em padrões de qualidade satisfatórios, por seus usuários atuais e futuros.

Mesmo que este processo não conte com a devida participação - seja ela popular ou do Poder Público - podemos concluir que se encontra em marcha uma mudança na forma de encarar os efeitos das atividades humanas sobre o meio natural. Não apenas se consolida o fim da visão da água como um recurso abundante, bem como se evidencia a necessidade de sua imprescindível preservação. Assim, além da necessidade de reverter a degradação dos recursos naturais, passa-se a conceder às políticas públicas a expectativa de preservação dos recursos naturais.

### **2.1.3 – Reaproveitamento da Água**

Tendo em vista a sua extrema importância e acentuado valor, torna-se bastante compreensível que a água represente o principal insumo de muitas empresas. Na implantação de um Sistema de Gestão Ambiental (SGA), por várias vezes, fixa-se uma meta de redução do consumo de água. No intuito de alcançar esta finalidade, promovem-se ações; como, comunicação e sensibilização sobre o seu devido uso, automação do seu fluxo, bem como a instalação de sensores, hidrômetros e solenóides, além do reaproveitamento da água do efluente para irrigação, recuperação da água de contralavagem, dentre outros.

Devido a este novo contexto sob o qual a água é analisada, observa-se uma notória alteração no comportamento das empresas, levando-as a investir na re-utilização e no reciclo de água, ao longo dos seus processos produtivos. Isto se deve, principalmente, ao cada vez maior comprometimento com a preservação ambiental. A degradação qualitativa e o desperdício de água podem ser avaliados em termos econômicos e ambientais: alterar este processo revela-se uma atitude extremamente proveitosa; além disso, consegue-se evitar que as águas se tornem uma fonte de doenças.

Entende-se como reuso o reaproveitamento de água sem o seu prévio condicionamento. Nele a água não retorna à sua utilização original. Trata-se de efeito oposto ao verificado no outro processo de reaproveitamento de água - o “reciclo”-, onde o reaproveita-

mento da água é feito com condicionamento. Assim, de forma diversa à verificada no reuso, no reciclo poderá o referido elemento retornar à sua utilização original (Meio Ambiente Industrial, 1998).

Esta reciclagem industrial pode provocar uma radical diferença na utilização de água em uma região. Temos como exemplo a adoção deste procedimento por fábricas de papéis na Suécia, conseguindo reduzir metade do consumo de água e, concomitantemente, dobrando a sua produção industrial. (Meio Ambiente Industrial, 1998)

Nos EUA, uma siderúrgica da Armco, em Kansas City (Missouri), utiliza-se de apenas 09 (nove) m<sup>3</sup> de água para cada tonelada de aço produzida - proporção muito mais racional, se comparada com aquela que é comumente verificada em outras siderúrgicas - 100 (cem) a 200 (duzentos) m<sup>3</sup> por tonelada (Manual Global de Ecologia, 1993).

Para assegurar um determinado uso - ou um conjunto de usos -, é necessário que a água possua certa característica mensurável, de natureza física, química e biológica. Estas qualidades, mantidas, dentro de intervalos de variação permissíveis, constituem em uma nova dimensão da água, denominada qualidade.

Da mesma forma, uma água destilada, ainda que se revestisse de um relativamente alto grau de pureza, poderia ser considerada um agente poluidor da vida aquática, de um estuário salino.

Pode-se concluir, portanto, que a determinação da qualidade necessária para uma água depende do fim a que se destina, dentro de uma série de fatores inter-relacionados (CETESB, 1975).

Ao longo do tempo, os padrões de qualidade de água utilizados nem sempre foram estabelecidos com base em sólidos conhecimentos científicos. É possível que, anteriormente, houve a fixação com base em critérios arbitrários ou aleatórios, ou que a obediência aos fatores de segurança fosse mínima.

#### **2.1.4 – Fontes de Poluentes da Água**

Em linhas gerais, pode afirmar que as atividades industriais e de mineração constituem as principais fontes de poluentes tóxicos das águas nos países industrializados. (POLUIÇÃO DA ÁGUA, 2004)



Muitas atividades industriais produzem potenciais poluentes das águas, dentre os quais se destacam: a produção de gasolina, petroquímicos e outros produtos químicos comerciais, além de pesticidas, herbicidas, fertilizantes, aço e outros metais, bem como derivados da celulose. (POLUIÇÃO DA ÁGUA, 2004)

Em breve síntese, pode-se afirmar que os principais poluentes industriais são os compostos orgânicos do clorinato, minerais e derivados do petróleo, fenol, nitrogênio, fósforo, mercúrio, chumbo e cádmio.

Além dos poluentes mencionados no parágrafo anterior, podemos acrescentar a este rol os sistemas de descargas de detritos, escoamento urbano e rural, precipitação ácida e, finalmente, o lixo radioativo instalado nas imediações de instalações nucleares (Manual Global de Ecologia, 1993).

Como se já não bastasse a poluição acarretada pela atividade industrial e pela descarga direta de materiais, a água também pode sofrer esta deterioração, através da poluição do ar. O efetivo aumento da queima de combustíveis fósseis - em destaque o carvão - tem elevado, de forma extremada a produção de óxidos sulfúricos e nitrogenados; como a chuva ácida, contaminando de forma indireta das águas. A água torna-se poluída não pela descarga direta de materiais, mas pela poluição do ar. Aumentos da queima de combustíveis fósseis, especialmente carvão, contribuem para a elevação da produção de óxidos sulfúricos e nitrogenados, que ocasionam a chuva ácida. As nuvens tóxicas também são grandes fontes poluidoras, pois carregam um grande número de produtos químicos nocivos, incluindo o DDT, policlorinato bifenil e dioxinas. (VIANNA, R; VIANNA JR, C; VIANNA R., 2005)

Em decorrência, estas substâncias acidificam lagos, rios e águas subterrâneas, matando ou contaminando peixes e outras formas de vida aquática. O dano pode inclusive ir além: é possível que esta ameaça se estenda aos pássaros e mamíferos os quais se alimentam de peixes, bem como a danificação de florestas e poluição das fontes de água potável.

Esta degradação poderá inclusive atingir pessoas, que podem ficar expostas, indiretamente, a altas concentrações de poluentes tóxicos, muitos dos quais acumulados em peixes e mariscos. O caso mais exemplar verificou-se nos anos 50, do século passado, na cidade japonesa de Minamata, onde centenas de pessoas foram mortas ou afetadas por uma doença neurológica incurável. A causa desta espantosa (tanto por sua gravidade

quanto pelo nível de expansão) epidemia foi um composto de mercúrio, oriundo de detritos industriais, lançados no oceano e que, por sua vez, se acumulou nos frutos do mar comidos pelas vítimas.(MELLO, A, 2004)

Pode-se concluir, com base no demonstrado nos parágrafos anteriores, que o desenvolvimento mundial e a decorrente ampliação acentuada das atividades econômicas têm levado a um cenário de escassez, incrementando as possibilidades de ocorrências de lesões graves ao meio ambiente e aos seres que o compõe (dentre eles; obviamente, se encontra o homem).

Tudo isso nos leva a definir a água como um recurso finito e estratégico, bem como alertar para o seu uso inteligente e racional. Além da necessidade de superar esta visão da água como um recurso ilimitado, deve-se, também lutar para que se promova a sua imprescindível preservação.

## **2.2 – Policiamento e fiscalização da atividade ambiental**

### **2.2.1 – Uso da água sob o ponto de vista jurídico**

A utilização da água há muito foi objeto de regulamentação no Brasil. Contudo, a forma como este recurso é utilizado e compreendido reflete-se na legislação. Por exemplo, uma das primeiras leis a tratar sobre as águas foi o decreto n.º 24.643/1934, conhecido como Código das Águas. Esta lei dividia as águas em públicas, comuns e particulares. Contudo, como este conceito encontra-se ultrapassado, não possui mais qualquer aplicação.

Atualmente, pode-se afirmar que inexistem águas de propriedade particular no Brasil. A própria Constituição de 1988 determinou que estas constituem propriedades públicas. O seu art. 20 determina quais são os bens hídricos da União, enquanto que o art. 26 trata das águas dos estados.

Em resumo, pode afirmar que, quando não forem bens da União, as águas pertencerão aos Estados. Ou seja, não há titularidade municipal ou privada de água no País.

Como não podia deixar de ser, esta mudança de perspectiva se deve à conscientização da sua escassez e à valorização recentes.

Não pode esquecer, ainda, da lei n.º 9.433/97, que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos. O seu primeiro artigo estabelece os fundamentos de sua política. Conforme o mesmo:

Art. 1º A Política Nacional de Recursos Hídricos baseia-se nos seguintes fundamentos:

- I - a água é um bem de domínio público;
- II - a água é um recurso natural limitado, dotado de valor econômico;
- III - em situações de escassez, o uso prioritário dos recursos hídricos é o consumo humano e a dessedentação de animais;
- IV - a gestão dos recursos hídricos deve sempre proporcionar o uso múltiplo das águas;
- V - a bacia hidrográfica é a unidade territorial para implementação da Política Nacional de Recursos Hídricos e atuação do Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos;
- VI - a gestão dos recursos hídricos deve ser descentralizada e contar com a participação do Poder Público, dos usuários e das comunidades.

Além de tratar do regime jurídico das águas, a lei n. 9.433/97, no seu art. 1º também instituiu também os objetivos da Política Nacional de Recursos Hídricos:

- I - assegurar à atual e às futuras gerações a necessária disponibilidade de água, em padrões de qualidade adequados aos respectivos usos;
- II - a utilização racional e integrada dos recursos hídricos, incluindo o transporte aquaviário, com vistas ao desenvolvimento sustentável;
- III - a prevenção e a defesa contra eventos hidrológicos críticos de origem natural ou decorrentes do uso inadequado dos recursos naturais.

Contudo, de nada adiantaria fixar os fundamentos e os objetivos da política hídrica se não fossem definidos os necessários instrumentos. Desta forma, estabelece o artigo 5º que:

Art. 5º São instrumentos da Política Nacional de Recursos Hídricos:

- I - os Planos de Recursos Hídricos;
- II - o enquadramento dos corpos de água em classes, segundo os usos preponderantes da água;
- III - a outorga dos direitos de uso de recursos hídricos;
- IV - a cobrança pelo uso de recursos hídricos;
- V - a compensação a municípios;
- VI - o Sistema de Informações sobre Recursos Hídricos.

<b>Decreto n.º 24.643</b> , de 10 de julho de 1934 (Código das águas)	Já bastante defasado, não mais possui aplicação prática.
-----------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------

<b>Constituição Federal</b> de 1988	Estabelece a propriedade pública da água, e os fundamentos da política de meio ambiente
<b>Lei n.º 9433</b> , 08 de janeiro de 1997	Instituiu a política nacional de recursos hídricos e o sistema nacional de gerenciamento de recursos hídricos
<b>Lei n.º 9984</b> , de 17 de julho de 2000	Instituiu a agência nacional de águas (ANA)
<b>Resolução CONAMA n.º 274</b> , de 29 de novembro de 2000	Define os padrões de qualidade da água destinada a balneabilidade (recreação e contato primário).
<b>Resolução CONAMA n.º 357</b> , de 17 de março de 2005	Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento dos corpos de água superficiais, bem como, estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, classificando as águas em doces, salobras e salinas.
<b>Resolução CONAMA nº 396</b> , de 03 de abril de 2008	Disciplina as águas subterrâneas, ou seja, as que correm naturalmente ou artificialmente no subsolo, promovendo a sua classificação, de acordo com os padrões de qualidade.

### 2.2.2 - A regulamentação da utilização das águas no estado da Bahia

A legislação elaborada no estado da Bahia em muito se assemelha à legislação federal - de fato, se a contrariasse, poderia ser considerada inconstitucional. Tanto a sua política de recursos hídricos como os instrumentos são os mesmos. Na prática, os objetivos são os mesmos, porém desempenhados por órgãos distintos.

Na questão do meio ambiente (e da água) da Bahia, o órgão central é a Secretaria do Meio Ambiente – SEMA. Conforme o art. 1º da lei n.º 11.050/08, que tem por finalidade assegurar

a promoção do desenvolvimento sustentável do Estado da Bahia, formulando e implementando as políticas públicas, voltadas para harmonizar a preservação, conservação e uso sustentável do meio ambiente, com respeito à diversidade étnico-racial-cultural e à justiça sócio-ambiental.

No caso da proteção da água, a lei geral (da União) seria a já citada lei n.º 9.433/97. Por outro lado, em âmbito estadual, o estado da Bahia promulgou, em 2006, a lei n.º 10.432, que, dentre vários assuntos, dispõe sobre a Política Estadual de Recursos Hídricos e criou o Sistema Estadual de Gerenciamento de Recursos Hídricos. Esta lei sofreu várias alterações posteriores pela lei n.º 11.050/2008, também estadual.

Este sistema estadual de recursos hídricos atuará em conjunto com o sistema federal e terá por meta promover a preservação do meio ambiente, e a correta utilização dos solos e a integração com as demais bacias hidrográficas. Contudo, tudo isto deverá ser feito, de forma a observar as peculiaridades regionais do local, por exemplo, a lei estadual afirma a prioridade de assegurar águas para as regiões semi-áridas.

Na prática, poucas mudanças são observadas entre os instrumentos utilizados nas políticas federal e estadual de recursos hídricos. Portanto, pode-se concluir que, em muito pouco, se diferenciam o regime jurídico que a União e o estado da Bahia adotam para as águas.

### **2.2.3 - Considerações gerais sobre o poder de polícia**

Em linhas gerais, o denominado poder de polícia pode ser compreendido como a atividade desempenhada pela Administração Pública, mediante a qual são limitados ou restringidos os direitos e liberdades dos cidadãos, em prol da coletividade.(BRUTTI, R, s/d)

De fato, a vida em sociedade se revelaria impossível se cada habitante pudesse, de forma indiscriminada, exercer qualquer atividade ou exercer qualquer direito, quando bem o entendesse. O poder de polícia não visa abolir estes direitos, mas sim conformá-

los; de forma a não prejudicar a possibilidade de convívio social. O poder de polícia poderá ser exercido em toda atividade praticada por particular e, pode ter por finalidade proteger a segurança nacional, a higiene, a ordem, os costumes, o próprio respeito aos direitos dos cidadãos. Esta restrição não poderá ser arbitrária, deverá ter por finalidade preservar tudo aquilo, que diz respeito ao bem-estar da coletividade. Além disso, deve ter sua origem na lei. É evidente que esta restrição no exercício de direito se aplicasse em âmbito ambiental. Afinal, um dano ambiental constitui um dano a toda a coletividade e, os seus estragos podem ser impossíveis de mensurar. (MEIRELLES, H, 1972)

Normalmente, quando este poder de polícia é exercido, cobra-se uma taxa, tanto em âmbito federal como estadual.

O poder de polícia ambiental manifesta-se de várias formas, as quais podem ser consideradas os instrumentos da política nacional do meio ambiente. Como exemplo, temos o estabelecimento de padrões de qualidade ambiental, zoneamento ambiental, criação de reservas e estações ecológicas, sistema nacional de informações sobre o meio ambiente, penalidades disciplinares ou compensatórias, dentre vários outros. (DAWALIBI, M, 1998)

Destes, serão analisados a licença ambiental, o licenciamento ambiental e os estudos de impacto ambiental. Todos se encontram regulamentados pela Resolução 237 do CONAMA.

#### **2.2.4 - Avaliação de impacto ambiental**

Para o desempenho de alguma atividade, a Administração Pública poderá exigir estudo prévio denominado avaliação de impacto ambiental (AIA). Uma vez realizado, será elaborado o Relatório do Estudo de Impacto Ambiental - RIMA. Este demonstrará se a obra ou empreendimento é ecologicamente viável. Existem várias modalidades de avaliação. A mais complexa é o EIA-RIMA (estudo de impacto ambiental e respectivo relatório). Além disso, podem ser realizados estudos mais simplificados, como o plano de manejo, diagnóstico ambiental, relatório, plano de recuperação de área degradada, dentre outros. Em suma, a avaliação de impacto ambiental constitui um instrumento da política ambiental, podendo ser, definida como uma análise técnica dos prováveis impactos ambi-

entais da atividade a ser licenciada e as respectivas medidas mitigadoras dos mesmos, em regra sendo prévia.

### **2.2.5 - Licenciamento ambiental**

Consiste em um procedimento administrativo, através do qual se busca obter a licença ambiental.

#### **2.2.5.1 - Licença ambiental**

Por sua vez, a licença ambiental pode ser definida nos termos do inciso II do art. 1º da Resolução 237 do CONAMA:

ato administrativo pelo qual o órgão ambiental competente estabelece as condições, restrições e medidas de controle ambiental que deverão ser obedecidas pelo empreendedor, pessoa física ou jurídica, para localizar, instalar, ampliar e operar empreendimentos ou atividades utilizadoras dos recursos ambientais consideradas efetiva ou potencialmente poluidoras ou aquelas que, sob qualquer forma, possam causar degradação ambiental

Preferencialmente, o exercício do poder de polícia ocorre de forma preventiva. Em direito ambiental, prefere-se prevenir a remediar; afinal, normalmente, o dano ambiental é de difícil reparação. Em regra, as licenças ambientais são de três espécies. Em primeiro lugar, temos a Licença Prévia, concedida preliminarmente, que aprova o projeto e atesta sua viabilidade ambiental. A Licença de Instalação autoriza a instalação do empreendimento, impondo condicionantes. Finalmente, a Licença de Operação permite o início das atividades, apontando as medidas ambientais de controle. Considera-se crime ambiental o exercício de atividade ambiental sem a devida licença.

#### **2.2.5.2 - Legislação aplicável**

A Resolução 237/97 do CONAMA é a norma, geralmente, aplicada para um licenciamento ambiental. Contudo, é possível que normas e procedimentos específicos sejam adotados para cada atividade. Por exemplo, para o licenciamento petrolífero, a Re-

solução 023/1994 do CONAMA instituiu duas licenças prévias - para a perfuração e a de produção para pesquisa.

O local competente para a condução do licenciamento ambiental deverá ser definido de acordo com o potencial dano do empreendimento e, não, segundo a propriedade da área em que serão realizadas as construções.

### **2.3 - A expedição de licença pública no estado da Bahia**

No estado da Bahia, o órgão competente para a expedição é a Secretaria do Meio Ambiente – SEMA. Esta Secretaria é formada por vários órgãos, os quais são descritos no art. 3º da lei estadual n.º 11.050/08:

I - Órgãos Colegiados:

- a) Conselho Estadual do Meio Ambiente – CEPRAM;
- b) Conselho Estadual de Recursos Hídricos – CONERH;

II - Órgãos da Administração Direta:

- a) Gabinete do Secretário;
- b) Coordenação Especial de Integração das Políticas Ambientais;
- c) Superintendência de Políticas para a Sustentabilidade;
- d) Superintendência de Políticas Florestais, Conservação e Biodiversidade;
- e) Diretoria Geral;

III - Entidades da Administração Indireta:

- a) Instituto do Meio Ambiente – IMA;
- b) Instituto de Gestão das Águas e Clima – INGÁ;
- c) Companhia de Engenharia Ambiental da Bahia – CERB.

Dentre estes órgãos, interessa-nos, no momento, o Instituto do Meio Ambiente (IMA), por possuir a finalidade de executar e acompanhar as ações, relacionadas à pre-



servação do meio ambiente. Dentre eles, ressalte-se o previsto no seu inciso IV: a expedição de licenças ambientais, expedida pela sua Diretoria de Licenciamento Ambiental.

#### **2.4 – Parâmetros a serem controlados**

O órgão ambiental competente (o IMA) definirá os documentos, projetos e estudos que serão requeridos para iniciar o licenciamento ambiental. Além disso, sempre será possível a realização de vistorias técnicas, bem como a realização de audiências públicas.

Em regra, exige-se um parecer técnico e, por vezes, um jurídico.

No procedimento de licenciamento ambiental, deverão constar a Prefeitura Municipal, declarando a conformidade do empreendimento ou da atividade com as leis ambientais.

#### **2.5 - O Petróleo**

A história do petróleo, no Brasil, começou no ano de 1858, quando o Marquês de Olinda concedeu a José de Barros Pimentel o direito de extrair betume em terrenos situados nas margens do rio Maraú, na Bahia. A primeira sondagem foi realizada no município de Bofete (São Paulo), na última década do século XIX, da qual foram extraídos, somente 02 barris de petróleo. (BRASIL ESCOLA, 2000)

Ainda que esta descoberta se revelasse bastante incipiente, o governo iniciou o processo de criação de órgãos para regulamentar a atividade petrolífera. Em 1907, foi criado o Serviço Geológico e Mineralógico Brasileiro, vinculado ao Departamento Nacional de Produção Mineral. Pode causar certa estranheza que referido Departamento à época se encontrasse subordinado ao Ministério da Agricultura. (BRASIL ESCOLA, 2000)

Em 1932, foi instalada a primeira refinaria de petróleo no País. Localizada em Uruguaiana (Rio Grande do Sul), a Refinaria Rio-Grandense de Petróleo utilizava-se de petróleo importado do Chile. (BRASIL ESCOLA, 2000)

Todavia, a história do petróleo no Brasil, em especial, nos seus primórdios, tem como pano de fundo o nordeste brasileiro mais, especificamente, o estado da Bahia.

Até 1930, os intentos de encontrar petróleo, através da perfuração de poços tinham-se revelados infrutíferos. Este quadro foi alterado quando, nesse ano, o engenheiro agrônomo Manoel Inácio Bastos tomou conhecimento que os moradores do Lobato - bairro localizado na capital do estado da Bahia - utilizavam-se de uma "lama preta", oleosa, de forma a iluminar suas residências. (BRASIL ESCOLA, 2000)

A partir desta informação, realizou várias pesquisas e coletas de amostras desta lama. Todavia, o Manoel Bastos não obteve êxito em chamar a atenção de pessoas influentes para a sua pesquisa, sendo alvo de brincadeiras por vários integrantes do meio científico.

Ainda assim, este engenheiro não desistiu do seu intento e, em 1932, foi recebido pelo então presidente Getúlio Vargas, no Rio de Janeiro, tendo-lhe entregado um relatório sobre a substância pesquisada. (BRASIL ESCOLA, 2000)

Durante década de 30, a questão da nacionalização dos recursos do subsolo entrou na pauta das discussões nacionais. Em 1938, decidiu-se que toda a atividade petrolífera passaria a ser obrigatoriamente realizada por cidadãos brasileiros.

No dia 29 de abril deste mesmo ano, foi criado o Conselho Nacional do Petróleo (CNP), órgão que se encarregou de avaliar os pedidos de pesquisa e lavra de jazidas de petróleo.

O decreto que instituiu o CNP também declarou de utilidade pública o abastecimento nacional de petróleo, além de ter regulamentado as atividades de importação, exportação, transporte, distribuição e comércio de petróleo e derivados e o funcionamento da indústria do refino. As jazidas passaram ao domínio da União, não obstante o fato, de que nenhuma sequer houvesse sido encontrada. (PETRÓLEO - Monografias Brasil Escola, 2000)

Em 1939, em um acontecimento que fez justiça ao pioneirismo do Manoel Bastos, foram encontradas jazidas petrolíferas no já mencionado bairro Lobato. Mesmo sendo considerada sub-comercial, esta descoberta incentivou novas pesquisas do CNP, por toda a região do Recôncavo Baiano. (PETRÓLEO - Monografias Brasil Escola, 2000)

As investigações prosseguiram e, em 1941, um dos poços perfurados deu origem ao campo de Candeias; de fato, o primeiro a produzir petróleo no Brasil. Enquanto isso, o CNP estendia seus trabalhos a outros estados.

Em outubro de 1953, após uma intensa campanha popular, o Presidente Getúlio Vargas assinou a lei 2.004/1953. Esta lei, ao mesmo tempo em que instituiu o monopólio estatal da pesquisa e lavra, refino e transporte do petróleo e seus derivados, criou a Empresa de Petróleo Brasileiro S.A. - denominada “Petrobrás”. (PETRÓLEO - Monografias Brasil Escola, 2000)

No ano de 1963, o monopólio sobre o setor petrolífero foi ampliado, passando a abarcar, da mesma forma, as atividades de importação e exportação de petróleo e seus derivados.

Em momento posterior, a Petrobrás decide explorar petróleo no mar e, em 1968, iniciou as atividades de prospecção *offshore*. O primeiro campo descoberto se localizava em Guaricema, no estado de Sergipe. (PETRÓLEO - Monografias Brasil Escola, 2000)

Contudo, uma das mais importantes descobertas, relacionadas à história petrolífera brasileira ocorreu, em 1974, na cidade de Campos. Nesta cidade do litoral fluminense, a Petrobrás encontrou uma bacia que se tornou a maior produtora de petróleo do País. Os primeiros campos descobertos foram o de Garoupa, Marlim, Albacora, Barracuda e Roncador.

Por muito tempo, adotou-se a regra segundo a qual toda atividade petrolífera era realizada sob o regime de monopólio da União. Este panorama foi modificado com a promulgação da Emenda Constitucional 09/1995 modificou esta situação. A partir da mesma, tornou-se possível a sua exploração por empresa particular.

Assim, após esta emenda, pode-se afirmar que as seguintes atividades relacionadas ao setor petrolífero podem ser desenvolvidas pela União: (PETRÓLEO - Monografias Brasil Escola, 2000)

- I - a pesquisa e a lavra das jazidas de petróleo e gás natural e outros hidrocarbonetos fluidos;
- II - a refinação do petróleo nacional ou estrangeiro;
- III- a importação e exportação dos produtos e derivados básicos resultantes das atividades previstas nos incisos anteriores;

IV - o transporte marítimo do petróleo bruto de origem nacional ou de derivados básicos de petróleo produzidos no País, bem assim o transporte, por meio de conduto, de petróleo bruto, seus derivados e gás natural de qualquer origem;

V - a pesquisa, a lavra, o enriquecimento, o reprocessamento, a industrialização e o comércio de minérios e minerais nucleares e seus derivados, com exceção dos radioisótopos.

Como já afirmado, todas eram desenvolvidas sob regime de monopólio. Todavia, após a sua flexibilização pela mencionada emenda constitucional, tornou-se possível à União contratar, com empresas estatais ou privadas, a realização das atividades I a IV. Desta forma, apenas o exercício da atividade descrita no inciso V constitui monopólio da União.

Mesmo com a flexibilização do monopólio, a Petrobrás deu passos importantes nos anos seguintes. A partir de 2002, a Petrobrás ampliou sua área de prospecção, na busca de novas frentes (bacias de Santos e Espírito Santo), bem como em bacias ainda pouco exploradas em suas águas profundas (costa sul da Bahia, Sergipe, Alagoas e margem equatorial brasileira).

Em 2003, foram identificadas novas províncias de óleo de excelente qualidade, gás natural e condensado, modificando mundialmente o perfil das suas reservas e a produção. A produção doméstica de petróleo atingiu a marca de 1,54 milhões de barris por dia, em 2003, o que representa, aproximadamente, 91 % da demanda de derivados do país. (1,8 milhão de barris por dia) (Auto-suficiência sustentável, 2010)

Em 2006, com o início das operações da FPSO (*Floating Production Storage Offloading* - Flutuante Produção Estocagem e Descarregamento) é um tipo de navio utilizado pela indústria petrolífera para a exploração, armazenamento petróleo e/ou gás natural e escoamento da produção por navios aliviadores), P-50 no campo gigante de Albacora Leste, no norte da Bacia de Campos (RJ), é atingida a meta de dois milhões de barris por dia (ultrapassando a meta diária previamente traçada).

No ano seguinte, verificou-se uma descoberta que pode revelar-se como algo de imensurável valor. Após escavações e buscas realizadas por equipes especializadas, foi encontrado um novo campo de exploração petrolífera na denominada camada pré-sal. Encontrada a sete mil metros de profundidade, esta camada pode provocar um aumento -

de forma muito considerável - da produção de petróleo no país. Contudo, tendo em vista que o tema do pré-sal constitui fato bastante recente. (MONI, R) <sup>1</sup>

A descoberta de indícios de petróleo no pré-sal foi anunciada pela Petrobrás em 2006.

### **2.5.1 – O Petróleo no Nordeste**

Não obstante o fato de que uma maior ênfase tem sido outorgada nas jazidas localizadas na Bacia de Campos, o Recôncavo Baiano continua sendo considerado um lugar imprescindível na atividade petroleira nacional e, não só graças ao seu aspecto histórico. Além das localidades já mencionadas, a produção foi avançando e deu nova movimentação a localidades; como, Cassarongongo, Quererá, Malombê ou Rio do Bu.

Por volta de 1970, surgiram os campos de Remanso e Rio dos Ovos. Nos anos 90, as descobertas na região limitaram-se aos campos de Bom Sucesso e Cidade de Entre Rios. Hoje, para fazer produzir os 81 campos de petróleo e gás da Bahia, dispõe-se de uma complexa rede de instalações e equipamentos: 1.950 poços, 43 estações de coleta da produção de petróleo, três parques de armazenamento e transferência, dez estações de produção de gás não associado e 12 estações de compressores de gás. São quase três mil quilômetros de dutos.

Atualmente, a produção na região soma 51 mil barris/dia de petróleo e 5,3 mil m<sup>3</sup>/dia de gás natural. Quatro campos de petróleo foram recentemente descobertos na Bacia do Recôncavo, o que confirma que a decisão de retomar os trabalhos nas bacias terrestres foi acertada.

Além destas, outras cinco bacias sedimentares estão sendo exploradas pela Petrobrás na Bahia: Jatobá, Tucano, Camamu-Almada, Cumuruxatiba e Jequitinhonha.

Neste ano, serão iniciadas as atividades no campo de gás de Manati, no litoral, com produção prevista de seis milhões de m<sup>3</sup>/dia. Mesmo depois de atingir um estágio maduro de produção, alguns dos primeiros campos continuam em atividade, além de

---

<sup>1</sup> Estes dados foram obtidos, através de entrevista com o MSc. Eng<sup>o</sup> Ricardo Caselli Moni, atual Gerente de Meio Ambiente da Petrobrás e ex-Gerente da divisão de Utilidades e de Injeção de Água da Bacia de Campos.

Candeias. Dom João Terra, descoberto em 1947, produz 571 barris/dia. Água Grande, que se encontra em operação desde 1951, soma 5,2 mil barris/dia de produção. (Fonte: Revista Petrobrás 03/05/2006)

### **2.5.2 – Recuperação do petróleo**

Existem vários métodos artificiais, utilizados para o processo de estimulação dos poços de petróleo, sendo o método de injeção de água ou gás mais utilizado, por causa do custo benefício; por meio deste método, ao injetar um fluido dentro de um reservatório, busca-se descolocar o petróleo para fora dos poros da rocha, ou seja, aumenta a pressão dos reservatórios, fazendo que a produção aumente gradativamente, paralelamente; enquanto o petróleo vai sendo expulso, este espaço é ocupado pela água, assim não danificando o meio ambiente. Observa-se que, mesmo na porção do reservatório invadida pelo fluido deslocante, nem todo o óleo contido é deslocado. Temos ainda o óleo que permanece retido nos poros da zona invadida pela água. Este é denominado óleo residual. Este óleo pode ser considerado uma consequência direta da “capilaridade” - afinal, o resíduo alojado na parte superior é carregado pela água pressurizada, o que leva ao aumento da pressão verificada no reservatório, com a finalidade de aumentar a produção de petróleo.

De maneira análoga à injeção periférica, o projeto de injeção na base e no topo é verificado em estruturas onde a água é injetada na base, e o gás no topo do reservatório. Neste processo, a diferença de densidade entre os fluidos injetados e deslocados favorece a recuperação, uma vez que a água possui a tendência de permanecer na parte inferior, enquanto que o gás permanecerá na parte superior da estrutura. O processo de recuperação de gás revela-se mais apropriado, uma vez que promove a recuperação do óleo perdido no reservatório em volume maior do que o verificado no processo de injeção de água - contudo, em poços *onshore* (terra), nas maiorias das vezes, em campo de baixa ou reduzida produção de gás, deve-se levar em conta o custo benefício utilizado para o processo de injeção de água.

Durante todo este procedimento de injeção de fluidos, é considerado como de fundamental importância a escolha do esquema de injeção - ou seja, a devida e adequada

distribuição dos poços de injeção e de produção ao reservatório em estudo. O modelo escolhido, além de levar em conta as características físicas do meio poroso, deverá:

- Proporcionar a maior produção possível de óleo, durante um intervalo de tempo e, assim, atuar de forma econômica e com o menor volume de fluido injetado possível;
- Oferecer boas condições de injetividade, de forma a obter boa produtividade, do qual decorrerão vazões de produção economicamente atrativas;
- Observar que a referida escolha recaia sobre um esquema onde a quantidade de poços novos a serem perfurados seja a menor possível, especialmente no caso da aplicação do processo em um campo já desenvolvido.

Como já afirmado, para se obter um bom aumento no índice de recuperação, é necessário a escolha de um esquema de injeção adequado. Esta escolha será realizada com base na estrutura do reservatório e, também, conforme o modo pelo qual os poços são distribuídos.

Os esquemas de injeção são separados em dois grandes grupos: injeção irregular e injeção em malhas. A primeira, normalmente é utilizada em estruturas onde o reservatório é revestido de uma grande espessura - em relação à toda a sua área. Para este caso, permite-se a utilização de um projeto de injeção periférica, onde os poços da mesma modalidade se concentrariam em determinadas áreas do reservatório. Em decorrência, os poços de injeção se localizariam na periferia do reservatório e os de produção, por sua vez, na parte central do reservatório.

O processo de injeção em malhas se verifica, quando os reservatórios possuem grandes áreas e pequenas inclinações, razão pela qual a utilização do esquema de injeção periférica ou injeção na base não seria muito efetiva. Nesta modalidade de injeção, tantos os poços injetores quanto os produtores encontram-se distribuídos de forma uniforme em toda a área do reservatório. Conseqüentemente, o fluido deslocante é injetado na própria zona de óleo, o que leva à alteração drástica de saturações e à movimentação natural dos fluidos no reservatório.

Antes de iniciar um projeto de injeção de fluido, torna-se necessário algum conhecimento prévio do mesmo - no mínimo, que seja feita um cálculo estimatório dos valores das vazões, bem como das pressões de injeção. Isso se justifica pelo fato de os valores muito altos de pressões de injeção acarretarem fraturas na formação e prejudicar, seriamente, o deslocamento do óleo pela água. Por outro lado, é necessário alcançar uma boa injetividade de forma a obter uma boa produtividade. Também é necessário o prévio conhecimento dos valores de vazão e de pressão de injeção e o dimensionamento dos equipamentos de superfície a serem utilizados no projeto de injeção.

Durante um projeto de injeção, independente do sistema escolhido, existe uma área total definida a qual está sujeita à influência da injeção. Caso não existissem fatores que interferissem no desempenho do processo e, se o tempo de atuação fosse infinito, a área da malha ou do reservatório seria integralmente varrida pelo fluido injetado e, toda a recuperação de petróleo seria proveniente desta área.

Em projetos reais, são efetuados cálculos para estimar qual percentual desta área foi invadido em diferentes tempos condições, uma vez que o fluido injetado invade apenas uma parte do total.

Define-se a eficiência do varrido horizontal ( $E_A$ ), como a relação estabelecida entre a área invadida pelo fluido injetado e a área total do meio poroso - sendo que ambas são medidas em planta.

$$E_A = \frac{A_{INV}}{A_T} \quad (\text{Equação 1})$$

A dimensão da área invadida - e, conseqüentemente, a eficiência do varrido horizontal - dependem de fatores como a geometria de injeção, o volume de fluido injetado e a razão estabelecida entre a mobilidade dos fluidos injetado e deslocado.

No Brasil, o método mais utilizado para realizar este cálculo é a injeção de água. Até pouco tempo, existiam vários projetos de injeção de gás para a promoção da recuperação secundária, que por sua vez apresentavam vantagens, quando o reservatório analisado já possuía uma capa de gás. Contudo, como o referido insumo passou a ser conside-



rado uma *commodity* de valor, passou-se a considerar mais vantajoso, quando em uma recuperação secundária, comercializar a injetar.

## 2.6 – A água produzida

A produção de óleo e gás é, geralmente, acompanhada pela produção de água. Essa água produzida é formada por água da formação, água injetada na formação e/ou, no caso de produção de gás, água condensada. É possível também que ela contenha fluidos residuais oriundos de outros processos e produtos químicos utilizados, durante a movimentação; tais como, desemulsificantes, inibidores de corrosão, biocidas, detergentes, dispersantes etc.

A água ao ser misturada com outros orgânicos e inorgânicos, pois vale lembrar que a água produzida vem junto com o óleo (petróleo), geralmente, a água antes de ser injetada é tratada com produtos de corrosão, como, bactérias.

Deve-se observar que a água produzida representa o elemento cujo descarte ocorrerá maior volume, de todo o processo de exploração e produção de óleo. Ressalte-se ainda que, durante a vida econômica de um campo em produção, o volume de água produzida pode, inclusive, ser até 10 (dez) vezes maior do que aquele de hidrocarbonetos produzidos. Apesar de que há muito se constata a existência do descarte, em grande volume, de água, produzida; apenas recentemente foram realizados estudos para promover a avaliação dos riscos que poderia ser gerados para as comunidades aquáticas presentes no corpo receptor.

Na Petrobrás, desde 1965, a Região de Produção da Bahia, através do seu Departamento de Exploração e de Produção, já se preocupava a proteção de aquíferos de água doce e, para tal, nomeou um grupo que se ocupou com a questão, durante muitos anos, estabelecendo diretrizes e procedimentos.

Em campos produtores de óleo submetidos à injeção de água, a sua produção se verifica, inicialmente, sob uma baixa relação água-óleo. Nesta fase, a salinidade da água produzida é essencialmente aquela da água de formação, cujo valor é conhecido por meio do gradiente de salinidade da bacia onde se situa o campo e, cuja distribuição catiônica dos sais dissolvidos é dependente da formação produtora.

Em momento posterior, levando em conta os efeitos da água de injeção e os incrementos sucessivos da relação água-óleo, esta salinidade passará a ser produzida, a partir das influências da água (injetada e de formação). Na fase tardia do campo, onde esta produção de água prepondera, obviamente, a sua salinidade será próxima da injetada.

Desta forma, pode-se afirmar que por todo esse processo, somente será possível realizar a injeção de água nos campos, onde eles foram captadas, de forma a não se verificarem problemas nos reservatórios causados por esta salinidade. Neste contexto, procede-se ao tratamento para realizar a reinjeção de uma água salobra - após o qual serão analisados os componentes químicos, a fim de verificar se existe a compatibilidade química exigida para o uso desta reinjeção.

Os volumes de água produzida tendem a crescer, devido ao aumento do volume de água de injeção para manter a pressão do reservatório e também devido ao *break through* da água injetada - isto é, a chegada da água e a injeção no poço produtor. Com volumes desse porte, o descarte da água produzida pode trazer fortes conseqüências para a empresa e para o meio ambiente. A descarga de volumes tão elevados desse dejetado no meio ambiente poderá causar graves danos ambientais.

Antigamente, não era adotado (pelo simples fato de não existir) o mecanismo de poço-piloto, que possibilitasse a reinjeção desta água. Em conseqüência, o seu tratamento poderia contribuir enormemente para o aumento do preço do barril, uma vez que o volume injetado seria enorme. Existem poços - ou, caso prefira, campos - onde a produção da água pode constituir até 90% do volume produzido. Por isso, realizar o descarte no meio ambiente constituiria um erro muito grave. Caso o tratamento fosse realizado tendo por finalidade realizar o descarte em um ETE (estação de tratamento de efluentes), o dano poderia ser incalculável, podendo causar um dano ambiental descontrolado ou irreversível.

### **2.6.1 – Principais Íons Presentes na Água produzida**

A água produzida caracteriza-se pela notável constância nos tipos de íons presentes em solução nas diversas bacias sedimentares do mundo. Será apresentado, a seguir,

um breve comentário de caráter genérico, sobre o comportamento dos principais íons presentes (GASPERI, 1996).

**\* Sulfato<sup>2</sup> segundo a IUPAC (nomenclatura internacional) é o íon  $\text{SO}_4^{2-}$**

Normalmente, a água de formação somente apresenta sulfatos, quando se confunde com a água doce dos aquíferos, próximos à superfície, ou em reservatórios sob tais aquíferos e sob influência de águas meteóricas (água da chuva que, em seu ciclo, evapora em parte, é absorvida pelas plantas, escoada como água superficial em riachos e rios e infiltra-se na terra, abastecendo o lençol). Em qualquer outra situação, os sulfatos praticamente encontram-se ausentes nas águas, uma vez que muitas são as oportunidades para que ocorra a sua redução.

**\* Cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) - Cloreto<sup>3</sup> em química inorgânica é uma espécie iônica formada por um átomo de cloro carregado negativamente, com estado de oxidação -1**

O teor de cloreto tende a aumentar com a profundidade devido à estratificação gravitacional da água. As variações são decorrentes da dissolução de sais solúveis, influência de águas meteóricas e da interconexão de aquíferos. Está presente, em quantidade significativa, nas águas do mar (19.600 mg/l) e em salmouras naturais podem chegar a valores tão altos quanto 220.000 mg/l.

**\* Bicarbonato e Carbonato ( $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ )**

Esses ânions são, na maioria das vezes, provenientes do  $\text{CO}_2$  atmosférico, e indicam a influência de água meteórica. Também podem ser provenientes dos carbonatos e de ácidos carboxílicos expulsos das rochas geradoras no início da geração de hidrocarbo-

---

<sup>2</sup> Disponível em: <http://www.iupac.org/>

<sup>3</sup> Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Cloreto>

netos. São hidrolisáveis (reagem com a água) definindo a alcalinidade desta. Por este motivo, estabelece-se uma profunda relação entre o  $\text{CO}_2$  dissolvido,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  e pH. O teor de  $\text{HCO}_3^-$  normalmente varia de 50 a 350 mg/l na água doce, podendo atingir valores mais altos como 3.000 mg/l. Na água do mar, o seu teor é baixo (aproximadamente 140 mg/l). O  $\text{CO}_3^{2-}$  - colocar  $\text{CO}_3^{2-}$  normalmente, está ausente na água, mas se o pH for maior que 8,3 pode chegar a 50 mg/l. O teor de  $\text{CO}_3^{2-}$  - colocar  $\text{CO}_3^{2-}$  na água do mar é inferior a 1 mg/l.

### \*Brometo ( $\text{Br}^-$ )

O brometo é um íon que tem comportamento conservativo, uma vez que não forma minerais próprios, ficando sempre dissolvido no sistema ou em percentuais ínfimos nos cloretos. A substituição do cloreto por brometo gera compostos muito solúveis ( $\text{Na-Br}$ ) e, por isto, tende a enriquecer seu teor nos sais mais solúveis dos evaporitos. Halitas continentais possuem de 5 a 10 ppm de bromo, enquanto nas halitas marinhas este teor varia entre 40 a 70 ppm. Nas carnalitas e nas taquidritas, o teor de bromo pode chegar a, respectivamente, 300 e 400 ppm. O brometo pode entrar em pequenas proporções na estrutura de outros minerais. Pode também se concentrar por causa evaporação da água do mar, ou mesmo no reservatório, por filtração em membranas de argila. Na água do mar, seu teor é de aproximadamente 65 mg/l.

### \*Sódio ( $\text{Na}^+$ )

É o principal cátion presente na água. Devido ao pequeno raio iônico (0,95 Å), tende a permanecer em solução, sendo menos absorvido pelos argilo-minerais que o K, Li, Ba e Mg. As fontes do íon em análise são a água do mar e o intemperismo das rochas ou vulcanismos. A proporção de sódio tende a diminuir com a profundidade da água. Na água do mar, o seu teor é de aproximadamente 10.500 mg/l, enquanto que nas salmouras (A **salmoura** é uma solução de água saturada de sal onde se pode conservar alimentos, como carne, peixe e conservas em geral. É usada para fazer gargarejo em casos de

inflamação na garganta, pois reprime a inflamação por algumas horas) (Wikipédia, a enciclopédia livre) encontram-se valores tão altos quanto 100.000 mg/l.

#### \* **Potássio ( $K^+$ )**

O cálcio tende a ligar-se com os carbonatos e bicarbonatos e precipitar  $CaCO_3$ . O processo de dissolução e precipitação pode ocorrer facilmente, alterando-se pressão de  $CO_2$  e pH, conforme já comentado. Normalmente, na água de formação os seus teores variam entre 2000 e 30000 mg/L. A água do mar contém aproximadamente 400 mg/l de cálcio. Águas de calcários são ricas em cálcio - o inverso se verifica nas águas associadas a granitos e quartzitos (máximo 10 mg/L). O teor de cálcio tende a aumentar com a salinidade total, observando-se variações de acordo com a composição da formação. A razão sólidos totais dissolvidos tende a diminuir com a profundidade.

#### \* **Magnésio ( $Mg^{2+}$ )**

Assim como cálcio, o seu teor também aumenta com a salinidade, sendo influenciado pela composição da formação. O seu teor pode ser alto em águas de carbonatos magnesianos ou rochas que contenham minerais ferromagnesianos e baixo em granitos e quartzitos (máximo de 5 mg/l). Em dolomitos e calcários, o teor de magnésio pode variar entre 2000 e 3000 mg/l, sendo que na água do mar é de aproximadamente 1300 mg/l. Independente de suas salinidades, o teor de cálcio na água de formação é sempre superior ao de magnésio, e essa supremacia tende a se elevar com a profundidade.

#### \* **Bário ( $Ba^{2+}$ )**

Normalmente, está associado a águas continentais - por exemplo, na água do mar o seu teor é de aproximadamente 1 mg/l. Na água produzida, a depender da formação de

rios e lagos peleoceanos, o seu teor pode ser alto. De fato, o grande problema do bário reside na presença dos sulfatos.

### 2.6.2 - Representação gráfica da composição - o Diagrama Stiff

Em 1951, Stiff propôs uma forma gráfica para representar os íons dissolvidos em água. Este diagrama, amplamente utilizado na indústria do petróleo, leva o seu nome, sendo conhecido como o “Diagrama Stiff”.

Este diagrama é formado por quatro eixos horizontais cortados por uma vertical central que corresponde aos teores zero. No lado direito do diagrama, são plotados os teores dos ânions (cloreto, bicarbonato, sulfato e carbonato) e do lado esquerdo os teores dos cátions (sódio, cálcio, magnésio e ferro), em mitiequivalentes *mi/i* ou milicovalentes por litro (meq/l)  $Mg/ma \times valência$ . Unindo-se os pontos plotados em cada eixo, obtém-se uma figura geométrica que varia de acordo com a proporção dos teores de cada íon. A principal utilização do diagrama é na correlação de águas.

Na escala Stiff normal, plota-se a concentração em meq/l dividindo por 100 para os íons da reta superior e as demais por 10.

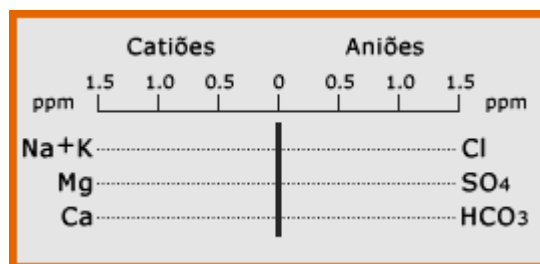


Figura 1: Escala Stiff

### 2.6.3 – Componentes da Água Produzida

A geologia das estruturas diferentes impõe uma composição individual para cada água produzida. Além disso, a química da água varia durante a vida de um campo. Devido a estes fatores, a composição da água produzida pode variar de um poço a outro. Até em um mesmo poço, é possível que se verifique a produção de água de diferentes reser-

vatórios, os quais evidentemente apresentarão características diferentes (E&PFORUM, 1999).

A água produzida, geralmente, apresenta uma concentração muito grande de sais, temperatura alta. Não apresenta oxigênio dissolvido - mas sim traços de metais pesados - e contém óleo dissolvido e disperso. O fato das águas produzidas conterem óleo aumenta consideravelmente o número de seus constituintes potenciais. Acima de 10.000 componentes têm sido detectados em alguns petróleos.

Esta água apresenta uma composição iônica diferente da água do mar, embora existam semelhanças. Por exemplo, em ambas, o sódio e o cloreto são os íons mais abundantes. Além disso, ambos contêm traços de metais e de componentes orgânicos solúveis. Contudo, a água produzida contém óleo disperso, diversamente da água do mar. A quantidade de óleo na água produzida varia consideravelmente, bem como a sua composição. Se a água injetora for a oceânica e se o projeto de injeção encontrar-se em fase tardia, a água produzida será praticamente a injetada. Mas, se a água produzida tiver como preponderante a água de formação, não apresentará vínculo algum com a oceânica.

Vários estudos foram realizados tendo por finalidade analisar a origem da água de formação, principalmente na busca de explicação para as altas salinidades apresentadas. A salinidade das águas de formação aumenta, de modo geral, com o aumento da profundidade (GIORGI, 1985).

Todo e qualquer corpo aquoso e natural exibe uma determinada concentração de sólidos dissolvidos. Porém, a agressividade da água produzida encontra-se mais intimamente relacionada com a concentração de sólidos suspensos, uma vez que quase todos são artificiais, geralmente hidrofóbicos e, por isso, de difícil remoção e altamente poluentes. Esses sólidos suspensos presentes na maioria das águas produzidas podem ser discriminados; como:

- Fragmentos de depósitos orgânicos, geralmente na forma de sulfato de bário e de carbonato de cálcio;
- Lamelas e plaquetas de argilas defloculadas, a partir, principalmente, de esmectitas e de caulinitas;
- Sulfetos e óxidos de ferro, normalmente como produtos de corrosão;

- Massa bacteriana de aspecto lodoso;
- Fragmentos de partículas finas oriundas do próprio sistema rocha-fluido;
- Partículas de frações pesadas e ultra-pesadas de óleo;
- Sólidos resultantes de alterações dos óleos originais, como: borras, parafinas, asfaltenos precipitados e graxas.

A água produzida com o petróleo apresenta, de modo geral, características muito corrosivas aos equipamentos superficiais e sub-superficiais, devido à sua elevada salinidade e elevados teores de gases dissolvidos ( $H_2S$  e  $CO_2$ ), sólidos em suspensão e óleo residual. Além disso, os produtos da corrosão podem tamponar o poço de injeção, o que exige um tratamento rigoroso para deixar a água produzida em condições adequadas para injeção em reservatório de baixa permeabilidade. Os produtos de corrosão podem tamponar o poço de injeção, ou seja, entupir os poros do reservatório; por isso, devemos tratar a água.

Os componentes básicos da água produzida podem ser agrupados nas seguintes categorias principais:

- Componentes inorgânicos (sais, metais e radionuclídeos);
- Componentes orgânicos (óleo solúvel e óleo disperso);
- Gases dissolvidos (dióxido de carbono, oxigênio e sulfeto de hidrogênio);
- Produtos químicos (desemulsificantes, antiincrustantes, seqüestrantes de oxigênio, biocidas etc.).

#### **2.6.4 – Componentes inorgânicos**

Durante milhões de anos, a água produzida manteve contato com formações geológicas. Isso explica a grande variedade de sais inorgânicos dissolvidos, além de outros componentes inorgânicos característicos da formação geológica, na água produzida. Os componentes inorgânicos na água produzida consistem em sais inorgânicos, com traços de metais e de nutrientes, podendo também conter pequenas quantidades de radionuclídeos (E&P FORUM, 1994).



### **\*Sais**

A concentração de sais, dissolvidos na água produzida, pode atingir a saturação e é, normalmente, maior que na água do mar, enquanto que o pH da água do mar é, geralmente, maior do que o verificado na água produzida. A salinidade da água produzida pode variar de água doce até saturada.

### **\*Metais**

Existem vários estudos realizados, tanto por indústrias como por órgãos governamentais, tentando determinar a quantidade de vários metais pesados em águas produzidas.

Os metais mais comumente estudados são: cádmio, cromo, cobre, chumbo, níquel, prata, zinco, bário, arsênio e mercúrio. Existe uma grande variação de resultados, devido a características geológicas diferentes dos reservatórios e, também, devido a outros fatores, como por exemplo, a corrosão de equipamento galvanizado (fonte de zinco e de cobre). Os metais relacionados acima têm sido encontrados em águas produzidas em níveis mais altos do que na água do mar natural (E&P FORUM, 1994).

Estudo realizado no Mar do Norte (campo da bacia de Campos) apresenta dados, que demonstram que a água produzida da indústria de petróleo, descartada naquele mar, contribui apenas com uma quantidade mínima de metais com parada com outras fontes, de outras indústrias que lá promovem o descarte.

Na produção de óleo e de gás, radionuclídeos são encontrados tanto dissolvidos na água produzida (material radioativo natural) como, principalmente, em depósitos e incrustações ("*scales*") encontrados em tubulações e equipamentos associados a águas produzidas.

Os radionuclídios solúveis em água produzida têm sido pouco estudados se comparados com a atenção dispensada aos depósitos insolúveis de baixa atividade específica que precipita da água produzida. Estes depósitos têm sido estudados tanto no Mar do Norte (*campo da Bacia de Camboa*), como no Brasil e nos EUA, onde são chamados de NORM - material radioativo que ocorre naturalmente.

Nos depósitos e incrustações, a fonte de radioatividade e o elemento químico rádio que precipita junto com outros componentes não radioativos. O scale mais comum que apresenta esse fenômeno e o sulfato de bário, embora rádio também tenha sido encontrado em depósitos de sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ) e de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ).

Os dois isótopos do rádio (Ra-226 e Ra-228) são os radionuclídeos de maior interesse em águas produzidas por apresentarem potenciais efeitos nocivos para a saúde humana. Alguns estudos sobre radionuclídeos solúveis em águas produzidas foram realizados nos EUA e apresentam níveis de rádio variando entre 0,1 a 1620 pCi/l para Ra-226 e entre 8,3 a 1507 pCi/l para Ra228 (STEPHENSON, 1992).

### **2.6.5 – Componentes Orgânicos**

Estudos comprovam que no reservatório, óleo e água estiveram em contato por grandes períodos de tempo geológico, em condições de temperaturas e pressões elevadas, o que favoreceu a solubilização de materiais orgânicos.

Toda a água produzida contém constituintes orgânicos. Embora, o óleo seja considerado insolúvel em água, muitos dos seus componentes apresentarão uma solubilidade ilimitada. O número de componentes e as suas concentrações na água produzida variam, de acordo com a fonte geológica, com o tipo de produção (óleo ou gás) e com o tempo. Geralmente, a água proveniente da produção de gás difere daquela proveniente da produção de óleo.

Uma preocupação entre os ecologistas tem sido a estabelecida, no tocante ao conteúdo de hidrocarbonetos aromáticos na água produzida. Hidrocarbonetos aromáticos voláteis; tais como o benzeno, tolueno, xileno, naftaleno, dentre outros, encontram-se presentes em maiores quantidades na água produzida com origem na produção de gás.

O termo Óleo e Graxa (TOG) abrange tanto o material orgânico disperso como o dissolvido na amostra. O óleo disperso consiste em pequenas e discretas gotas em suspensão na água, enquanto que o óleo dissolvido ou solúvel encontra-se presente na forma dissolvida. É difícil determinar corretamente o teor de óleo, pois ele é definido pelo método empregado para análise. O método analítico adotado determinará qual desses com-

ponentes orgânicos está sendo medido.

A distinção entre o material orgânico dissolvido e disperso pode ser importante para caracterizar impactos de descarte de água produzida. Óleo dissolvido é muito mais difícil de remover da água do que o disperso; contudo, é aquele mais facilmente biodegradável. Pode-se partir da premissa, segundo a qual as concentrações de aromáticos polinucleares para diversas águas produzidas testadas são extremamente baixas e estão abaixo dos níveis tóxicos.

Todos os equipamentos atualmente em uso para tratamento da água produzida são designados para remover essas gotas da água (o óleo disperso), segundo a Lei de Stokes<sup>4</sup>. A base de funcionamento dos equipamentos é a diferença de densidade entre as gotas de óleo e água. O outro parâmetro principal para facilitar a separação é o tamanho da gota de óleo. De acordo com a Lei de Stokes, a velocidade na qual a gota de óleo se eleva através da camada de água varia também diretamente com o quadrado do diâmetro da gota (STEPHENSON, 1992).

A quantidade encontrada de óleo disperso na água produzida pode variar, conforme a influência exercida por diversos fatores. Esses fatores incluem a densidade do óleo e a tensão interfacial estabelecida entre a água e o óleo. Se a diferença de densidade entre o óleo e a água for pequena, a força do movimento de ascensão das gotas para a superfície também será reduzida. A adição de surfactantes ao sistema óleo/água reduz a tensão interfacial estabelecida entre o óleo e a água. A adição em excesso de alguns produtos químicos no processo de produção pode reduzir a tensão interfacial a níveis tão baixos que tornam a coalescência das gotas de óleo e a separação, extremamente difíceis.

A quantidade e natureza do óleo solúvel ou material orgânico não-hidrocarbonetos, que podem estar presentes na água produzida também varia, com base em diversos fatores. De todos estes fatores, o único que tem sido estudado em alguma extensão é o tipo do óleo (se o mesmo é parafínico, asfáltico ou condensado). Os traços

---

<sup>4</sup> Esta teoria foi elaborada pelo irlandês George Gabriel Stokes na primeira metade do século XIX. A teoria elaborada por este matemático e físico, tem por objeto a análise da força de fricção experimentada por objetos esféricos, quando estes se movem no seio de fluido viscoso. Além disso, os referidos objetos deverão fazê-lo em um regime laminar - ou seja, verificando-se a agitação nas várias camadas do fluido - e onde os números de Reynolds (os quais, por sua vez, versam sobre o escoamento do fluido em um veículo) sejam baixos.

de óleo dissolvidos na água apresentam viscosidade elevada devido à perda de todo o gás dissolvido. Além disso, o óleo aglomera o material em suspensão, suja os filtros e favorece a proliferação de bactérias, podendo diminuir a injetividade dos poços.

Embora, a água produzida revele-se uma mistura complexa de substâncias orgânicas e inorgânicas, uma maneira simples e efetiva de monitorar a água produzida a ser descartada consistiria em analisar sistematicamente o seu conteúdo de hidrocarbonetos. O monitoramento de teor de óleo na água produzida é uma rotina que é executada com base em dois propósitos:

- é geralmente uma exigência legal, baseada na referência ambiental;
- a medida do óleo na água produzida é um componente importante no controle<sup>5</sup>, indicando a eficiência do processo de tratamento empregado para separação água/óleo (E&P FORUM, 1999).

Os métodos para determinação de óleo em água variam significativamente no mundo, não existindo nenhuma técnica universalmente adotada. A amostragem e preservação da amostra são tão importantes para a acurácia da medida quanto o método analítico. O método mais utilizado para preparo da amostra para a determinação do óleo em água envolve extração por solvente.

A metodologia de óleos e graxas tem sido objeto de muitos estudos, tendo em vista a questão de sua adequação ao método - o que evitaria a utilização de solventes halogenados, geralmente usados para a execução da técnica de infravermelho.

Numa tentativa de solucionar esse problema, várias pesquisas estão sendo realizadas em várias partes do mundo, inclusive no Brasil - mais especificamente no Centro de Pesquisas da Petrobrás (CENPES) - no intuito de descobrir novos métodos para a determinação desse parâmetro; entre eles, a extração em fase sólida e a cromatografia gasosa, que já vem sendo utilizada no Mar do Norte, localizado em Macaé.

---

<sup>5</sup> Semanalmente são realizadas coletas de amostras de água injetada, no intuito de verificar ou calcular a porcentagem do óleo nela contida. A utilidade maior desta coleta consiste em averiguar se o tratamento da água é de fato eficiente.

Os analisadores dotados de aparelhos infravermelhos medem e analisam todos os orgânicos contidos no fluido (óleo disperso e dissolvido), ácidos húmicos *HA* e outros materiais que reagem para o espectro de luz. Métodos de extração com solvente medem somente o óleo não solúvel. Dessa forma, a metodologia infravermelha tende a ser mais conservativa que os métodos tradicionais de extração com solvente.

### **2.6.6 – Insumos Químicos**

A água produzida tratada pode conter produtos químicos adicionados nos vários estágios do processo de produção, para separação do óleo (desemulsificantes), controle de formação de incrustação (anti-incrustantes), controle de corrosão (seqüestrantes de oxigênio), controle microbiológico (biocidas), controle de formação de espumas (anti-espumantes) etc. Também pode conter produtos químicos usados no processamento de gás (inibidores de hidratos e desidratantes). Periodicamente, a água produzida pode conter, também, produtos químicos e fluidos residuais de outros processos (perfuração, completação de poços e operações de limpeza, tais como: ácidos, fluidos salinos e aditivos apropriados). (SILVA, C, 2000)

De todos os elementos presentes na água produzida, os biocidas são considerados os mais tóxicos. São adicionados com a finalidade de eliminar as bactérias redutoras de sulfato e outros tipos de microrganismos presentes nas águas. Em sistemas de injeção fechados, os biocidas químicos são os mais utilizados, devido à sua baixa corrosividade. Em sistemas semi-abertos, utiliza-se cloro gasoso na parte aberta do sistema, e biocidas químicos na parte fechada. Os biocidas químicos mais usados em tratamento de água para injeção são os sais quaternários de amônio e os aldeídos. (SILVA, C, 2000)

Os microrganismos presentes na água de injeção tendem, com freqüência, a criar resistência à ação dos biocidas utilizados durante períodos longos. Por este motivo, torna-se necessário alterar freqüentemente o tipo de biocida usado. Os biocidas não podem matar as bactérias se não entrarem em contato com elas. Para que os biocidas possuam eficiência efetiva, torna-se necessário manter o sistema de injeção isento de depósitos inorgânicos e de filmes biológicos (biofilmes). É importantíssimo, portanto, que o sistema de injeção (linhas, tanques, filtros, tubulações, poços etc.) seja mantido limpo, de forma a

evitar locais onde o biocida não tenha acesso e as bactérias proliferem e adquiram resistência. A primeira providência do tratamento microbiológico consiste em limpar o sistema de movimentação de água. (SILVA, C, 2000)

### **2.6.7 – Água produzida dos Campos de Cassarongongo (CSS) e Mata de São João (MSJ)**

A tabela 1 (a seguir) detalha de modo fiel o resultado de análise da água produzida no campo de Cassarongongo, localizado no estado da Bahia.

Esta análise foi realizada pelo Laboratório de Química da OTC (Oilfield Treating Chemicals e Com. Ltda.). Os dados da tabela 2 (também, a seguir) nos permitem comparar dados; como, a composição da água produzida no campo de Cassarongongo e, em Mata de São João (intervalos de variação ou média de resultados).

Ao se proceder a uma comparação entre a água produzida nos dois campos, podemos observar que a composição da água de Cassarongongo encontra-se dentro do intervalo de variação da composição daquelas produzidas em Mata de São João; contudo, apresenta mais elevados teores de ferro e cloreto, ao mesmo tempo em que são menores os de TOG (teor de óleo e graxa), DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e DQO - Demanda Química de Oxigênio.

**TABELA 1 - Resultado de Análise da Água Produzida no Campo de Cassarongongo**

**Amostra: Água Produzida**

**Local da Coleta: Saída da Estação Cassarongongo (Campo de Cassarongongo)**

**Data da Amostragem: 24/12/2007**

**Data da Análise: 27/12/2007**

#### **CÁTION**

<u>Sódio+Potássio</u>	Na + + K (Calculado)	19.992
-----------------------	----------------------	--------

<u>Cálcio</u>	Ca ++	1.880
<u>Magnésio</u>	Mg ++	559
<u>Ferro Total</u>	Fe <sup>2+</sup> ou <sup>3+</sup>	15,6
<u>Ferro Solúvel</u>	Fe <sup>2+</sup> ou <sup>3+</sup>	2,0

### ÂNIONS

<u>Bicarbonato</u>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	449
<u>Hidroxila</u>	OH <sup>-</sup>	0
<u>Carbonato</u>	CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0
<u>Sulfato</u>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	137
<u>Cloreto</u>	Cl	35.458
<u>Cromato</u>	CrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0

### OUTRAS DETERMINAÇÕES

<u>Dureza Total</u>	CaCO <sub>3</sub>	7.000
<u>Sólidos Totais</u>	Dissolvidos	58.501
<u>Salinidade</u>	NaCl	58.506
<u>Densidade</u>	a 20°C	1,046
<u>pH</u>	a 20°C	6,57

Fonte: OTC, 2007

**TABELA 2 - Composição da Água Produzida no Campo de Cassarongongo e no Campo de Mata de São João (MJS)**

### RESULTADOS DE ANÁLISES:

<u>Parâmetros</u>	<u>Campo de Cassarongongo</u> (Saída da Estação Cassarongongo)	<u>Campo MJS</u>
<u>Cadmiño</u>	0,001 – 0,003	< 0,02

<u>Chumbo</u>	0,002 – 0,005	< 0,5
<u>Cobalto</u>	< 0,001	< 1
<u>Cobre</u>	< 0,002 – 0,002	< 0,001 – 0,1
<u>Ferro</u>	6,88 – 8,90	4,5 – 6
<u>Níquel</u>	< 0,002 – 0,004	< 0,3
<u>Zinco</u>	0,004 – 0,013	0,005 – 35
<u>Bicarbonato</u>	365 – 392	615
<u>Cloreto</u>	51.120 – 59.640	44.630
<u>Sulfato</u>	550 – 2.800	814
<u>Sulfeto</u>	0,635 – 0,753	0 – 1,2
<u>Nitrato</u>	< 0,001	01
<u>Fosfato</u>	0,006 – 0,017	0
<u>SS</u>	42 – 66	03 – 840
<u>TOG</u>	03 – 11	220
<u>DBO</u>	26 - 28	300 – 2.000
<u>DQO</u>	39 - 84	100 – 4.160

Fontes Laboratório OTC, 2007.

### **3. ASPECTOS AMBIENTAIS**



Dentre dos custos da atividade exercida, torna-se necessário incorporar, dentro das análises de empreendimentos, os custos que deverão ser acrescidos pela obediência aos parâmetros ambientais estabelecidos legalmente para emissões, custos estes que serão calculados, através de análise econômico-ambiental.

Este valor econômico do meio ambiente pode ser medido, levando em conta os custos de proteção ambiental (o qual abrange os danos ambientais diretos e indiretos, e as medidas de proteção), além dos custos sociais - os quais se referem às reduções do bem-estar ocasionado pelos danos causados ao meio ambiente (BELLIA, 1996).

As opiniões sobre os impactos ambientais causados pelas águas produzidas podem sofrer grande variação. Um dos motivos desta disparidade reside nas variações existentes de procedimentos de testes, bem como na falta de um monitoramento sistemático - tanto da água produzida descartada quanto dos impactos causados ao meio ambiente.

Outra razão reside no fato de que os próprios impactos variam de um lugar para outro, (especialmente no caso de descartes no mar) e, dependem sobremaneira das características, tanto da água produzida quanto do meio ambiente, que irá recebê-los.

A forma como cada efeito tóxico - ou uma combinação destes - poderá causar um impacto no meio ambiente depende muito das características do ambiente no qual a água é descartada. Os seguintes efeitos podem ser verificados: poluição marinha, de rios ou de lagos, contaminação de aquíferos, danos causados ao solo, à flora e à fauna aquática.

Para avaliar a extensão que podem ser acarretados pela água produzida é essencial, antes de tudo, caracterizar os componentes da água que podem causar danos ao meio ambiente. Esta caracterização pode ser muito complexa, uma vez que a composição das águas produzidas pode diferir muito de um local para outro.

É de amplo conhecimento que a realização de controle de efluentes líquidos por meio de substâncias específicas não permite que seja realizado o efetivo reconhecimento dos seus efeitos sobre a biota aquática. Para lograr este objetivo, recomenda-se a utilização de testes de toxicidade, os quais poderão, de fato, verificar quais são esses efeitos, uma vez que traduzem o resultado final das ações aditivas, antagônicas e sinérgicas das substâncias biodisponíveis que os compõem.

### **3.1 Efeito salinidade**

O grau de salinidade da água produzida varia, podendo ser desde extremamente doce até alcançar a saturação. O efeito do descarte de água doce assemelha-se ao provocado da chuva. De modo diverso, o efeito da água muito salina poderá apresentar muito maiores chances de impactar severamente águas doces de rios, lagos ou aquíferos as quais, por sua vez, se utilizam de água potável ou agrícola.

Desta forma, o descarte no oceano pode consistir em atividade passível de preocupação. Contudo, devido à predominância do efeito da diluição, a grande maioria dos autores afirma que não se verificam impactos significativos na água ou na vida aquática; os estudiosos afirmam ainda, que mesmo em plataformas e/ou poços injetores que descartam água produzida com altíssima salinidade, existem comunidades vivas de vida aquática.

### **3.2 Influência dos metais pesados**

É possível a ocorrência de problemas associados a metais tóxicos, além da sua reconhecida capacidade de se acumular em organismos e de também ser conduzido na cadeia alimentar. Estes problemas têm sido debatidos por vários anos e esta regulamentação sobre o limite dos descartes varia de país a país.

As concentrações dos vários metais pesados em água produzida são geralmente maiores do que aquelas observadas na água do mar. Devido à atuação da diluição, os íons metálicos rapidamente apresentam concentrações desprezíveis.

Na literatura pesquisada, não há referências a elevados níveis de metais pesados na coluna de água presentes em torno das plataformas de produção. Por outro lado, têm sido reportados níveis elevados de vários metais nos sedimentos localizados em volta de algumas locações de produção. Contudo, metais pesados absorvidos ao sedimento têm muito menor biodisponibilidade a animais marinhos, quando comparados aos metais em solução. Diante deste fato, pode-se concluir que a presença de metais pesados na água produzida descartada em ambiente marinho geralmente não causa impacto negativo, enquanto que o descarte verificado em águas rasas, de baixas correntes ou em águas confinadas apresenta alta possibilidade de provocar dano ambiental.

### **3.3 Toxicidade causada por componentes orgânicos solúveis**

Os componentes orgânicos solúveis facilitam a sua assimilação pelo ecossistema. Os níveis de componentes aromáticos poli-nucleares solúveis presentes na água produzida encontram-se muito abaixo dos seus níveis tóxicos. De modo diverso, podem ser observados componentes aromáticos voláteis em concentrações mais altas - contudo, eles não somente escapam da coluna de água, como também se encontram em menor escala dos seus níveis tóxicos.

Sendo observados os fatores relatados e as concentrações relativas dos constituintes do óleo solúvel, não é observado impacto ao meio ambiente.

### **3.4 Influência dos metais insolúveis**

Enquanto a toxicidade de componentes solúveis é menos aparente, a influência de componentes insolúveis é sempre imediata. Este fenômeno se evidencia com o aumento da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) perto da zona de mistura.

O impacto do óleo disperso em um corpo receptor depende da localização da tubulação de descarte e da profundidade e energia do corpo de água. Se o final desta tubulação se encontrar muito próximo ao fundo, de forma que seja possível, a sua colisão com a pluma d'água – possivelmente, se verificará alguma contaminação do sedimento local, ocasionando uma perturbação da comunidade bêntica.

O cálculo da influência da energia do corpo de água envolve fatores como a velocidade da corrente, mistura convectiva vertical, profundidade da água, volume total e velocidade de troca da água. No caso de ocorrência de gotas de óleo dispersas que não atinjam o fundo, é possível que as mesmas se elevem para a superfície, espalhando-se e gerando a evaporação de alguns componentes do óleo. Uma vez que a maioria dos componentes mais tóxicos do óleo são também os mais voláteis, serão conseqüentemente removidos rapidamente da água.

### **3.5 Toxicidade causada por insumos químicos utilizados nas operações**

Os impactos causados pela utilização de insumos químicos no meio ambiente podem ser muito variados. É fato que a utilização, em quantidades excessivas, de qualquer um deles, poderá gerar dano a qualquer sistema.

Estes efeitos encontram-se relacionados com o produto químico em si, e com o seu uso (contínuo ou em batelada). No tratamento contínuo, as concentrações desses produtos presentes na água produzida são geralmente muito menores se comparadas com as concentrações tóxicas.

#### **4. INJEÇÃO DE ÁGUA PRODUZIDA**

## 4.1 Injeção de água

A injeção de água pode ser descrita como um processo de recuperação secundária de petróleo. Será injetada água tratada, a qual compreende a precipitação prévia e controlada das espécies químicas precursoras de precipitação presentes na água de injeção ou água do mar, de formação ou produzida, seguida da remoção dessas espécies por filtração.

A água tratada obtida apresenta baixos teores de íons precursoras de precipitação e pode perfeitamente ser utilizada como água de injeção em processos de recuperação secundária de petróleo. Pelo fato de utilizar grandes volumes de água produzida, revela-se um processo de grande interesse ambiental, uma vez que preserva o ambiente marinho do descarte de água produzida altamente salina. Ademais, os equipamentos utilizados, neste processo, são relativamente simples e possuem baixo custo - tanto de aquisição como de manutenção.

## 4.2 Processo de injeção de água produzida

Algumas empresas dos Estados Unidos têm adotado a meta de injetar vinte e cinco vezes a mais de água produzida do que a produção. Assim, se produzíssemos 100 (cem) m<sup>3</sup> em um campo de petróleo, nele injetaríamos 2.500 m<sup>3</sup> de água produzida. À água a ser produzida são acrescidas aquelas advindas do mar para completar o volume a ser injetado, verifica-se uma mistura com a água produzida, que será injetada nos poços, com a finalidade de aumentar a produção e não utilizá-la somente para descarte.

## 4.3 Opções para o descarte de água produzida

Como se pode analisar anteriormente, a água produzida pode constituir um problema na indústria do petróleo, pelo fato de carregar consigo, além de bactérias, produtos químicos destinados à prevenção de precipitações no reservatório.

Assim, para se proceder ao descarte deve-se atender aos rigorosos requisitos e condições que a legislação impõe - em destaque as licenças ambientais. O ideal seria que

esta água produzida fosse reinserida no reservatório de origem. Contudo, mesmo sendo a água proveniente de um reservatório específico, poderia imaginar a hipótese onde o simples bombeamento à alta pressão desta água a devolvesse ao meio de origem. Isso não é o que se verifica, pois as suas características são alteradas pelas bruscas mudanças de pressão operadas entre o reservatório e a planta de processo, e pela passagem desta água pela jazida na lavagem da rocha reservatório.

#### **4.4 Descarte em terra – reinjeção em poços**

Pode observar que, de forma a descartar em terra uma água produzida, o melhor caminho a ser adotado seria o de reinjetá-la nos poços dos campos onde foram produzidas. Este processo obedece à seguinte lógica:

Poço produtor → separação da água nos separadores de 1º e 2º estágio → flutuadores a gás → S.A.O (separadores de água e óleo) - sendo que o óleo recolhido volta ao processo.

Desta forma, temos o processo específico da água produzida, propriamente dita, que é:

Armazenamento em tanques atmosféricos → decantadores → filtros de areia → filtros de cartucho → desaeradores para remoção de oxigênio (ou aplicação direta de bisulfito) → *Header* (tubo de comunicação) da captação das bombas de injeção (*booster* - dínamo de reforço ou intensificador) → poço injetor.

Na hipótese acima descrita, não se verifica sobre de água nos processos, por não ser permitido o seu descarte no meio ambiente. Aliás, isto somente seria possível dentro das condições estritamente controladas dentro da legislação (Resolução 357/05 do CONAMA).

#### **4.5 Descarte no mar – Resolução 393/07 do CONAMA**

A água produzida pode ser aproveitada de modo muito mais eficiente quando re-

injetada no reservatório. Contudo, a utilização da mesma nestas condições implica na utilização de uma vasta gama de tratamentos químicos que oneram o processo, e que seria evitada em termos *offshore* devido à grande disponibilidade de água do mar e pela possibilidade de utilização desta água para uso interno da plataforma, possibilitando também o lançamento, em alto-mar, do resíduo, desde que obedecidas às exigências, impostas pelo CONAMA (em especial, a sua resolução 393/2007).

Uma vez que foi injetado um volume de água superior ao volume bruto produzido, temos que a água do mar, em termos de reservatório e na maioria dos casos, teria grande aplicabilidade na sua injeção com a água produzida. Esta pode ser considerada como a melhor opção para uso - afinal, pode ser captada na profundidade média de 40 metros, o que é considerado muito baixo para a costa brasileira devido à pouca disponibilidade nestes ambientes *offshore* (98 % das partículas < 2 micra). Isto também vale para as unidades marítimas de produção da costa do Brasil.

Desta forma, a água produzida nestes casos possui um processo similar aos poços de terra (*onshore*). Todavia, o descarte ocorre num sistema denominado de *caisson* (final), cujo tratamento consiste no enquadramento do TOG (teor de óleos e graxas) a 29 ppm, conforme determinado pela Resolução 393/2007 do CONAMA.

Tratando-se de *offshore*, a água produzida é descartada no entorno da unidade marítima e pelo processo da diluição. Como foi afirmado por estudos realizados pela O.G.P. - *International Association of Oil & Gas Producers* - em um num raio de 500 metros da unidade marítima os contaminantes da água produzida se diluem em até 600 vezes.

#### **4.6 Outros métodos não-usuais**

Outras aplicações para o uso da água produzida têm por foco a sua natureza salina e a composição de seus constituintes, principalmente, o óleo emulsionado.

Com relação aos casos *onshore*, vários estudos têm sido realizados acerca do aproveitamento desta água na indústria agrícola, devido à sua proximidade com campos de petróleo. Já com relação à área *offshore*, tendo em vista as distâncias da costa, torna-se impraticável qualquer utilização salvo o descarte no mar ou a reinjeção em poços para

descarte - tal como verificado no Campo de Pampo da Bacia de Campos, Plataforma - PPM-1, nas dolomitas no poço PM-20, em meados da década de 1990.

Para o uso de água produzida na agricultura, o seu enquadramento se assemelha ao realizado para a água industrial; neste caso, o reaproveitamento da água produzida com baixa salinidade e até com alta salinidade poderá ser feito mediante aplicação de tecnologia de osmose reversa e/ou nanofiltração. Nestes processos, ainda se tem o rejeito, que deve ser tratado e descartado em local licenciado.

## **5. BIODISEL**



## **5.1 Água de lavagem do biodiesel**

A crescente preocupação com a preservação do meio ambiente, aliada à rápida diminuição das reservas de combustíveis fósseis no mundo, levaram à exploração de óleos vegetais no processo de produção de combustíveis alternativos. O biodiesel revelou-se um combustível alternativo de queima limpa, produzido a partir de recursos renováveis. Durante a etapa de purificação do biodiesel, são retirados resíduos de glicerina, sabões e ácidos graxos.

Esta purificação é feita pela lavagem do produto com água, seguido de filtração e secagem do biodiesel. Desta forma, a água de lavagem contém basicamente resíduos de sabões de sódio ou potássio, além dos ácidos graxos e glicerina. A etapa de lavagem do processo de produção do biodiesel caracteriza-se por ser uma das mais importantes e, também uma das mais críticas, do referido processo.

Atualmente, utilizam-se métodos tradicionais para a lavagem e purificação do biodiesel - nestes, para cada litro de biodiesel produzido serão necessários, no mínimo, 3 litros de água. As águas resultantes do processo de lavagem do biodiesel apresentam-se inaptas a serem despejadas em qualquer corpo hídrico; surgindo, portanto, a necessidade de se promover uma detalhada caracterização.

## **5.2 Processo de obtenção do biodiesel**

### **5.2.1 As matérias-primas utilizadas na obtenção do biodiesel**

Os óleos e gorduras comestíveis são constituídos basicamente por diferentes tipos de ácidos graxos, os quais se encontram esterificados com o glicerol, formando assim os triacilgliceróis. As propriedades físicas e químicas das matérias graxas são determinadas pela natureza dos respectivos ácidos graxos constituintes. (REDÁ, 2007).

É esta proporção de grupos acila saturados e insaturados presentes nos triglicerídeos que diferencia os óleos (líquidos) das gorduras (sólidas). Triacilgliceróis constituídos predominantemente por ácidos graxos saturados com número de átomos de carbonos maior ou igual a 10 podem ser classificados como sólidos. Por outro lado, os óleos líqui-

dos, à temperatura ambiente, são constituídos em maior proporção por triglicerídeos formados em maior quantidade a partir de ácidos graxos insaturados. (VIANI, 1996).

Cerca de 90% dos óleos vegetais produzidos no mundo são formados por triacilgliceróis de ácidos graxos de cadeia longa - que pode ser formada por 16 a 20 átomos de carbono -, e tendo como principais constituintes os ácidos palmítico, esteárico, oléico e linoléico. (VIANI, 1996)

Existe uma grande variedade de oleaginosas que podem ser consideradas potenciais fontes de óleos vegetais para a produção de biodiesel. Contudo, existem vários fatores importantes que devem ser levados em conta na escolha desta matéria-prima - tanto a relação estabelecida entre o percentual de óleo da semente e o rendimento por hectare, além do tipo de oleaginosa economicamente disponível na região, devem ser considerados na escolha do óleo vegetal. (COSTA NETO, P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G. F; RAMOS, L. P.; 2000). A Tabela 3 apresenta a composição de alguns óleos vegetais.

**Tabela 3. Composição de Ácidos Graxos de Alguns Óleos Vegetais (%)**

<b>Óleo vegetal</b>	<b>Palmítico</b>	<b>Esteárico</b>	<b>Oléico</b>	<b>Linoléico</b>	<b>Outros Ácidos</b>
	(16:0)	(18:0)	(18:1)	(18:2)	
Algodão	29	01	13	57	-
Milho	06	02	44	48	-
Soja	14	04	24	52	06
Girassol	06	03	18	73	-
Palma	41	05	42	10	02
Piqui	40	02	47	04	07

Estima-se que 70 a 95% do custo de produção do biodiesel tenha sua origem em suas matérias-primas. Neste sentido, é possível a utilização alternativa de óleo vegetal usado em frituras, tendo em vista a redução de custos. Porém, como é de se esperar, suas propriedades diferem daquelas comuns aos óleos puros. Esta diferença se evidencia, por exemplo, na maior concentração de ácidos graxos livres - que pode se comprovar como especialmente prejudicial no caso da catálise alcalina -, além das superiores viscosidade

cinemática, calor específico, e tensão superficial. (KULKARNI, M. G.; DALI, A. K.; 2006).

A utilização do óleo de mamona pode ser considerada uma alternativa economicamente viável, diante da realidade brasileira. O alto teor de ácido ricinoleico (ácido 12-hidróxi-cis-octadeca-9-enóico) presente em sua composição aumenta sua solubilidade no álcool, o que facilita a produção do biodiesel, enquanto determina um aumento da viscosidade - tanto da matéria-prima quanto do éster graxo obtido. (MENEGHETTI, S. M. P. ET al, 2006).

Gorduras de origem animal também podem ser utilizadas como matéria-prima para a produção do biodiesel. Neste caso, o alto teor de ácidos graxos saturados determina o aumento do ponto de névoa e do ponto de entupimento de filtro a frio, os quais constituem propriedades indesejadas. Por outro lado, o biodiesel obtido de gorduras apresenta maiores número de cetano e de poder calorífico. (LEBEDEVAS, S.; VAICEKAUSKAS, A.; LEBEDEVA, G.; MAKAREVICIENE, V.; JANULIS, P.; KAZANCEV, K.; 2006.)

A reação de transesterificação é um processo reversível onde o equilíbrio pode ser alcançado conforme a reatividade e a relação molar estabelecida entre os reagentes. A velocidade da reação diminui na seguinte ordem:

$\text{CH}_3\text{OH} > \text{álcool primário} > \text{álcool secundário} > \text{álcool terciário}$ . (BONDIOLI, P.; 2004).

Portanto, podemos observar que as esterificações com álcoois terciários são as mais lentas.

Na presença de catalisadores alcalinos, a espécie química que de fato toma parte na reação não é o álcool, mas a sua base conjugada, a qual pode ser melhor solvatada e envolvida pelas moléculas de solvente, caso apresente menor impedimento espacial. A solvatação estabiliza o íon alcóxido e aumenta a acidez do álcool, enquanto que a utilização de alcoóis de cadeia longa favorece a solubilidade entre os ésteres formados e a glicerina gerada como subproduto, prejudicando a separação de fases e diminuindo o rendimento da reação.

Os álcoois etílico e metílico formam a categoria mais utilizada no processo de alcoólise dos triacilgliceróis, quando em presença de catalisador. Uma vez que o metanol

apresenta menor teor de água, a alcoólise por ele conduzida apresenta vantagens sobre a rota etílica; além disso, o referido elemento apresenta menor teor de água e leva aos ésteres graxos com maior rendimento e velocidade de reação. (HOYDONCKX, H. E., VOS, D. E. D., CHAVAN, S. A., JACOBS, P. A.; 2004).

Grande parte do biodiesel produzido no mundo utiliza metanol como agente transesterificante. Porém, no Brasil, o fato de já existir uma produção, em larga escala, de etanol anidro a partir de biomassa tornou a rota etílica de transesterificação uma atraente alternativa. (LIMA, P. C. R.; 2004).

A transesterificação dos triacilgliceróis é conduzida na presença de catalisadores em condições que podem ser homogêneas ou heterogêneas. Nos processos homogêneos, o tipo de catálise pode ser ácida ou alcalina. Na catálise alcalina, as bases mais utilizadas são os hidróxidos e os metóxidos de sódio e potássio. Os catalisadores básicos são os mais utilizados na produção de biodiesel pelo fato de aumentar a velocidade da reação e por permitir que o processo seja conduzido em condições moderadas de temperatura e pressão. Porém, a formação de sabão produz emulsões e diminui o rendimento da reação. Desta forma, para obter uma reação completa na produção de biodiesel por catálise alcalina, os teores de ácidos graxos na matéria-prima devem ser inferiores a 3%. (FERRARI, R. A., OLIVEIRA, V. S., SCABIO, A.; 2005.)

Os óleos vegetais comercializados na forma bruta normalmente apresentam um índice de acidez localizados em uma faixa que varia de 0,5 a 3%. O sabão pode ser formado por dois mecanismos diferentes: a hidrólise do triacilglicerol e a neutralização dos ácidos graxos livres. (FERRARI, R. A., OLIVEIRA, V. S., SCABIO, A.; 2005.)

De modo diverso se comportam os sabões de potássio e sódio: o primeiro permanece suspenso na camada de éster formada e não se mistura com o glicerol, enquanto que o sabão de sódio decanta e facilita a solubilização do biodiesel no glicerol, favorecendo a formação de emulsões. (LEUNG, D. Y. C.; GUO, Y.; 2006).

A utilização de metóxidos apresenta a vantagem de promover apenas a neutralização dos ácidos graxos livres, enquanto que os hidróxidos, além de promoverem esta neutralização, também causam a saponificação dos triglicerídeos - portanto diminuindo o rendimento dos ésteres graxos obtidos. (BONDIOLI, P.; 2004).

Deve-se também ter em mente que os alcóxidos apresentam dificuldade na manipulação, uma vez que são mais higroscópicos que os hidróxidos (e também mais caros).

A alcoólise com catálise ácida requer condições extremas de reação e apresenta rendimentos menores em relação ao processo alcalino. Resíduos do catalisador ácido no biodiesel podem causar problemas de corrosão no motor, além de ocasionar a degradação de ésteres graxos insaturados, promovendo adições eletrofílicas sobre as ligações duplas. (BONDIOLI, P.; 2004).

A catálise ácida, por outro lado, possui a vantagem de esterificar os ácidos graxos livres e de não formar sabões, o que aumenta o rendimento da reação e facilita a separação e purificação das fases de biodiesel e glicerol. Como catalisadores, podem ser usados diferentes ácidos de *Bronsted*, tais como os ácidos sulfúrico, fosfórico, sulfônico e clorídrico. Os ácidos minerais são normalmente baratos e facilmente disponíveis. Ácidos de Lewis (como os complexos contendo chumbo, mercúrio, estanho e zinco) também têm sido usados como alternativa aos *Bronsted*. (BONDIOLI, P.; 2004).

No processo de catálise homogênea, nem sempre é fácil promover a separação do catalisador e do produto. Este problema costuma ser minimizado mediante a utilização da catálise heterogênea - todavia, deve-se ter em mente que este processo normalmente ocorre sob velocidades menores do que as observadas na homogênea, exigindo também condições mais vigorosas de reação, bem como temperatura e pressão altas. Podem servir como exemplo do afirmado a utilização de óxidos de zinco e alumínio, os quais têm sido empregados na obtenção de biodiesel. (KIM, H.-J.; KANG, B.-S.; KIM, M.-J.; PARK, Y. M.; KIM, D.-K.; LEE, J.-S.; LEE, K.-Y.; 2004).

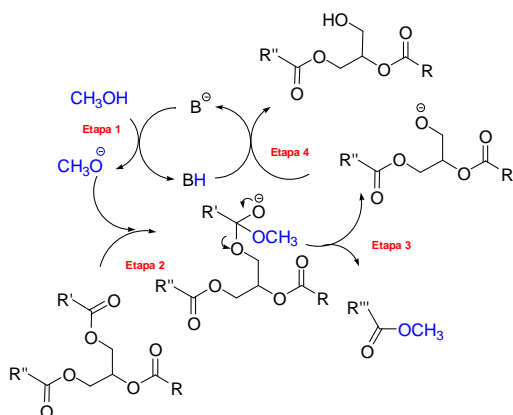
Além disso, biocatalisadores como as lipases também têm sido empregados. Estas apresentam algumas vantagens, como o fato de poder ser conduzida em condições amenas, bem como por ser quimiosseletiva e por levar ao produto, com bons rendimentos.

### **5.2.2 O mecanismo da transesterificação**

Os triacilgliceróis constituem ésteres de ácidos graxos, cuja reação característica consiste na substituição nucleofílica acílica. A transesterificação constitui um exemplo típico onde um éster se transforma em outro mediante a substituição do grupo alcoila.

O processo de obtenção do biodiesel com catálise alcalina pode ser classificado como uma transesterificação, onde os ésteres são triacilgliceróis, e o nucleófilo, por sua parte, um alcóxido. Nesta reação, as principais etapas são as seguintes:

(1) formação do alcóxido → (2) adição do nucleófilo → (3) eliminação do grupo de saída → (4) a regeneração do catalisador. (SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M.; 1998).



**FIGURA 2 - Mecanismo da reação de transesterificação de óleos vegetais com catálise alcalina.**

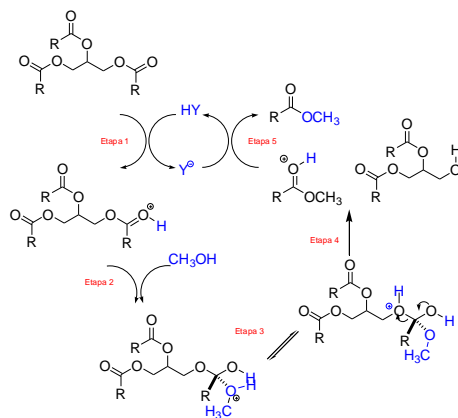
Na etapa 01 o metanol em equilíbrio ácido-base com o catalisador (hidróxido de sódio ou potássio) é desprotonado, formando o ânion alcóxido. Na etapa seguinte, o metóxido ataca o carbono carbonílico de um dos grupos acila do triacilglicerol, gerando, portanto, um intermediário tetraédrico. Na 3ª etapa, verifica-se eliminação da base conjugada do glicerol e a formação do éster metílico. Na etapa final, o catalisador é regenerado e o diacilglicerol é formado.

O diglicerídeo pode reagir em um segundo ciclo e formar mais uma molécula do éster metílico e o monoglicerídeo, o qual, por sua vez, sofre nova transesterificação, fornecendo uma nova molécula do éster, bem como o glicerol.

Na catálise ácida, a baixa reatividade do nucleófilo – ou seja, o álcool – é compensada na primeira etapa através da ativação da carbonila por efeito do catalisador. A segunda etapa corresponde à adição do álcool sobre a carbonila. No intermediário tetraédrico, uma transferência de hidrogênio prepara o grupo de saída. Na etapa 04, o éster graxo é formado pela eliminação de um diacilglicerol, o que termina por completar a substi-

tuição acídica. Em um momento posterior – que poderia ser denominada etapa 05 – será alcançado o equilíbrio ácido base que restaura o catalisador.

Tal como verificado na catálise básica, o diacilglicerol sofre mais duas substituições consecutivas, fornecendo duas unidades adicionais do éster graxo. (SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M.; 1998).



**FIGURA 3 - Etapas do mecanismo da reação de transesterificação de óleos vegetais com catálise ácida.**

### 5.2.3 Obtenção do biodiesel

Existem diferentes procedimentos industriais para obtenção do biodiesel, os quais podem ser conduzidos, de forma contínua ou em batelada.

Primeiramente, o óleo vegetal é adicionado a um reator para neutralização dos ácidos graxos livres. Paralelamente, em um segundo reator, são misturados o catalisador (NaOH ou KOH) e o agente transesterificante (álcool), estabelecendo um equilíbrio ácido-base. (VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J.; 2004).

A mistura álcool-catalisador é transferida para o reator principal e, em seguida, o óleo é adicionado. A reação é conduzida a 40°C e concluída em aproximadamente 30 minutos. (VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J.; 2004).

Encerrado o processo de transesterificação, a fase biodiesel (superior) é separada da fase glicerol por decantação. O biodiesel cru é transferido a um reator, onde sofrerá um processo de refino. Neste estágio, o óleo transesterificado é lavado com solução aquosa levemente ácida para remover resíduos de glicerol, catalisador e álcool. A seguir, os

contaminantes voláteis são eliminados por destilação a pressão reduzida. (VICENTE, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J.; 2004).

O rendimento e a velocidade de reação na obtenção de ésteres metílicos com catalisadores alcalinos em processos industriais têm sido estudados em diferentes condições de temperatura. Velocidades mais altas de reação foram observadas com temperaturas entre 40 e 60° Celsius. Contudo, em temperatura ambiente, a velocidade é suficientemente alta para que a reação se complete em 01 (uma) hora.

A relação estequiométrica estabelecida entre o agente transesterificante e o triacilglicerol é de 3:1, porém o caráter reversível da reação exige um excesso molar de álcool. Uma relação de 6:1 é considerada apta para deslocar o equilíbrio e obter melhores rendimentos de ésteres de alquila. Entretanto, a verificação de um grande excesso de álcool aumenta a solubilidade do éster graxo no glicerol, causando problemas na separação destas fases. A concentração do catalisador é outro fator importante que deve ser considerado - por exemplo, no processo catalítico alcalino é indicada uma relação de hidróxido de sódio ou potássio de 0,4 a 2% da massa do óleo.

Uma alternativa promissora aplicada à obtenção do biodiesel consiste na utilização de microondas. O seu uso em síntese orgânica muitas vezes acelera a reação e aumenta o rendimento, permitindo a execução da reação de modo simples, eficiente e seguro. Pode-se ilustrar tudo o que foi anteriormente afirmado com os excelentes resultados alcançados pela utilização de óleo de soja cru e reciclado. Nesta hipótese, a reação foi conduzida em escalas de até 3 kg, com KOH a 1% em massa, a 50°C em um forno de microondas de 600 W. Nestas condições, o biodiesel é obtido em rendimento quantitativo, em apenas alguns minutos. Este bom resultado pode inclusive ser obtido mediante a utilização de óleo de fritura. Assim como o microondas, o ultra-som também tem sido utilizado como meio de acelerar a transesterificação.

O ultra-som revela-se particularmente útil em casos como a transesterificação, onde os reagentes são imiscíveis, uma vez que promove um choque mais eficiente entre os líquidos, e desta forma causando a emulsificação.

Além das variáveis comuns, a frequência e a potência do ultra-som também influenciam no rendimento e no tempo da reação. Por exemplo, os álcoois secundários, por não sofrerem a transesterificação em procedimentos comuns de refluxo, são rapidamente



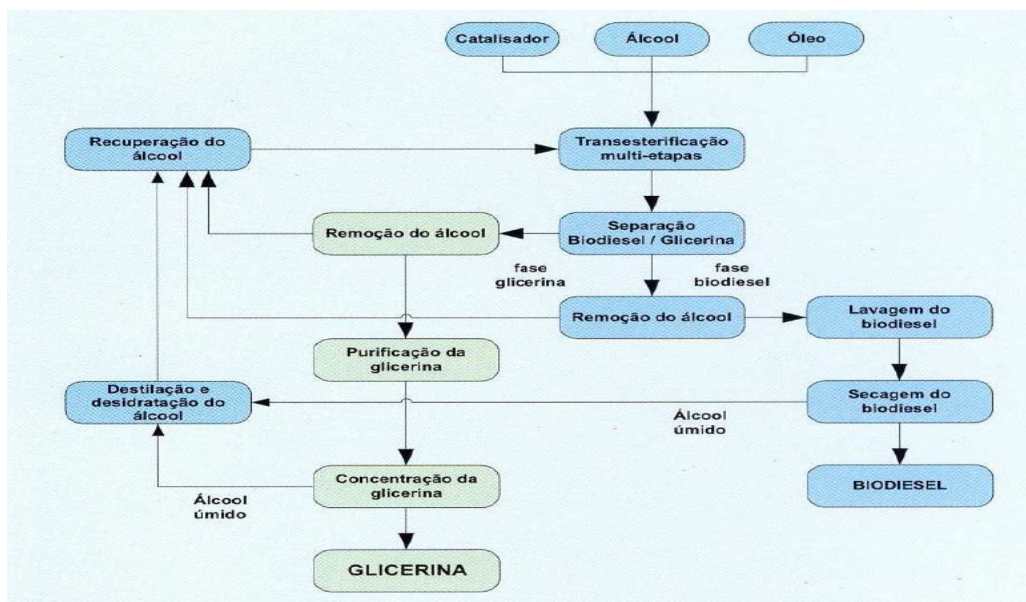
convertidos ao biodiesel. Processos de transesterificação no álcool supercrítico também têm sido estudados.

Nestes casos, a reação se processa mesmo na ausência do catalisador. Condições supercríticas exigem altas temperaturas e pressão. Para os álcoois comuns, uma temperatura de 301.85°C tem sido utilizada.

Dentre outras vantagens, no fluido supercrítico não se verifica a formação de produtos saponificados - justamente pela ausência do catalisador básico. Além disso, os ácidos graxos livres são convertidos em ésteres, aumentando, assim, o rendimento da reação. As reações são normalmente muito rápidas. Utilizando-se o metanol, por exemplo, o processo supercrítico apresentou uma taxa de conversão a ésteres de 95% em apenas 10 minutos.

Uma maneira prática e barata consistiria em acompanhar a transesterificação consiste na cromatografia em camada delgada. Usando uma mistura de éter de petróleo, éter etílico e ácido acético na proporção de 80:20:1 como eluente, o óleo de soja e o seu biodiesel são eluídos em cromatoplasmas de silicagel com fatores de retenção (RF) 0,5 e 0,7 respectivamente.

Ademais, existem opções como o hexano em éter etílico e o clorofórmio em éter de petróleo (1:3). Além disso, a câmara de iodo e ácido fosfomolibdico constituem bons reveladores.



#### Figura 4 – Processo da Produção do Biodiesel

### 5.3 Finalidade da lavagem do biodiesel

Levando-se em consideração que a etapa de lavagem do processo de produção do biodiesel constitui uma das mais importantes e também uma das mais críticas, no processo analisado, à mesma será dada grande atenção por parte dos pesquisadores, especialmente, no que tange às quantidades utilizadas e aos meios de tratabilidade e reaproveitamento deste efluente.

A etapa de lavagem aquosa tem por objetivo remover qualquer quantidade residual de catalisador, sabões, sais, etanol ou glicerina livre do produto final. A realização da neutralização antes da lavagem aquosa reduz a quantidade de água necessária para o processo e minimiza a tendência à formação de emulsões, sempre que a água de lavagem for adicionada ao biodiesel. Concluída a etapa de remoção da glicerina, o biodiesel deverá ser submetido a um processo de lavagem, que consiste na adição de água morna sob agitação constante. Em seguida, deixa-se em repouso por alguns minutos para que haja separação das fases (fase superior biodiesel e fase inferior água e impurezas).

A água utilizada neste processo é re-circulada até atingir o ponto de saturação, ou então poderá ser acrescentada à massa do sabão. Esta etapa é muito importante para que se promova a remoção de impurezas que possam causar danos aos motores. O pH final é medido, de forma a verificar a sua corrosividade.

Realizada a lavagem o biodiesel será transferido para um contêiner, onde permanecerá por 48 horas, com a finalidade de eliminar a umidade residual.

A água analisada foi coletada das lavagens do biodiesel, após o processo de transesterificação etílica. O biodiesel de mamona foi obtido com uma razão molar óleo/álcool (1:9) com 1% de catalisador (KOH).

As análises físico-químicas das águas de lavagem do biodiesel de mamona foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) e no Laboratório de

Estudos em Química Ambiental (LEQA) ambos do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), Campus I, na cidade de João Pessoa – PB.

Todas as análises de pH da água foram realizadas com auxílio de um pHmetro. Para lograr a determinação da cor foi utilizado um calorímetro, enquanto que a o grau de turbidez foi calculada mediante um turbidímetro.

As análises de óleos e graxas foram realizadas segundo os métodos encontrados na literatura, (APHA, 1998). Os resultados referentes às análises físico-químicas da água de lavagem encontram-se na Tabela 4 (a seguir).

Os parâmetros analisados se encontram em desacordo com o previsto na já mencionada Resolução - a qual, em seu art. 28, determina que os efluentes não poderão conferir ao corpo de água características em desacordo com as metas obrigatórias progressivas, intermediárias e finais, do seu enquadramento. Ou seja, ordena-se que os efluentes não poderão causar poluição nem contaminação às águas já classificadas.

**Tabela 4. Análises físico-químicas das águas de lavagem de biodiesel de mamona.**

<b>Parâmetros</b>	<b>Resultados</b>	<b>VMP CONAMA</b>
<b>Ph</b>	10	05 a 09*
<b>Turbidez</b>	800 NTU	Até 100 NTU <sup>6</sup> **
<b>Cor</b>	> 75mg/l	Até 75 mg/l**
<b>Óleos e graxas</b>	424mg/l	Até 50 mg/l*

Pelos resultados de pH, turbidez, cor, óleos e graxas que as águas resultantes do processo de lavagem do biodiesel de mamona, qualificam-se como inadequadas a serem despejadas em qualquer corpo hídrico. Surge, assim, a necessidade de promover uma detalhada caracterização e um possível tratamento, de modo a obter um efluente com

<sup>6</sup> Nephelometric Turbidity Unit - A medição de turbidez em NTU é recomendada pelo método 2130 na 21st edition do "Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater", da APHA, AWWA e WEF, referência essa que é adotada pelos principais órgãos fiscalizadores de saúde e meio-ambiente.

características dentro dos padrões de emissão de efluentes presentes na resolução em estudo.

#### 5.4 Descarte da água de lavagem do Biodiesel

Encerrado o processo de lavagem, qualquer água residual é removida do biodiesel por um processo de evaporação a vácuo.

A fase glicerínica que deixa o decantador contém apenas 50% de glicerol. Esta fase também contém algum metanol excedente e a maior parte do catalisador e sabões formados no processo. Nesta forma, o glicerol apresenta baixo valor de mercado e a sua disposição pode ser relativamente difícil. Pelo seu conteúdo em metanol, poderá ser classificado como um efluente tóxico e perigoso.

A primeira etapa no refino do glicerol é usualmente orientada à adição de ácido para quebrar os sabões em AGL e sais. Os AGL *ac. graxos livre* não são solúveis no glicerol e vão flotar à superfície da mistura, de onde podem ser removidos e reciclados. Uma opção consistiria na utilização de hidróxido de potássio como catalisador da reação e ácido fosfórico para a etapa de neutralização, de forma que o sal formado seja o fosfato de potássio, o qual poderia ser utilizado como fertilizante.

Após as etapas de acidulação e separação dos AGL, o metanol presente no glicerol será removido por evaporação a vácuo, ou outro tipo de processo de evaporação. Nesta etapa, o glicerol deve apresentar uma pureza de aproximadamente 85% e pode ser tipicamente vendido para uma unidade de refino. O processo de refino do glicerol eleva a sua pureza a 99,5/99,7% quando são empregados processos de destilação a vácuo ou de troca iônica (KNOTHE *et al*, 2006).

O metanol removido dos ésteres metílicos e do glicerol apresenta a tendência de absorver a água que possa ter sido formada durante o processo. Esta água deverá ser removida em uma coluna de destilação, antes que o metanol possa ser retornado ao processo.

Desta forma, tanto a reutilização de água residuária da reatificação do metanol, como a utilização do hidróxido de potássio como catalisador da reação e ácido fosfórico para a etapa de neutralização são consideradas medidas satisfatórias para o objetivo de

redução de custos de produção. O uso do ácido fosfórico gera o sal fosfato de potássio, que pode ser empregado como fertilizante, reduzindo o uso de rocha fosfatada como matéria-prima, além de contribuir para a preservação do meio ambiente.

## **6. ESTUDO DE CASO: APROVEITAMENTO DA ÁGUA DE LAVAGEM DO BI-ODIESEL EM POÇOS DE RECUPERAÇÃO SECUNDÁRIA POR ÁGUA**

### **6.1 Campo típico de petróleo com processo de recuperação secundária no nordeste**

Dentro da indústria e atividade petrolífera, a recuperação de petróleo se caracteriza como uma etapa da maior importância. O método mais empregado para o mesmo consiste na injeção de água. Temos ainda os problemas advindos do descarte da água da formação, denominada de “água conata”; assim, considerada aquela que se formou a milhares de anos nos lagos e oceanos paleozóicos.

Para entender como se processa a questão do aproveitamento da água conata, deve-se entender o processo de produção de petróleo em campos terrestres e o da separação, desta água, em seus processos.

A água da formação não pode ser descartada no ambiente uma vez que, como sabemos, contém elementos que não se enquadram dentro dos parâmetros previstos para normas brasileiras. Esta água deve ser tratada de acordo com seus elementos componentes determinados, através dos estudos de impactos ambientais e análises químicas.

O petróleo produzido nos poços terrestres, através de estruturas denominadas como cavalo de pau (unidade de bombeio utilizada em poços terrestres, assim designada por sua semelhança com um cavalo de pau). os encaminham contendo uma substancia trifásica (óleo, água e gás) para os separadores de 1º estágio, os de 2º estágio e, finalmente, os recuperadores também conhecidos como “flotadores e separadores de água e óleo”.



**FIGURA 5 – Cavalo de Pau –**

<http://www.blogspetrobras.com.br/fatosedados/wp-content/uploads/2009/12/cavalo-de-pau.jpg>

Neste processo, sempre é previsto o retorno do petróleo ao processo inicial para reaproveitamento do óleo. Ainda mais em se tratando de campos depletados. Entende-se por depletados os campos que produzem 90 % de água, em comparação com o óleo *in place* (O cálculo do volume das reservas de óleo e gás ainda no subsolo ("in place", no jargão técnico) estimados pelos Geólogos). O gás dos separadores é enviado para tratamento em que se retira a umidade do mesmo por meio de adição de álcool, e o petróleo é tratado com desemulsificante, de forma a auxiliar na separação da água (BSW – *basic salt and water*). Posteriormente, o gás é filtrado, tratado e enviado para consumo. O petróleo é tratado com desemulsificante, sendo enviado para tanques e depois, por cami-

nhão ou tubulações bombeados para a refinaria Refinaria Landulfo Alves (RLAM), localizada em Mataripe/Bahia, através do terminal de Madre de Deus (TEMADRE).

No caso em análise, a água não pode por si mesma ser injetada, tal como veio do poço, devido a vários motivos. Dentre estes, destaca-se a alteração de suas propriedades físicas e químicas, que podem danificar o meio poroso (reservatório) e pela diferença de pressão verificada dentro do reservatório. Esta diferença de pressão poderia provocar a sua fratura ou - no caso de baixa pressão - a contra-pressão.

## 6.2 Descrição (processo e volumes envolvidos)

Para os casos *onshore*, a água de formação ou denominadas mais corretamente de Conata são encaminhadas para tanques de armazenamento – denominados tanques pulmões – que depois irão alimentar separadores de concreto.

Destes tanques, um sempre estará em operação, enquanto que o outro (ou outros, se houver), operará em *stand by*. Estes tanques apresentam um período de residência grande para que a água assente ao fundo e o óleo sobrenadante passe sobre o vertedouro, retornando ao processo. Neste caso, nada se adiciona a água.

Alguns autores prescrevem adição de sulfatos de alumínio  $Al_2(SO_4)_3$  ou polietrolitos para aglutinarem as partículas e possibilitar a sua decantação no processo. Depois desta decantação, a água é encaminhada para filtros de areia (normalmente de *dual media*), com a finalidade de remover partículas que poderão pluguear o reservatório.

Em processos *offshore*, foram usados filtros multimídia contendo granada e vários tipos de areia. O polimento de filtros de areia não é absoluto para partículas menores que 20 micras - não obstante as especificações de fabricantes afirmarem 10 micras.

Dos filtros de areia seguem para as bombas *boosters* (pressão de 7 kg na saída) – que possuem a finalidade específica de conferir caráter positivo (NPSH +) na entrada das bombas principais (ou seja, na de injeção que opera com 150 kg /cm<sup>2</sup> em *shut off*). Neste processo, observa-se esta pressão mantida pelas PSV (*pressure safety valve* ou válvula de pressão de segurança), devido à questão de fraturamento - ou seja, danos que podem ser causados ao reservatório.

Na etapa final, a água é dirigida para a árvore de natal (nome dado ao conjunto de válvulas instalado em poços de exploração de petróleo e gás natural que regula a produção de hidrocarbonetos. Há, atualmente, dois tipos de árvore de natal: as árvores de natal convencional \_ ANC e a árvore de natal molhada - ANM, esta utilizada em plataformas de exploração off-shore), que por sua vez injeta no poço de petróleo na zona de água, fazendo com que haja um colchão de água pressurizando o óleo do reservatório.



**FIGURA 6 – Árvore de Natal –**

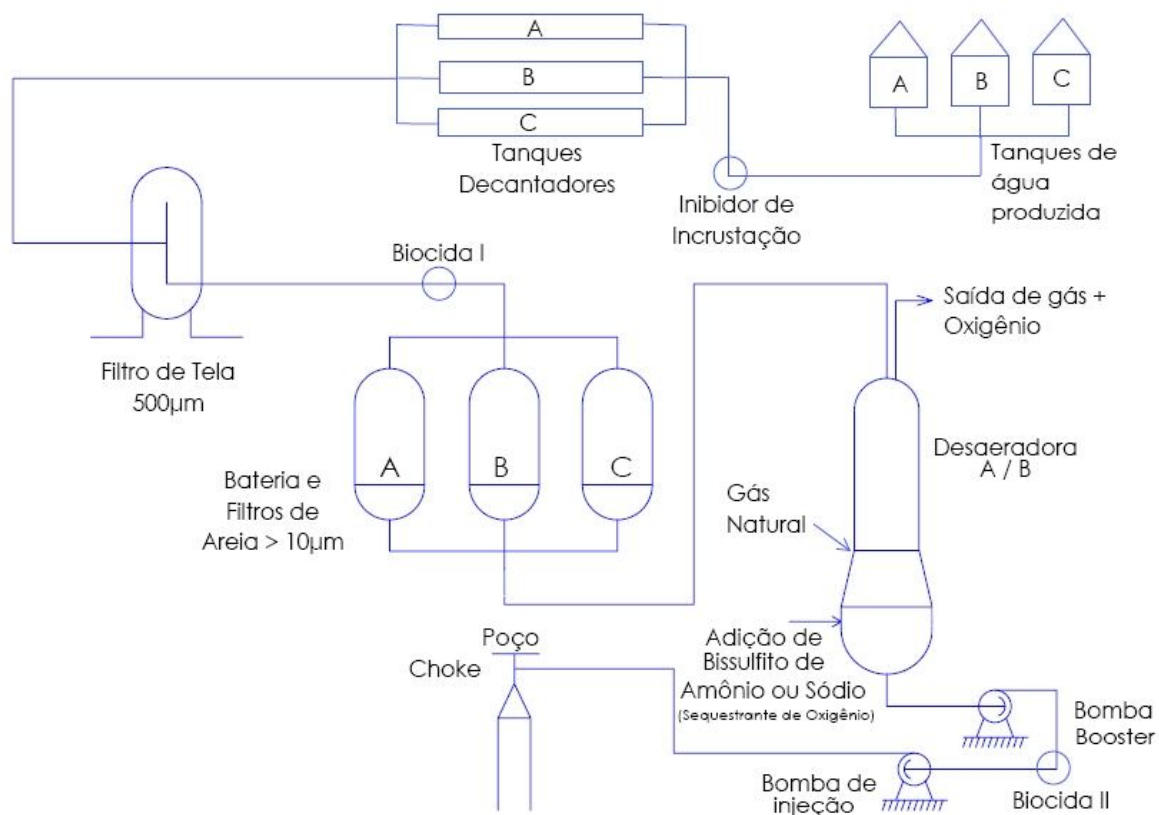
<http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Eruptionskreuz.jpg>

Os produtos químicos utilizados neste processo, bem como as respectivas finalidades, estão a seguir descritos:

- Hipoclorito de sódio – na captação - contínuo de 0,4 ppm no ponto mais distante de forma a evitar a formação de matéria orgânica nas bombas;
- Inibidor de incrustação (fosfonato carboxílico) – utilizado antes dos filtros, visa evitar a precipitação de sais e plugueamento do reservatório
- Polietrolito – aglutinador utilizado para facilitar a filtração;
- Biocida (glutaraldeído) - antes dos filtros – propõe-se a evitar a formação de colônias de bactérias redutoras de sulfato no reservatório, que nele poderão causar a formação de H<sub>2</sub>S. Problemas com segurança pessoal e azedamento do reservatório (*sour oil*).



- Bissulfito de Sódio – elemento seqüestrante de oxigênio que serve para remover o oxigênio residual a um nível de no máximo de 50 ppb (parte por bilhão).



### 6.3 Qualidade requerida da água de injeção

#### Dados do reservatório

Para injetarmos uma água em poço deveremos levar em conta os dados do reservatório, ou seja, da rocha reservatório onde este petróleo se acumulou. Os pontos seriam:

- Permeabilidade – diâmetro médio da garganta do poro determinado por curva de injeção de mercúrio;
- Porosidades – derivado da permeabilidade;
- Especificação da água de injeção.

Como se pode observar, para ser injetada no reservatório, a água deve possuir características especiais relacionadas com a permeabilidade e a porosidade da rocha. Afinal, até uma água originada diretamente do reservatório, devido à alteração sofrida nas condições de pressão, perde as suas propriedades que poderiam torná-la a melhor opção para uma re-injeção.

Por isso, a melhor escolha, a depender da característica do reservatório seria a água do mar, devido à sua salinidade (38.000 ppm) .

Assim sendo, para injetarmos uma água devemos ter cuidado com as seguintes especificações: formação de bactérias redutoras de sulfato (BRS) e remoção dos particulados no Processo.

### **6.3.1 Formação de BRS ou SRB (*Sulfate Reducing Bactéria* - Bactéria Redutoras de Sulfato)**

De forma a evitar o desenvolvimento de BRS no reservatório, devemos tratar a água com biocidas específicos. Para evitar o desenvolvimento deste organismo anaeróbico, o produto que atualmente é mais utilizado no Brasil e no mundo é o pentenoidal (um dialdeído) conhecido como glutaraldeído. Este produto foi patenteado pela empresa Dupont e o seu uso foi introduzido, no Brasil, em 1988, pelo Engenheiro da Petrobrás Ricardo Moni.

Antes deste produto várias bases foram tentadas, de forma infrutífera. Dentre eles ressalte a cocodiamina, a isotiazolina, o carbamato (comumente empregado como raticida) e sal quaternário de amônio.

Atualmente, graças ao emprego de glutaraldeído - o qual se iniciou no campo de Petróleo da Arábia Saudita conhecido por ARAMCO – este problema nacional foi contornado.

Uma tecnologia foi desenvolvida pela empresa FILMTEC. Através desta, mediante processo de nanofiltração procede-se à remoção do sulfato presente na água do mar. Como estas bactérias respiram o sulfato, e pela depletação da mesma, podemos afirmar que, em princípio, este problema encontra-se sob controle. Em campos *onshore*, devido

aos custos envolvidos pelas plantas de NANO (aproximadamente 50 milhões de dólares), emprega-se somente o glutraldeído.

### **6.3.2 Como evitar o particulado**

A indústria se vale de três métodos para evitá-los:

#### **A) Uso de sequestrante de oxigênio**

O emprego de sequestrante de oxigênio inibe a corrosão que possa vir ocorrer pelo contato da água com as paredes das tubulações de aço carbono. Normalmente, aplica-se bisulfito de sódio numa proporção em que se controla um residual de 50 ppb (partícula por bilhão).

É de notório conhecimento que a corrosão constitui um processo eletroquímico onde o oxigênio remove (captura) os elétrons do anodo numa formação de pilha galvânica. Por isso o referido sequestrante é utilizado. Outro tipo de sequestrante, utilizado por mais de 20 anos, foi o bissulfito de amônio com catalisador de cobalto.

#### **B ) Filtração de areia e cartucho**

A existência de filtros para este processo se deve à existência de partículas que vêm junto com a água para injeção. Como anteriormente afirmado, esta água nem sempre é proveniente do reservatório, embora possa ser suficiente em quantidade, de forma a pressurizá-lo.

Muitas vezes mistura-se com a água de poços e de rios. Assim, a água possui siltes que devem ser removidos, uma vez que podem causar plugueamento da rocha-reservatório. Os filtros de areia e de cartucho (tipo cunho) são filtros que possuem capacidade nominal - desta forma, não são considerados filtros absolutos. Estes possuem uma curva de retenção que varia com o particulado - uma curva em formato “S” onde, por exemplo, um filtro para 02 (duas) micras admite até a passagem de partículas de 20 (vin-

te) micras. Em consequência, a existência de filtros nestes sistemas constituiria mais uma garantia de processo do que o seu refinamento para a especificação.

#### c) emprego da nanofiltração

Não empregada em terra (*onshore*), o uso recente evita que a criação de particulado seja crescente. Da produção de 3800 ppm de sulfato de água pode-se alcançar tão-somente 30 ppm de sulfato.

Desta forma, através do seu emprego evita-se a formação de incrustações, bem como as bactérias reductoras de sulfato que respiram este íon. Este estudo foi realizado pela equipe da FILMETC – utilizando membranas *dual fim composite* NF 4040 – e, paralelamente, pela Petrobrás, no início dos anos 80. Atualmente, a Petrobrás possui estas plantas no FPSO BRASIL, no FPSO Marlim Sul e nas P-50 (plataforma da auto-suficiência).

Assim sendo, a água não deve conter partículas que possam causar plugueamento pela regra das 07 (sete) partículas consecutivas na garganta do poro. Ou seja, se tivermos uma garganta de poro de rocha no reservatório de 20 (vinte) micras deveremos filtrar esta água entre 02 (duas) e 07 (sete) micras - este deve ser o particulado absoluto máximo que os filtros acima deverão deixar passar.

A membrana de nanofiltração é absoluta para 10 (dez) micras e pode ser usada para este caso, enquanto que os filtros de areia e cartucho não possuem esta propriedade.

Quanto aos produtos químicos, temos os biocidas (microbiocidas) e o bissulfito de sódio - inibidor de incrustação que deforma a estrutura cúbica da incrustação, arredondando as arestas e diminuindo o seu tamanho.

### **6.4 Planta de biodiesel típica no nordeste**

O biodiesel consiste em um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais. Estes, quando estimulados por um catalisador, reagem com o álcool etílico ou metílico, e deste processo químico resulta um com-

bustível de alta qualidade que substitui o óleo diesel fóssil, sem a necessidade de promover a modificação do motor. (ALVES, Carine Tondo, s/d)

Comparado ao óleo diesel derivado de petróleo, o biodiesel pode reduzir em 78% as emissões de gás carbônico, considerando-se a reabsorção pelas plantas. Além disso, reduz em 90% as emissões de fumaça e praticamente elimina as emissões de óxido de enxofre. É importante frisar que o biodiesel pode ser usado em qualquer motor de ciclo diesel, com pouca ou nenhuma necessidade de adaptação (AZEVEDO, 2004; CARVALHO *et. al.*, 2005; TORRES *et. al.*, 2006).

#### **6.4.1 – Descrição (processo e volumes envolvidos)**

Devido à política adotada pela Agência Nacional do Petróleo, consistente em não fornecer dados sobre as empresas de biodiesel, o único que permitiu acesso aos seus dados foi a planta de biodiesel - também denominado o Projeto Biodiesel (planta-piloto) da Universidade Federal da Bahia.

Seguem abaixo, os dados da referida planta piloto:

- Razão Social: UFBA - Escola Politécnica -Laboratório de Energia (Salvador/BA)  
CNPJ: 15.255.367/0001-23
- Usina Piloto - Ainda sem processo de autorização na ANP (Agência Nacional do Petróleo);
- Capacidade de produção: 17 mil litros/dia (05 milhões de litros por ano);
- Rota tecnológica: Etílica e metílica;
- Matéria Prima: Soja, mamona, dendê e OGR (óleos e gorduras vegetais);
- Endereço: Rua Aristides Novis, 02, Federação, CEP 40210-630  
Tel.: (71) 3203-9702 / 3203-9703  
Salvador - Bahia – Brasil
- Website: <http://www.energia.ufba.br/>

- Coordenador Responsável: Prof. Dr. Ednildo Andrade Torres [ednildo@ufba.br](mailto:ednildo@ufba.br)

Segue, abaixo, a lista dos equipamentos contidos na planta piloto da UFBA:

- Tanque de estocagem de óleo Residual (OGR-E-01) com capacidade de 10.000 l;
- Filtro tipo peneira em (OGR-FP-01);
- Decantador de (OGR-DC-01) com capacidade de 1.500 l;
- Tanque para correção de acidez (OGR-CA-01) com capacidade de 1.500 l;
- Tanque para OGR matéria-prima (OGR-MP-01) com capacidade de 8.000 l;
- Tanque para estocagem de álcool (ALC-E-01) com capacidade de 10.000 l;
- Tanque para álcool (ALC-MP-01) com capacidade de 1.000 l;
- Silo para Hidróxido de Potássio (KOH-E-01) com capacidade para 1.000 kg;
- Conjunto de peneira molecular em para secagem do álcool e alcoolato (PMO-PM-01) com capacidade de 100 l;
- Tanque misturador para o Alcoolato (ALT-TM-01) com capacidade de 800 l;
- Reator (RET-R-01) capacidade de 1500 l;
- Decantador separador (BIO-DS-01) capacidade para 1500 l;
- Tanque para estocagem de biodiesel (BIO-E-01) capacidade de 10.000 l;
- Tanque para estocagem glicerina (GLI-E-01) capacidade de 10.000 l;
- Bombas de transferência;
- Controle de qualidade e análise da matéria-prima e produtos: equipado com medidor de umidade, densímetro digital, equipamento para titulação potenciométrica; equipado com aparelho para ponto de fulgor tipo Pensky-Martins, viscosímetro;
- Microcomputador para controle dos dosadores de reagentes;

A referida planta possui três seções de processamento, que são descritas:

- a) unidade de transesterificação - onde o óleo de soja é submetido ao processo químico de transesterificação de forma a produzir o ácido graxo metilester (biodiesel), bem como a glicerina como co-produto;
- b) seção de purificação - na qual o metil éster será refinado até alcançar as especificações padrão;
- c) sessão para recuperar a glicerina.

### Etapa de transesterificação

A transesterificação do óleo de soja (triglicéridos) com o metanol, catalisado com metóxido de sódio, é processado em reação contínua em um reator-tanque, encamisado com agitação contínua e aquecido a vapor até atingir a temperatura de 60° C.

É possível a utilização de álcalis de hidróxidos metálicos como catalisadores de transesterificação. Porém, os hidróxidos mais baratos deverão ser utilizados em altas concentrações, de forma a alcançar uma boa reação (Freedman *et. al.*, 1984).

O metóxido de sódio foi escolhido como catalisador pelo fato de ser amplamente utilizado nas indústrias de biodiesel.

### Purificação do metil éster

O metil éster que sai do topo da segunda centrífuga será lavado com água, de forma a neutralizar o catalisador. Desta forma, reduz-se o seu pH para 4,5, o que possibilitará a eliminação de qualquer sabão de ácidos graxos livres, ao mesmo tempo em que reduz a sua tendência emulsificante. Uma terceira centrífuga será utilizada com a finalidade de separar o biodiesel da fase aquosa. Finalmente, a descarga do fundo desta centrífuga é transferida para a seção de recuperação de glicerina. A descarga do seu topo, por conter o produto metil éster lavado, poderia ainda conter água.

A porcentagem mínima de água deve ser de 0,050 % (v/v) - valor delimitado pelas especificações internacionais. A água será removida mediante a secagem a vácuo, partindo-se de um valor inicial de 2,4% até alcançar 0,045 %.

#### Recuperação e purificação da glicerina

A glicerina liberada durante a reação de transesterificação tem um valor comercial se purificada. No entanto, este processo é caro. Em pequenas operações, é possível obter a purificação parcial da glicerina removendo metanol, ácidos graxos e água. Com a adoção deste procedimento, a pureza da glicerina pode passar para 80%, e desta forma será levada às indústrias de refino do referido elemento.

A glicerina é neutralizada com soda cáustica, o metanol é recuperado por destilação, o qual será novamente reciclado de forma a entrar no processo de transesterificação.

Finalmente, a glicerina diluída será submetida a uma segunda destilação de forma a reduzir o conteúdo de água. Neste ponto a concentração da glicerina é de 80% (w/w), tornando-a adequada para a venda como glicerina bruta. A água recuperada durante a secagem do estere das frações de glicerina será reciclada para as operações de lavagem.





Figura 7: - Planta típica de biodiesel da UFBA

### 6.5 Descarte da água de lavagem – qualidade final da água de lavagem

De acordo com a Resolução 357 do CONAMA, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente nos corpos de água desde que obedeçam as condições que já foram analisadas anteriormente. A Tabela 5 - montada a partir dos dados extraídos da Resolução n. 357 do CONAMA - mostra os valores dos padrões das normas, realizando ainda a comparação estabelecida entre a água de lavagem do biodiesel com os efluentes brutos e tratados.

Tabela 5 – Principais padrões ambientais.

Ite m	Parâmetros	CONAMA n.º 357 Capítulo IV	Efluente
----------	------------	-------------------------------	----------

	<b>Padrão p/ lançamento</b>	<b>Bruto</b>
a)	DBO <sub>5</sub> dias a 20° C (mg/l)	60 *
b)	Óleos e graxas (mg/l)	≤ 50(20*)
c)	Temperatura:	< 40°C
d)	Número de coliformes fecais	- 10 <sup>5</sup> /100 ml
e)	Ph	05 a 09
f)	Sólidos sedimentáveis (ml/l)	< 1,0
g)	Sólidos suspensos (mg/l)	- 2000

\*Condicionante imposto na LI (Licença de Implantação) emitida pelo órgão ambiental local.

Tendo em vista a elevada carga orgânica do resíduo, quando comparada com os limites impostos pela legislação, vale a pena avaliar as diversas alternativas disponíveis para o tratamento desse resíduo, de forma a escolher a melhor alternativa de custo que atenda aos parâmetros da tabela acima analisada.

A antiga Resolução n.º 42/2004, oriunda da Agência Nacional do Petróleo, afirmava, em seu art. 3º, o seguinte:

Art. 3º O biodiesel só poderá ser comercializado pelos Produtores de biodiesel, Importadores e Exportadores de biodiesel, Distribuidores de combustíveis líquidos e Refinarias.

Parágrafo único. Somente os Distribuidores de combustíveis líquidos e as Refinarias, autorizados pela ANP poderão proceder a mistura óleo diesel/biodiesel B2, contendo 98% em volume de óleo diesel, conforme a especificação da ANP, e 02% em volume de biodiesel, respectivamente, para efetivar sua comercialização.

Contudo, este percentual foi alterado pela Resolução n.º 02 do Conselho Nacional do Petróleo. Publicada em março de 2008, esta resolução determinou a adição obrigatória de 03 % de biodiesel ao óleo diesel (B3) - exigência que passaria a valer a partir de julho de 2008.

## 6.6 Tabela comparativa / Água Produzida (injeção) – Água de lavagem do biodiesel

Tabela 6: comparativa da água produzida\* e da água da lavagem do biodiesel, com os principais parâmetros

<b>Parâmetros</b>	<b>Água Produzida</b>	<b>Bio Diesel</b>
PH	6,57	10
Turbidez	-	800 NTU
Cor	-	> 75mg/l
TOG	03 – 11	424mg/l
Salinidade	58.506	-
Dureza Total	7.000	-
Sólidos Totais	58.501	-
Densidade	1,046	-

\*Obtida no campo de Cassarongongo

## 7. ÁGUA DE LAVAGEM DO BIODIESEL X ÁGUA PRODUZIDA (ÁGUA DE INJEÇÃO)

A água de injeção pode ser misturada com a água de lavagem do biodiesel. Isto poderá ocorrer nos separadores abertos.

Os parâmetros da água da lavagem são menos tóxicos do que os observados para a água produzida. O único que poderia apresentar alguma diferente crítica seria o de teor de óleos e graxas (superior ao do produzido no campo de Cassarongongo). Contudo, durante o seu tratamento, esta água passa por um tanque flutuador - ou seja, um tanque que, ao ser aquecido em serpentina, termina por separar os resíduos de óleo da água. Desta forma, ao chegar a um ponto, o óleo será transferido para um tanque menor devido à gravidade, misturado com óleo bruto (petróleo).

Segue abaixo uma lista de restrições impostas à injeção de água de lavagem em poços injetores:

- teor de óleo e graxa máximo → depende do reservatório, mas o ideal seria seguir as indicações da resolução 357 do CONAMA;
- oxigênio dissolvido máximo em água → até 50 ppb
- particulado → partículas menores que 02 micras (no caso, tratamos sobre especificado por filtro nominal - ou seja, antes de injetar a água passar por um filtro).
- biocida para remover / eliminar as bactérias redutoras de sulfato.

Um grande problema da água do biodiesel seriam as graxas, que poderiam também causar o *plugueamento*. Contudo, uma vez que os decantadores trabalham para remover o teor de óleos e graxas a um nível compatível, e tendo em vista os atuais custos crescentes e os campos de terra depletados, temos que esta preocupação não é mais constante.

Antigamente, uma boa prática de remoção de teor de óleos e graxa era de 09 (nove) PPM. A resolução 357 do CONAMA mencionou 20 (vinte). Mas hoje facilmente se

injeta com 200 (duzentos) PPM, pois se utilizam sobre pressões nos reservatórios, causando o fenômeno conhecido como fraturamento.

Este tipo de processo exige um maior cuidado, uma vez que estas fraturas devem ser avaliadas. Uma fratura mal feita pode provocar a ocorrência de exudações em campos de petróleo.

Os demais elementos presentes na água do Biodiesel são facilmente assimilados pelos processos de injeção de água.

## **7.1 Compatibilidade química**

Como temos dois produtos (base água), a grande preocupação consistiria em realizar o plugueamento da rocha, através do acúmulo das partículas, na proporção anteriormente mencionada (ou seja, de 1/3 a 1/7).

Essa precipitação poderia ter sua origem na presença de sais, principalmente de íons da família dos alcalinos terrosos: cálcio, bário, estrôncio, berílio, magnésio e rádio. No caso em estudo, a presença destes alcalinos em campos terrestres revela-se muito pequena - à exceção do cálcio, que pode precipitar com a presença de sulfato; desta maneira, formando o sulfato de cálcio, o qual seria facilmente removido com ácido sulfâmico se existente. Ainda assim, a adição de fosfonato carboxílico inibe ou diminui esta formação. Com a aplicação de pressões de fraturamento (microfraturas no reservatório) este problema desaparecerá.

## **7.2 Custos de tratamento da água de biodiesel nos poços injetores**

### **7.2.1 Mão-de-obra**

No caso em análise, nada será agregado, uma vez que a Estação de Tratamento de Óleo e Gás de Cassarongongo já possui operadores.

Nesta estação, atualmente, trabalham cinco operadores, em turnos de 12 horas. A sua jornada é de 07 (sete) dias, tendo eles direito a folga nos sete dias subsequentes. Con-

tudo, quando trabalharem por 07 (sete) dias e à noite, desfrutarão de folga de 14 (quatorze) dias.

Para uma empresa média, os custos operacionais ficam estimados em R\$ 4.000,00 (quatro mil reais), incluídos nos presentes cálculos os salários, taxas e férias a serem desembolsados. Uma vez que, conforme afirmado são 05 (cinco) os operadores, o total referente a este custo chegaria a R\$ 20.000,00 (vinte mil reais).

### **7.2.2 Manutenção**

Uma das tarefas desempenhadas pelo operador da estação consiste em realizar a manutenção visual, bem como promover a limpeza e pequenos reparos nos equipamentos. Mensalmente, estes operários desmontam o filtro do sistema de flotagem da água produzida, de forma a fazer a limpeza interna, retirando desta forma todos os resíduos contidos no filtro.

Uma vez que já constitui atividade típica deste operador, não haverá custo adicional para que ele realize esta atividade.

### **7.2.3 Investimento**

Pelo fato de a empresa de estação e coletora de óleo e gás já se encontrar pronta para armazenar um grande volume de óleo e água já tratados, pode-se afirmar que, inicialmente, não haverá investimento.

Conseqüentemente, sobrarão maiores tanques para uma maior estocagem. O óleo da Estação de Cassarongongo é vendido por oleoduto para a Petrobrás duas ou três vezes na semana, com a ressalva de que sempre devem ser deixados livres tanques de estocagem, para possíveis emergências.

Observa-se atualmente que, nos campos, são injetados fluidos em proporção de 1,5 vezes a mais da produção bruta. Dentro de alguns anos, quando conseguirem alcançar a meta de injetar vinte e cinco vezes a mais da produção, serão necessários novos tanques de estocagem.

### 7.2.4 Custos operacionais

Na Estação de Cassarongongo, foram realizados estudos químico-físicos, onde a água produzida foi tratada pelos seguintes produtos químicos: biocidas I e II, inibidor de crustação e seqüestrante de oxigênio. No intuito de tratar a água de lavagem do Biodiesel, manteremos esta mesma concentração.

Conforme descrito anteriormente, o volume da produção de Biodiesel na planta piloto da UFBA é de 17 (dezesete) mil litros/dia. Para cada litro de biodiesel produzido, 03 (três) litros de água de lavagem são gerados, totalizando 51 mil litros por dia.

Prosseguindo este raciocínio, podemos calcular a quantia a ser investida.

- Biocida I – Aproximadamente 70 ppm contínuo.

$$\frac{70 \text{ ppm}}{10^6 \text{ ppm}} \times \frac{51000 \text{ litros}}{\text{dia}} \times \frac{30 \text{ dias}}{1 \text{ mês}} = \frac{70 \times 51 \times 30 \text{ litros}}{1 \times 1000 \times 1 \times \text{mês}} = 107,1 \text{ litros / mês}$$

- Biocida II – 300 ppm por batelada de 4 horas quinzenalmente.

$$\frac{300 \text{ ppm}}{10^6 \text{ ppm}} \times \frac{51000 \text{ litros}}{\text{dia}} \times \frac{1 \text{ dias}}{24 \text{ h}} \times \frac{8 \text{ h}}{\text{mês}} = \frac{300 \times 51 \times 8 \text{ litros}}{1000 \times 1 \times 24 \times \text{mês}} = 5,1 \text{ litros / mês}$$

- Inibidor de crustação – 30 ppm contínuo.

$$\frac{30 \text{ ppm}}{10^6 \text{ ppm}} \times \frac{51000 \text{ litros}}{\text{dia}} \times \frac{30 \text{ dias}}{1 \text{ mês}} = \frac{30 \times 51 \times 30 \text{ litros}}{1 \times 1000 \times 1 \times \text{mês}} = 45,9 \text{ litros / mês}$$

- Seqüestrante de oxigênio – 30 ppm contínuo.

$$\frac{30 \text{ ppm}}{10^6 \text{ ppm}} \times \frac{51000 \text{ litros}}{\text{dia}} \times \frac{30 \text{ dias}}{1 \text{ mês}} = \frac{30 \times 51 \times 30 \text{ litros}}{1 \times 1000 \times 1 \times \text{mês}} = 45,9 \text{ litros / mês}$$

Depois de muita pesquisa, pode-se chegar aos preços estimados para os produtos em análise (DIAZ, Julio)<sup>7</sup>:

Biocida - R\$ 15,00 / Litro

Inibidor de Incrustação - R\$ 13,00

Seqüestrante de oxigênio - R\$ 17,00

Biocida I:  $107,1 * 15 = \text{R\$ } 1.605,50$  / Mês

Biocida II:  $5,1 * 15 = \text{R\$ } 76,50$  / Mês

Inibidor de Incrustação:  $45,9 * 13 = \text{R\$ } 596,70$  / Mês

Seqüestrante de oxigênio:  $45,9 * 17 = \text{R\$ } 780,30$

Custo do tratamento da água de lavagem na Estação de Petróleo:  $\text{R\$ } 1.605,50 + \text{R\$ } 76,50 + \text{R\$ } 596,70 + \text{R\$ } 780,30 = 3.059,00$

Deve-se ter em mente que o presente cálculo não contém o custo dos flotores, uma vez que a estação já os comporta. Estes já são utilizados para flotar o óleo e a graxa - ou seja, resíduo do processo de tratamento originado do petróleo e, no caso em análise, de petróleo e água de lavagem do biodiesel.

### 7.2.5 Custo de transporte

A Estação de tratamento e armazenamento de óleo de Cassarongongo localiza-se no município de São Sebastião do Passé. A distância entre a referida estação e o *campus* da Universidade Federal da Bahia é de 100 km.

Estes são os cálculos estimados para o custo do transporte desta água, desde Salvador até a Estação Cassarongongo:

-Produção máxima diária de biodiesel: 17.000 l;

-Produção máxima mensal de biodiesel: 510.000 l;

---

<sup>7</sup> Dono do Laboratório OTC (*OTC Oil Services*), que por sua vez firmou parceria com a empresa *Champion Technologies*.



- Produção máxima mensal de água de lavagem: 1.530.000 l ou 1.530 m<sup>3</sup>;
- Volume de água por carreta: 33 m<sup>3</sup>, ou seja, 33.000 litros;
- Valor por quilômetro: R\$ 1,60 (um real e sessenta centavos).

Com base no afirmado no primeiro parágrafo deste capítulo, o trajeto a ser percorrido - nele incluído a ida e a volta - é de 200 km. Portanto, pode-se calcular que o custo total do transporte será de, aproximadamente, de R\$ 320,00 (trezentos e vinte reais) por carreta.

Prosseguindo o cálculo, uma vez que será necessária a utilização de 46,3 carretas mensais (valor que será arredondado para 47), pode-se considerar que o valor total do transporte mensal é de R\$ 15.040,00 (quinze mil e quarenta reais).

- Custos UFBA

<b>Itens</b>	<b>Custo/mês</b>
Mão de obra	R\$ 0.000
Manutenção	R\$ 0,00
Investimento	R\$ 0,00
Tratamento da água de lavagem	R\$ 3060,2
Transporte	R\$ 15040,0
	<i>Total</i> R\$ 18100,2

\*O valor do Biocida I 107,1x15 = R\$ 1606,5 diferente de R\$1605,5

- Custos Comanche

<b>Itens</b>	<b>Custo/mês</b>
Mão de obra	R\$ 0,00
Manutenção	R\$ 0,00
Investimento	R\$ 0,00
Tratamento da água de lavagem	R\$ 60.375,00
Transporte	R\$ 175.488,00
	<i>Total</i> R\$235.863,00

\* O valor do inibidor de incrustação 904,5 \* 13 = R\$ 11758,5 diferente de R\$ 11.753,69 / Mês

## 7.2.6 Custo Total

Ao longo da dissertação, tentou-se entrar em contato com as empresas produtoras de biodiesel e com as instituições que possuem plantas piloto, de forma a obter dados que possibilitassem a realização do cálculo do custo total originário do tratamento da água de lavagem do biodiesel. Contudo, estas empresas alegaram sigilo, e apenas informaram que estocam a água - reconhecendo o referido processo como um problema altamente grave por eles enfrentado.

Devido a questões relacionadas a segredo profissional, bem como ao sigilo do procedimento, torna-se extremamente difícil conseguir dados que permitam realizar a comparação do custo do tratamento com aquele empregado para o processo de injeção da água de lavagem nos poços injetores de petróleo. Porém, baseado nas informações de professores, segundo as quais o custo do tratamento dessa água é altíssimo, pode-se afirmar que o valor mensalmente desembolsado para injetar a água de lavagem do Biodiesel da planta-piloto da UFBA nos poços de petróleo poderia ser estimado em R\$ 18.099,00 (dezoito mil reais, noventa e nove reais)<sup>8</sup>.

### 7.3 Proposta

A proposta desta dissertação é de se adicionar a água de injeção em campos de petróleo nas proximidades de plantas de Biodiesel a água de lavagem. Para realizar o mesmo, seria necessária a utilização de caminhões-pipas de 33 m<sup>3</sup> até os decantadores primários das unidades de água de injeção e neles descartar esta água.

Os custos apresentados devem ser comparados com os custos das plantas e dos operadores empregados no seu cuidado, bem como com os produtos químicos. Para isso foi demonstrado ser viável esta proposta.

A planta de Cassarongongo apresenta 03 (três) bombas injetoras, sendo que duas são alternativas e trabalham com uma pressão máxima de 1300 psi, chegando uma vazão de aproximadamente 3.000 m<sup>3</sup>/dia.

---

<sup>8</sup> Mais uma vez, o sigilo que resguarda a atividade de lavagem do biodiesel levou à necessidade de se promover uma citação personalizada. Não obstante, consideramos apropriada a inclusão desta informação na presente obra, tendo em vista a necessidade de se promover o necessário conhecimento.

Quando se verificar um volume alto nos tanque, e sendo necessário injetar um volume maior, abre-se a restrição de um poço de injeção (no caso, um poço de descarte), o que leva à diminuição da pressão nas linhas (tubulação), e aumento do volume a ser injetado.

O poço de descarte constitui um poço de injeção utilizado para medidas de emergências. Assim, uma vez que a produção de petróleo não pode ser interrompida, será ele utilizado caso aconteça alguma emergência, apenas no tocante ao processo de descarte da água produzida.

Uma sugestão para aumentarmos o volume a ser injetado nos poços - e assim ajudar às empresas da região - seria o de realizar o seu aproveitamento. Além disso, seria de bastante proveito realizar uma parceria com as demais empresas de biodiesel da região, no intuito de criar um tanque de armazenagem de água (sendo possível o de fibra) com uma bomba injetora e também com um ponto para os produtos químicos. Desta forma, todas as empresas da região seriam atendidas, verificando-se apenas o custo necessário para o transporte e os produtos químicos.

O tempo de escoamento desse processo depende das restrições encontradas nos poços injetores. Mensalmente, as companhias de petróleo - nesse caso, a Petrorecôncavo - realizam um teste de pressão no reservatório, de forma a averiguar se restringe os poços injetores ou se os deixam com maior vazão. Deve-se ter em mente que a função da água injetora é a de aumentar a pressão dos poços produtores de petróleo e/ou apenas descartar esta água, concedendo maior espaço físico para a armazenagem de água e/ou óleo.

## **7.4 Comparando os gastos com a planta Comanche.**

### **7.4.1 Dados da empresa**

Razão Social: COMANCHE BIOCOMBUSTIVEIS DA BAHIA LTDA.

CNPJ 02.392.616/0001-80

Usina Construída - [Autorizada pela ANP](#)

Capacidade autorizada de produção: 335 mil litros/dia (100,5 milhões litros/ano)

Rota Tecnológica: Metílica

Materia-Prima: Diversas oleaginosas ou resíduos dos mesmos - Soja, Algodão, OGR, Sebo, Dendê e Mamona.

Endereço: Zona de Industria Lem. Zilm, s/n, Lote 25 - Distrito 2,4,2 Via de Penetração IV CIA

CEP: 43 700-000. Simões Filho/Bahia – Brasil.

Autorização ANP nº 246/2006, D.O.U. de 15/09/2006.

Website: <http://www.ibresinas.com.br/>

Telefone: (71) 3176 0800.

E-mail: [ibr@ibresinas.com.br](mailto:ibr@ibresinas.com.br)

### **Investimentos:**

A IBR já investiu 40 milhões de reais em sua usina de produção de biodiesel e pretende investir, a partir da parceria recém formada com americana Comanche Energia S/A., mais 30 milhões para ampliar sua capacidade para 100 milhões de litros de biodiesel por ano. A empresa que atualmente utiliza matéria prima adquirida de terceiros, mas possui um plantio de pinhão manso em fase de maturação para produção de biodiesel. Até o momento, a empresa tem contrato firmado apenas com a Petrobras, para fornecimento de sete milhões de litros de biodiesel até o final de 2007.

Para aquisição de oleaginosas utilizadas na produção do biodiesel, a empresa firmou contrato com duas cooperativas baianas de agricultores familiares, nas regiões da Chapada e Ouroândia, que fornecerão mamona e girassol. “Temos contrato de compra de toda a produção dessas cooperativas e estamos iniciando contatos com novos produtores”, diz Barbosa.

Atua na área petroquímica a mais de 10 anos, e teve como principal produto resinas poliéster, atualmente investe na produção de Biodiesel. (ANP)

#### **7.4.2 Custos para Tratar a água de Lavagem do Biodiesel antes de injetá-la**

O volume da produção de Biodiesel na planta Comanche Biocombustíveis da Bahia LTDA é de 335 mil litros/dia. Para cada litro de biodiesel produzido 03 (três) litros de

água de lavagem são gerados, totalizando 1.005.000 litros por dia. Prosseguindo este raciocínio, podemos calcular a quantia a ser investida.

- Biocida I – Aproximadamente 70 ppm contínuo.

$$\frac{70 \text{ ppm}}{10^6 \text{ ppm}} \times \frac{1005000 \text{ litros}}{\text{dia}} \times \frac{30 \text{ dias}}{1 \text{ mês}} = \frac{70 \times 1005 \times 30 \text{ litros}}{1 \times 1000 \times 1 \times \text{mês}} = 2.115,5$$

litros / mês

- Biocida II – 300 ppm por batelada de 4 horas quinzenalmente.

$$\frac{300 \text{ ppm}}{10^6 \text{ ppm}} \times \frac{1005000 \text{ litros}}{\text{dia}} \times \frac{1 \text{ dias}}{24 \text{ h}} \times \frac{8 \text{ h}}{\text{mês}} = \frac{300 \times 1005 \times 8 \text{ litros}}{1000 \times 1 \times 24 \times \text{mês}}$$

=

$$= 100,5 \text{ litros / mês}$$

- Inibidor de crustação – 30 ppm contínuo.

$$\frac{30 \text{ ppm}}{10^6 \text{ ppm}} \times \frac{1005000 \text{ litros}}{\text{dia}} \times \frac{30 \text{ dias}}{1 \text{ mês}} = \frac{30 \times 1005 \times 30 \text{ litros}}{1 \times 1000 \times 1 \times \text{mês}} = 904,5$$

litros / mês

$$\frac{30 \text{ ppm}}{10^6 \text{ ppm}} \times \frac{1005000 \text{ litros}}{\text{dia}} \times \frac{30 \text{ dias}}{1 \text{ mês}} = \frac{30 \times 1005 \times 30 \text{ litros}}{1 \times 1000 \times 1 \times \text{mês}} = 904,5$$

- Sequestrante de oxigênio – 30 ppm contínuo.

$$\frac{30 \text{ ppm}}{10^6 \text{ ppm}} \times \frac{1005000 \text{ litros}}{\text{dia}} \times \frac{30 \text{ dias}}{1 \text{ mês}} = \frac{30 \times 1005 \times 30 \text{ litros}}{1 \times 1000 \times 1 \times \text{mês}} = 904,5$$

litros / mês

$$\frac{30 \text{ ppm}}{10^6 \text{ ppm}} \times \frac{1005000 \text{ litros}}{\text{dia}} \times \frac{30 \text{ dias}}{1 \text{ mês}} = \frac{30 \times 1005 \times 30 \text{ litros}}{1 \times 1000 \times 1 \times \text{mês}} = 904,5$$

Depois de muita pesquisa, pode-se chegar aos preços estimados para os produtos em análise[1]:

Biocida - R\$ 15,00 / Litro

Inibidor de Incrustação - R\$ 13,00

Sequestrante de oxigênio - R\$ 17,00

Biocida I: 2.115,5 \* 15 = R\$ 31.732,50 / Mês

Biocida II: 100,5 \* 15 = R\$ 1507,5 / Mês

Inibidor de Incrustação: 904,5 \* 13 = R\$ 11.753,69 / Mês

Sequestrante de oxigênio: 904,5 \* 17 = R\$ 15.376,50 / Mês

Custo do tratamento da água de lavagem na Estação de Petróleo: R\$ 31.732,50 + R\$ 1507,5 + R\$ 11.753,69 + R\$ 15.376,50 = R\$ 60.370,19

#### **7.4.3 Custos para Transportar a água de Lavagem do biodiesel da Comanche para Estação Cassarongongo**

A Estação de tratamento e armazenamento de óleo de Cassarongongo localiza-se no município de São Sebastião do Passé. A distância entre a referida estação e a Comanche é de 60 km.

Estes são os cálculos estimados para o custo do transporte desta água, desde até a Estação Cassarongongo:

- Produção máxima diária de biodiesel: 335.000 l;
- Produção máxima mensal de biodiesel: 10.050.000 l;
- Produção máxima mensal de água de lavagem: 30.150.000 l ou 30.150 m<sup>3</sup>;
- Volume de água por carreta: 33 m<sup>3</sup>, ou seja, 33.000 litros;
- Valor por quilômetro: R\$ 1,60 (um real e sessenta centavos).

O trajeto a ser percorrido - nele incluído a ida e a volta - é de 120 km. Portanto, pode-se calcular que o custo total do transporte será de, aproximadamente, de R\$ 192,00 (trezentos e vinte reais) por carreta.

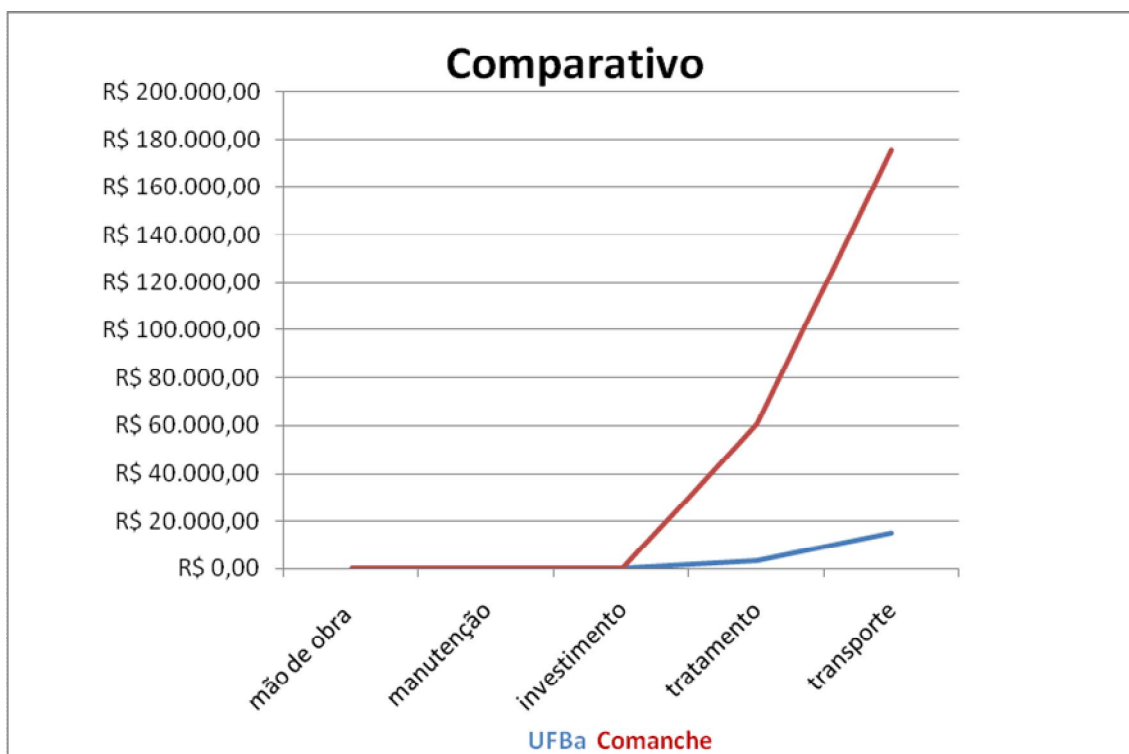
Prosseguindo o cálculo, uma vez que será necessária a utilização de 913,73 carretas mensais (valor que será arredondado para 914), pode-se considerar que o valor total do transporte mensal é de R\$ 175.488,00 (quinze mil e quarenta reais).

#### **7.4.4 Custos total para planta Comanche**

Custo de transporte + custo de Tratamento = R\$ 60.370,19 + R\$ 175.488,00 = R\$ 235.858,19

Vale lembrar que os gastos do tratamento químico da minha dissertação, ficarão para a empresa de Petróleo, sendo que a empresa de biodiesel ficará com a responsabili-

dade e de arcar com os custos de transportar a água de lavagem para a Estação de armazenagem de petróleo e gás.



## 8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Existe uma constante busca por alcançar um modelo de produção que permita alcançar um maior aproveitamento da água de lavagem do biodiesel, em especial nos poços injetores em campos de petróleo *onshore*. Constitui pré-requisito essencial, para compreender de forma devida a importância do seu devido aproveitamento, um prévio conhecimento acerca da importância da água e do petróleo.

Em análise a água produzida, destacou-se a sua origem, os seus constituintes e destino; serão analisadas também as suas características químicas e os impactos que podem ser causados ao meio ambiente.

Tanto a produção de petróleo quanto o manejo da água produzida constituem projetos com vários pontos em comum. Deve-se ter em mente que a última é responsável pela acumulação, preservação e, se não for tratada devidamente, poderá também provocar a deterioração de uma jazida de hidrocarbonetos.

A produção de óleo e gás é concomitante à produção de água. Esta última, produzida com petróleo, é formada por água da formação (denominada “conata”), água injetada na formação e/ou, no caso de produção de gás, água condensada. Esta água pode ainda conter fluidos residuais de outros processos e produtos químicos que já foram utilizados durante a movimentação, tais como: desemulsificantes, inibidores de corrosão, biocidas, detergentes, dispersantes etc.

De todo este processo de exploração e produção de óleo, a água produzida representa o elemento com o maior volume a ser descartado, na hipótese de meio para o final da vida útil de um campo.

Esta água produzida possui uma composição bastante complexa, que também pode ser altamente variável. Ela é formada por água (H<sub>2</sub>O) - evidentemente o seu maior componente - e também por quantidades menores de constituintes orgânicos e inorgânicos. Além disso, é possível a presença de produtos de corrosão, bactérias e grãos de rochas de formação, bem como por óleo e gases dissolvidos.

Há muito tempo logrou-se elaborar um procedimento que permitisse alcançar um descarte, em grande volume, desta água produzida. Todavia, apenas recentemente os es-



tudos foram direcionados de forma a proceder à devida avaliação dos riscos que poderiam estar sendo gerados para as comunidades aquáticas presentes no corpo receptor (GABARDO. *et al.*, 1996),

Após a realização dos estudos acima mencionados, chegou-se ao consenso segundo o qual estas “águas produzidas” apresentam uma grande possibilidade de causar riscos ao meio ambiente. Contudo, não foi possível chegar a um consenso quanto ao grau do referido impacto.

A legislação ambiental brasileiro já impôs vários limites para o descarte, os quais nem sempre são facilmente atingidos. Por várias vezes, torna-se necessário desprender um enorme esforço para que se consiga enquadrar a empresa dentro dos parâmetros traçados pelo legislador.

Para o descarte da água produzida *offshore*, a legislação definiu um limite próprio. Assim, em um processo de licenciamento ambiental, deverá ser levada em conta a distribuição da água na massa oceânica.

A partir de estudos efetuados no campo Mar do Norte, bacia de Campos, sabe-se que existe uma diluição dos elementos presentes em até 600 vezes, dentro de um raio de 500 metros de unidades marítimas. Nestes processos *offshore* verifica-se uma grande dificuldade de se promover a reinjeção da água produzida. Esta dificuldade pode se explicada por vários fatores, dentre os quais se destacam a porosidade do reservatório e os custos envolvidos no processo. Deve-se lembrar que os custos efetuados em um poço no mar são, no mínimo, dez vezes maiores do que ocorreria em um poço em terra. (MONI, Ricardo Caselli).<sup>9</sup>

A descarga de volumes tão elevados tem causado controvérsias quanto ao potencial de poluição do meio ambiente. Este perigo tem sido alardeado de forma incessante por organizações não-governamentais e por pessoas ligadas à questão ambiental. Desta forma, temos por um lado o processo onde determinada quantidade de poços são disponibilizados para o procedimento de recuperação secundária. Temos ainda o fato segundo o qual volumes de água são sempre necessários - ainda que não se encontrem disponíveis em terra.

---

<sup>9</sup> Engenheiro da Petrobrás

Neste contexto, surge a alternativa do uso de água de lavagem do biodiesel que, no tocante ao seu enquadramento, poderia ser aproveitada nestes processos de recuperação *onshore*, sempre que se encontrarem próximos às já mencionadas plantas.

Atualmente, os volumes movimentados de água de produção de petróleo no estado da Bahia são produzidos em média de 50.000 bb/dia por água, e se movimenta uma quantidade 6 (seis) vezes maior, do mesmo elemento, para que promova a recuperação deste óleo. Toda esta água é tratada, e em momento posterior é re-injetada tendo em vista a manutenção de pressão do reservatório.

O presente trabalho focou nos dois já citados tipos de água, conferindo ênfase na aplicação na indústria da água de lavagem do processo de produção de biodiesel dentro da indústria do petróleo.

Após a explanação desta proposta, fica evidente que o aproveitamento da água de lavagem do biodiesel revela-se um passo de suma importância para o processo de combate à escassez de água no planeta, além de amenizar as agressões ao meio ambiente. Os gastos desembolsados com esta prática revelam-se irrisórios, quando comparados com os benefícios por ela proporcionados.

Como já demonstrado, para tratar a água residual de biodiesel, o investimento da ETE (Estação de Tratamento de Esgoto) gira em torno de R\$ 700.000,00 (setecentos mil reais) (BRANDLI, E), tendo por objeto a produção de uma planta-piloto de biodiesel da UFBA.

O manejo dos efluentes industriais se dará em etapas que aumentaram ainda mais os custos operacionais, que seguem abaixo:

Em um primeiro momento, os efluentes serão reunidos, homogeneizados, neutralizados. Também se procederá à remoção dos óleos e graxas, antes que os mesmos sejam bombeados para a fase seguinte de tratamento. Com essa etapa aumentamos o custo operacional, ou seja, homogeneizado implica em aerador que possui custo elétrico (motor elétrico). Neutralizar o efluente significa adicionar ácido de forma a promover a correção do seu pH. Neste caso seria utilizada uma bomba alternativa e uma dosagem de acordo com o seu pH.

Na produção de petróleo deve-se remover o máximo de óleo (de forma a aumentar o lucro nas vendas). O referido processo é feito por meio de um separador e através da

aplicação de um desemulsificante. Deve-se ainda promover a análise química da água tratada, de forma a verificar se as requisições e exigências legais estão sendo cumpridas.

A segunda fase (tratamento propriamente dito) envolverá o manejo dos efluentes, visando à remoção do material orgânico através de sistema biológico em duplo estágio, envolvendo unidades de aeração e de decantação secundária.

Os processos de aeração e de decantação são efetuados somente por aeradores. Não existe adição de produtos químicos, e o seu custo encontra-se implícito na planta.

Desta forma, para que a viabilização deste processo se verifique da melhor maneira possível, e para que se verifique tanto a diminuição destes custos quanto os prejuízos causados aos produtores, sugere-se o transporte da água de lavagem do biodiesel para uma estação coletora e de armazenagem de gás. Este passo possibilitaria o tratamento da água produzida, a partir da produção de biodiesel, além da sua injeção em um poço de petróleo.

Este processo também auxiliará a produção de petróleo, uma vez que as empresas de exploração e produção de petróleo normalmente injetam um volume superior de água produzida muito superior ao volume bruto produzido (óleo + água). Desta forma, promove-se o objetivo de aumentar a pressão do reservatório dos campos maduros de petróleo, a fim de aumentar a produção.

Atualmente, este processo é conduzido com água salgada (proveniente do mar) para compor o volume predestinado a ser injetado. A proposta do presente trabalho é a de ajudar aos pequenos e médios produtores de biodiesel a otimizar os seus lucros sem que sejam causados danos ao meio ambiente. Da mesma forma, busca-se ajudar as empresas de petróleo a aumentar a sua produção, sem que se crie a dispendiosa necessidade de adquirir a água do mar.

Pode-se concluir, de forma afirmativa, que é possível a viável a realização da injeção de água de lavagem do biodiesel nos poços injetores de petróleo. Tendo em vista que esta água atualmente constitui um gargalo para as empresas de biodiesel, bem como o fato de algumas empresas de exploração e produção de petróleo injetarem um volume superior da produção bruta nos poços injetores, torna-se necessária a captação de água que seja possível injetar. Não se deve injetar água doce nos poços - além dos danos que a

água doce pode causar nos fraturamentos do reservatório, este ato poderia ser qualificado como crime ambiental.

Algumas plantas piloto ficam fechadas aguardando uma solução viável para descartar a água de lavagem de biodiesel, já que o custo de tratamento desse fluido ficaria muito acima do esperado. Assim, não podendo conseguir o selo de liberação da ANP para produzir o biodiesel.

Os custos para implantação desse sistema são relevantes, uma vez que o valor para investir uma ETE (estação de tratamento de efluentes) gira em torno de R\$ 700.000,00 (setecentos mil reais) - não incluídos neste valor os custos operacionais desse tratamento. Por outro lado, para injetar a água de lavagem nos poços de petróleo, verifica-se um gasto médio de R\$ 13.588,00 (treze mil, quinhentos e oitenta e oito reais) por mês.

Esta dissertação propõe a sua união, de forma a resolver a pendência da água de lavagem. Para alcançar esta finalidade, reitera-se a recomendação sobre a formação de consórcio administrado, que possibilite a entrada da água de lavagem nas estações de armazenagem de óleo e gás. Uma vez que se verificaria um benefício econômico, estes custos poderiam ser rateados entre estas empresas produtoras de petróleo e de biodiesel.

Pode-se ainda realizar esta repartição dos custos: aqueles referentes ao tratamento de água seriam repassados para a empresa de petróleo, uma vez que, de qualquer forma, ela realizará o tratamento deste elemento. Por outro lado, os custos referentes ao transporte poderiam ser divididos, sendo que o ônus da responsabilidade recairia, pelos termos contratuais, para a empresa produtora de biodiesel. Desta forma, a proposta apresentada pode revelar-se como viável financeiramente, além de haver obedecidos às exigências legais e/ou ambientais.

Em suma, diante do impasse verificado, torna-se cada vez mais evidente a necessidade de pesquisas que possibilitem a descoberta ou aprimoramento de técnicas que permitam o regular funcionamento da atividade industrial, bem como a preservação do meio ambiente. Neste ponto, reside a sagacidade que deve ser uma característica de todo engenheiro, independente da área onde atue: a aplicação prática de conhecimentos teóricos, os quais serão de grande efetividade diante dos desafios crescentes do mundo moderno.

## REFERÊNCIAS

ABADIE, Elie. **Petróleo e seus derivados**. Rio de Janeiro: PETROBRÁS/DIVEN/SENRIO, 1984.

ALLEN, R. M.; ROBINSON, K. **Environmental aspects of produced water disposal**. SPE 25549, Oil Plus Ltd, 1993.

ALVES, Carine Tondo. **Produção de Biodiesel a Partir de OGR em Planta Piloto**. Disponível em: <http://www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2007/producao/50.pdf>. Acesso em: 10/12/2009)

AMADO, Frederico Augusto di Trindade. **Direito Ambiental Sistematizado**. São Paulo: Editora Método, 2009.

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE. **Ecological effects of produced water discharges from offshore oil and gas production platforms**. Washington, D.C, March, 1984.

ARAÚJO, Beatriz Ferreira. **DISTRIBUIÇÃO DE Hg TOTAL E SUAS ASSOCIAÇÕES COM DIFERENTES SUPORTES GEOQUÍMICOS EM SEDIMENTOS DE FUNDO NA INTERFACE CONTINENTE – OCEANO**. Disponível em: [http://www.inct-tmcocean.com.br/pdfs/Monografias/6\\_AraujoUENF.pdf](http://www.inct-tmcocean.com.br/pdfs/Monografias/6_AraujoUENF.pdf). Acesso em: 10/12/2010

**AUTO-SUFICIÊNCIA sustentável**. Disponível em: <http://www2.petrobras.com.br/portal/frame.asp?pagina=/Petrobras/portugues/Autosuficiencia/index.htm&lang=pt&area=apetrobras>>. Acesso em 20.mai.2009.

BELLIA, V. **Introdução à Economia do Meio Ambiente**. Brasília, BR: IBAMA, 1996.

BEZERRA, M. C. M.; ROSARIO, F. F. **Prevention and control of sulphate scaling in the Namorado Field, Campos Basin, Brazil**. CORROSION/96. Paper nº 189. Houston, Texas: NACE International, 1996.

BRANDLI, Elisângela Nicoloso. **Identificação dos custos ambientais na unidade industrial de Passo Fundo-RS da Empresa Bünge Alimentos S.A**. Dissertação de pós-graduação. Passo Fundo: Universidade do Passo Fundo.

BRASIL ESCOLA. **História do Petróleo**, exploração petrolífera. Disponível em: <http://www.google.com.br/search?q=www.brasilescola.com/brasil/historia-do-petroleo-no-brasil.htm&channel=linkdoctor>. Acesso em: 10/12/2010

BRUNING, Inái Martins Ribeiro de Andrade. **Caracterização dos Petróleos Brasileiros**. PETROBRÁS, 1991.

BRUTTI, R. **EXCERTOS JURISPRUDENCIAIS A RESPEITO DO PRINCÍPIO DA INSIGNIFICÂNCIA.** Disponível em: <http://br.monografias.com/trabalhos3/principio-insignificancia-policia-judiciaria/principio-insignificancia-policia-judiciaria2.shtml>. Acesso em: 10/12/2010

**CENTRO de Estudos do Petróleo. O petróleo.** 1999. Disponível em: <http://www.cepetro.unicamp.br/index.html>. Acesso em 10.set.2009.

CECERE, Regina. **Os recursos de água doce no mundo: situação, normatização e pesquisa.** Disponível em: <http://jusvi.com/artigos/26109>. Acesso em: 10/12/2010

CHUANG Wei Chiu, GOFF Michael J., SUPPES Galen J. **Distribution of Methanol and Catalysts Between Biodiesel and Glycerin Phases. Bioengineering, food, and natural products.**, v. 51, April, 2005.

**COMPANHIA de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB. Poluição das águas.** São Paulo, 1975.

DAWALIBI, M. **O poder de polícia em meio ambiente.** Disponível em: [http://bdjur.stj.gov.br/xmlui/bitstream/handle/2011/23699/poder\\_policia\\_meio\\_ambiente.pdf?sequence=1](http://bdjur.stj.gov.br/xmlui/bitstream/handle/2011/23699/poder_policia_meio_ambiente.pdf?sequence=1). Acesso em: 10/12/2009.

DORAN, G. F.; WILLIAMS, K.L. **Pilot-study results to convert oilfield produced water to drinking-water or reuse quality.** SPE, 1998

E&P FORUM. **Monitoring Oil in Produced Water Discharged into the sea: A review of current & emerging practices.** Report n° 2.78/285, 1999.

\_\_\_\_\_. **North Sea Produced Water: Fate and Effects in Marine Environment.** Report n° 2.62/204, 1994.

FUKUDA, H.; KONDO, A. e NODA, H. **Biodiesel fuel production by transesterification of oils.** *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v. 92, 2001.

GABARDO, I. T. **Levantamento de Métodos para Determinar Óleo e Graxas em Água ou Efluentes.** CT 186/96, CENPES/DIQUIM, Dez/1996.

GABARDO, I. T.; CARVALHO, F.; TRISTÃO, M. L. et al. **Caracterização de efluentes do segmento de exploração e produção da PETROBRÁS.** Rio de Janeiro. CT 169/96, CENPES/DIQUIM, Dez/1996.

GIORGI, P. Di. **Qualificação da Água de Injeção.** PETROBRÁS, 1998.

GIORGI, P. Di. **Água de Formação: origem e caracterização.** PETROBRÁS, 1985.

**GLOBO CIENCIA. O Planeta pede água.** Editora Globo, 1998.

**GLOSSÁRIO.** Disponível em:

<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./educacao/index.php3&conteudo=./glossario/a.html>. Acesso em: 10/12/2009.

**ISTOÉ. Bahia: berço de ouro.** Disponível em:

<[http://www.terra.com.br/istoe/especiais/Petrobrás2/bahia\\_berco\\_de\\_ouro.htm](http://www.terra.com.br/istoe/especiais/Petrobrás2/bahia_berco_de_ouro.htm)> Acesso em 20.09.2009.

LENZA, Pedro. **Direito Constitucional Esquematizado.** 11º ed. São Paulo: Editora Método, 2007

MA, Fangrui; HANNAH, Milford. **Biodiesel production: a review.** Bioresource Technology, Lincoln, feb. 1999.

MACHADO, Carlos Alberto Saldanha. **Recursos Hídricos e Cidadania no Brasil: limites, alternativas e desafios.** Disponível em <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1414-753X2003000300008](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1414-753X2003000300008)> Acesso em 01.ago.2009.

**MEIO AMBIENTE INDUSTRIAL. As vantagens do reuso e reciclo de água.** Editora Totalino, Nov/Dez/1998.

MEIRELLES, Hely Lopes. **Poder de polícia e segurança nacional.** Revista dos Tribunais, v. 61, n 445, p. 287 – 298, nov. 1972.

MELLO, A. **Exposição Ocupacional ao Ruído e Químicos Industriais e seus Efeitos no Sistema Auditivo: Revisão da Literatura.** Disponível em: [http://www.arquivosdeorl.org.br/conteudo/acervo\\_port.asp?id=285](http://www.arquivosdeorl.org.br/conteudo/acervo_port.asp?id=285). Acesso em: 15/12/2010

**MINISTÉRIO do Meio Ambiente, dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal.** Resolução CONAMA, n. 357, 2005.

MOSS, Gerard e Margi. **A importância da água.** Disponível em:

<[http://www.brasildasaguas.com.br/brasil\\_das\\_aguas/importancia\\_agua.html](http://www.brasildasaguas.com.br/brasil_das_aguas/importancia_agua.html)>. Acesso em 20 jun. 2009.

**PLANETA Terra, Planeta Água.** Disponível em <<http://www.hydrolog.com.br/agua.swf>> Acesso em 15.ago.2009.

**PETROBRÁS - PETROLEO BRASILEIRO S.A.** 2009. Disponível em: <<http://www.Petrobrás.com.br>>. Acesso em 15.set.2009.

**PETRÓLEO - Monografias Brasil Escola.** Disponível em: [www.monografias.br/brasilescola.com/quimica/petroleo](http://www.monografias.br/brasilescola.com/quimica/petroleo). Acesso em: 12/12/2009

PETTER, Lafayette Josué. **Direito Econômico**. Porto Alegre: Verbo Jurídico, 2006.

PITOMBO, N.; TRIGGIA A. **Introdução à Engenharia de Petróleo (Produção)**. PETROBRÁS - Salvador, BA, 1993.

**POLUIÇÃO DA ÁGUA**, 2004. Disponível em: [http://www.agua.bio.br/botao\\_d\\_J.htm](http://www.agua.bio.br/botao_d_J.htm). Acesso em: 10/12/2010

REDÁ, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B; **Óleos e gorduras: aplicações e implicações**. *Analytica*, 27, 60, 2007.

SOUZA, Ranier. **História do Petróleo no Brasil**. Brasil Escola. Disponível em <<http://www.brasilescola.com/brasil/historia-do-petroleo-no-brasil.htm>> Acesso em 15.set.2009.

SILVA, A. W. et al. **Plano de Gerenciamento de Reservatório (PGR)**. PETROBRÁS. Ago/1999.

SILVA, C. **Água produzida na extração de petróleo**. Disponível em: <http://intranet/monografias/petroleo/completa.htm>. Acesso em: 10/12/2009

SOUZA, Rainer. **História do petróleo no Brasil**. Disponível em <<http://www.brasilescola.com/brasil/historia-do-petroleo-no-brasil.htm>>. Acesso em 10.set.2009.

STEPHENSON, M. T. **Components of produced water: a compilation of results from several industry studies**. SPE, Mai/1992.

TARDELLI, Ademir. **Diretoria de Patentes**. Disponível em: [http://revista.inpi.gov.br/INPI\\_UPLOAD/Revistas/PATENTES1919.pdf](http://revista.inpi.gov.br/INPI_UPLOAD/Revistas/PATENTES1919.pdf). Acesso em: 10/12/2009

TAUK, S. M. **Análise Ambiental: Uma visão multidisciplinar**. São Paulo: Editora UNESP, 1991.

TRENNEPOHL, Terence Dornelles. **Fundamentos de Direito Ambiental**. 2ª ed. Salvador: Edições Podivm, 2007.

TREYBAL Robert E. **Operaciones de Transferência de Masa** 2ª ed. Editora Mc Graw Hill, 1980.

VASQUEZ, Julio Cesar Saavedra. **Comportamento evolutivo de descarga de agua de produção decorrente de atividade offshore: tratamento numerico e simulação com-**



**putacional.** Disponível em: <http://libdigi.unicamp.br/document/?code=vtls000348417>. Acesso em: 20/12/2009

VIANNA, Regina Cecere. **Os recursos de água doce no mundo – situação, normatização e perspectiva.** Disponível em < <http://jusvi.com/artigos/26109>>. Acesso em 10. mai.2009.

WIKIPÉDIA, a enciclopédia livre – Salmoura. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Salmoura>. Acesso em: 10/12/2009

**GLOSSÁRIO:**

**Água Conata:** Água retida nos poros e fissuras da rocha desde a sua formação sedimentar ou vulcano-sedimentar. A caracterização como água fóssil e o seu estudo químico e isotópico é muito importante para definir aspectos geoquímicos primordiais do ambiente de transporte e de deposição dos sedimentos que contem a água.

**Água Produzida:** Água Produzida (AP) é o efluente resultante dos processos de separação existentes nas estações coletoras e de tratamento na produção de petróleo. O crescente volume resultante constitui-se em um perigo potencial para o meio ambiente. Os riscos ambientais associados à AP podem variar em função da composição da água, das características do local em que ela ocorre e da sua disposição final.

**Árvore de natal** é o nome dado ao conjunto de válvulas instalado em [poços de exploração de petróleo](#) e [gás natural](#) que regula a produção deste [hidrocarbonetos](#).

**BSW – (*basic salt and water*):** Porcentagem de água na amostra do fluido

**Cavalo de pau:** unidade de bombeio mecanico para produzir petróleo

**Fratramento:** romper o reservatório, pode ser usado para estimular a produção de petróleo. BB/dia: barris por dia.

**Óleo Graxa (TOG):** Teor de óleo e graxa

**Poços de Petróleo Onshore:** Poços de petróleo na terra.

**Poços de Petróleo Offshore:** Poços de petróleo no mar.

**Sacale:** Resíduos de sal contido dentro de um poço de petróleo