

II-067 - AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE AO ORGANISMO *ARTEMIA SP.* DE ADITIVOS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DE PETRÓLEO

Marllon Robert Dos Santos Valentim⁽¹⁾

Químico Industrial pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Mestrando pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da EQ/UFRJ.

Sarah Dario Alves Daflon⁽²⁾

Bióloga pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Doutora pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da EQ/UFRJ.

Juacyara Carbonelli Campos⁽³⁾

Engenheira Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Licenciatura em Química pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Doutorado em Engenharia Química pela Coordenação dos Programas de Pós Graduação em Engenharias. Professora Titular da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Endereço⁽³⁾: Escola de Química - UFRJ, Centro de Tecnologia - Bloco E - sala E 206 Ilha do Fundão - CEP 21941-909 Tel./Fax (21) 3938-7640 - e-mail: juacyara@eq.ufrj.br

RESUMO

A água de produção da indústria de petróleo e gás é o efluente gerado em maior volume nesta indústria, sua composição é complexa, e pode ser danosa ao meio-ambiente, principalmente o ambiente aquático. Dentre os componentes deste efluente, estão os aditivos químicos que são compostos aplicados durante os processos de extração do petróleo e gás a fim de remediar ou evitar problemas nas operações nestes processos. O conhecimento da toxicidade desses componentes pode ser de grande contribuição na observação dos impactos que esses produtos podem causar ao meio-ambiente. Neste estudo, foram avaliados diferentes faixas de salinidade e pH no organismo-teste *Artemia sp.* a fim de se observar eventuais efeitos tóxicos em diferentes condições. Além disso, foi feita a avaliação ecotoxicológica de oito aditivos químicos (agente redutor, antiespumante, anti-incrustante, biocida, desemulsificante, sequestrante de ácido sulfídrico (H_2S), tensoativo e viscosificante) com este mesmo organismo. A *Artemia sp.* se mostrou tolerante para a faixa de salinidade entre 10 e 95 para água do mar natural, e entre 10 e 60 para água do mar sintética. Para os ensaios de pH, foi observada resistência dos organismos para a faixa entre 6,0 e 9,0. Nos ensaios com aditivos químicos, foi observada toxicidade em três aditivos: biocida, desemulsificante e sequestrante de H_2S . Dentre os três, o biocida foi o mais tóxico com $CL_{50_{48h}}(\%)$ de 50,48% com intervalo de confiança entre 41,44% e 61,50%. As misturas apresentaram os respectivos $CL_{50_{48h}}(\%)$: 61,63% (45,29 – 83,85) para a mistura de todos os aditivos, 64,04% (55,55 – 73,87) para a mistura de aditivos tóxicos, e 41,62% (15,90 – 108,96) para a mistura de aditivos não-tóxicos. A salinidade e o pH de todas as soluções estudadas estavam contidos na faixa de tolerância do organismo-teste deste estudo, ou seja, não interferiram nos resultados.

PALAVRAS-CHAVE: *Artemia sp.*, aditivos químicos, água de produção, ecotoxicidade, petróleo e gás.

INTRODUÇÃO

O principal efluente gerado na exploração de petróleo e gás é a água de produção, também conhecida como água produzida (FAKHURU'L-RAZI et al., 2009; COSTA et al., 2022). Esse efluente apresenta composição complexa, que varia de acordo com diversos fatores, tal complexidade leva preocupação em relação a compostos que possam ser nocivos ao meio ambiente. Sendo assim, seu gerenciamento e tratamento tornam-se necessários (COSTA et al., 2022; IGUNNU & CHEN, 2014).

Apesar da complexidade, a composição da água de produção pode ser generalizada de acordo com os seguintes tipos de componentes: óleos dissolvidos, óleos dispersos, compostos dissolvidos de origem mineral, aditivos químicos, gases dissolvidos, e sólidos produzidos. (COSTA et al., 2022; FAKHURU'L-RAZI et al., 2009; IGUNNU & CHEN, 2014; LIANG et al., 2018).

Dentre esses componentes, destacam-se os aditivos químicos que são compostos aplicados durante o processo de obtenção de petróleo e gás, eles podem apresentar concentrações relativamente significativas ou até na ordem de traços. Esses aditivos são de extrema importância a fim de evitar ou remediar eventuais problemas operacionais e de obtenção do petróleo e gás. Outro destaque, é observado em relação aos valores de pH e de salinidade que estão dentro de uma extensa faixa (COSTA et al., 2022; FAKHRU'L-RAZI et al., 2009; IGUNNU & CHEN, 2014).

A avaliação da ecotoxicidade potencial desses aditivos pode ser importante para um melhor entendimento da toxicidade dos componentes da água de produção. Além disso, ensaios ecotoxicológicos são úteis para observar os possíveis impactos aos seres vivos presentes em ambientes aquáticos. Neste contexto, inicialmente foram analisados diferentes faixas de pHs e de salinidades a fim de observar a ocorrência de efeito tóxico no organismo utilizado neste estudo.

Além disso, o estudo buscou avaliar oito soluções sintéticas de aditivos químicos distintos: agente redutor, antiespumante, anti-incrustante, biocida, desemulsificante, sequestrante de ácido sulfídrico (H₂S), tensoativo e viscosificante. Após essa avaliação, foi analisada a mistura dos aditivos tóxicos e não-tóxicos, além da mistura de todas essas soluções de aditivos deste estudo. Os ensaios ecotoxicológicos foram conduzidos com o organismo-teste *Artemia* sp. para todas as soluções avaliadas.

OBJETIVOS

Como objetivos, são listados os seguintes itens:

- Avaliar a resistência da *Artemia* sp. para diferentes faixas de valores de pH e salinidade;
- Avaliar a ecotoxicidade das oito soluções de aditivos químicos estudadas para a *Artemia* sp., e comparar os resultados obtidos entre as diferentes soluções;
- Avaliar o efeito tóxico da mistura dos aditivos químicos separados por: tóxicos, não-tóxicos e todos juntos;
- Avaliar os resultados para as diferentes misturas de soluções de aditivos químicos em relação à ecotoxicidade para *Artemia* sp.;
- Caracterizar físico-quimicamente as soluções de aditivos químicos, e suas respectivas misturas.

Dada a escassez de estudos com o organismo *Artemia* sp. com aditivos químicos da indústria de petróleo e gás, este estudo pode ser de grande contribuição para a obtenção de mais resultados para esse organismo, e como ele interage com diferentes misturas desses aditivos químicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Parte dos ensaios de variação de salinidade foi realizada com água do mar sintética, as outras partes com salmoura (água do mar natural concentrada por meio de congelamento e descongelamento), ambas de acordo com a ABNT NBR 16530:2016. A variação de salinidade para água sintética foi realizada com adição de NaCl (salinidade entre zero e 100). Enquanto, a salinidade da água do mar natural foi avaliada utilizando salmoura e água de deionizada para que se alcançasse a variação de salinidade (entre zero e 95). Já para os ensaios de variação de pH, foi utilizada apenas a água do mar sintética (35 de salinidade), e a variação foi estabelecida com soluções de hidróxido de sódio 0,1 mol/L e ácido clorídrico 0,1 mol/L.

As soluções dos oito aditivos químicos foram preparadas utilizando como matriz a água do mar sintética, as concentrações (Tabela 1) foram definidas segundo o estudo de Bento (2021). Estas foram estocadas em frascos de PEAD, e refrigeradas segundo a ABNT NBR 15469:2015.

As análises físico-químicas realizadas foram de absorvância em 254 nm, COT (carbono orgânico total) e pH segundo a 23ª edição do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2017), além da salinidade segundo o guia do refratômetro Manual, Modelo 211 – Biobrix (Tabela 2).

Tabela 1: Composição dos aditivos químicos de água de produção da indústria de petróleo e gás utilizados.

Aditivo químico	Composição	Concentração (mg/L)
Agente redutor	Bissulfito de sódio	20
Antiespumante	Mistura de hidrocarbonetos	40
Anti-incrustante	Indisponível	5
Biocida	2,2-dibromo-3-nitrilopropionamida; dietilenoglicol; etilenoglicol	200
Desemulsificante	Mistura de surfactantes não-iônicos; e copolímero de óxido de etileno/ óxido de propileno em etanol	45
Sequestrante de H ₂ S	Derivado de glicol em etanol	200
Tensoativo	Ácido fosfórico (5-10%)	300
Viscosificante	Poliacrilonitrila	1000

Fonte: Bento (2021).

Tabela 2: Métodos de caracterização físico-química empregados.

Análises físico-químicas	Métodos (APHA, 2017) e equipamentos
Absorbância em 254 nm	5910 B (UV-1800-Shimadzu)
pH	4500-H+ B (Sensoglass)
Carbono orgânico total (COT)	5310 B (TOC-L Shimadzu)
Salinidade	*Guia do refratômetro Manual, Modelo 211 - Biobrix

*Não desenvolvida segundo a APHA (2017).

Os ensaios de ecotoxicidade aguda foram desenvolvidos com o organismo-teste *Artemia* sp. segundo a ABNT NBR 16530:2016. Os cistos de *Artemia* sp. foram adquiridos da empresa Bio Artemia (Figura 1).



(a)



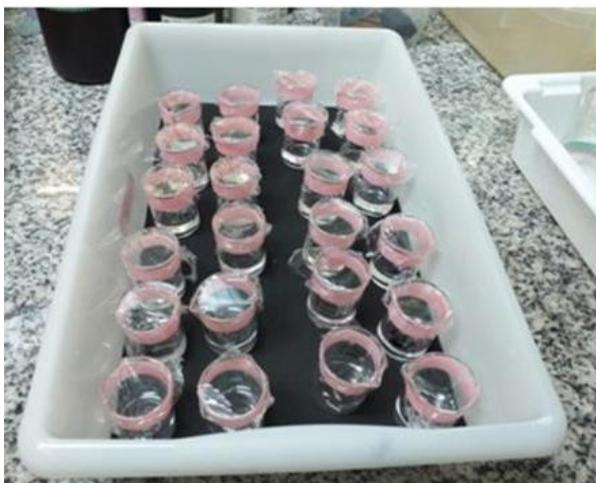
(b)

Figura 1: Cistos de *Artemia* sp. para os ensaios de ecotoxicidade: (a) na embalagem, (b) dispersos em papel filtro.

Os ensaios foram conduzidos com a fase náuplio II do organismo (Figura 2) por 48 horas em contato com as soluções teste em temperatura entre 23 e 27 °C (Figura 3). Ao fim do ensaio, foi contabilizado o número de organismos mortos para cada solução teste. Além disso, foram realizados controles com água do mar reconstituída a fim de validar o ensaio.



Figura 2: Recipiente contendo náuplios II de *Artemia* sp. prontos para os ensaios de ecotoxicidade aguda. Fonte de luz ao fundo para facilitar a visualização dos organismos.



(a)



(b)

Figura 3: (a) recipientes cobertos com plástico filme após adição dos organismos-teste, (b) incubação dos organismos em solução-teste.

Com a contagem dos organismos, foi então, aplicado o método estatístico Trimmed Spearman Karber a fim de obter os valores de $CL_{50_{48h}}$ (%). Após a obtenção de resultados, foram definidos os aditivos químicos tóxicos e não-tóxicos. Foi considerado tóxico o aditivo que causou letalidade maior que 10%. O mesmo critério foi utilizado com os ensaios de pH e salinidade.

Por fim, foram realizados ensaios com *Artemia* sp. com uma mistura dos aditivos tóxicos, uma com aditivos não-tóxicos, e então com mistura de todos os aditivos químicos estudados nesse trabalho. A análise de COT foi realizada apenas para as misturas.

RESULTADOS

É possível observar a partir dos ensaios de variação de salinidade da água do mar natural que a *Artemia* sp. tolera um ambiente com salinidade na faixa entre 10 e 95 (Figura 4). Enquanto, no ensaio com variação de salinidade com NaCl em água do mar sintética, o organismo-teste tolera um ambiente na faixa de salinidade entre 10 e 60 (Figura 5). Já para os ensaios de pH, não foi observada toxicidade na faixa entre 6,0 e 9,0 (Figura 6).

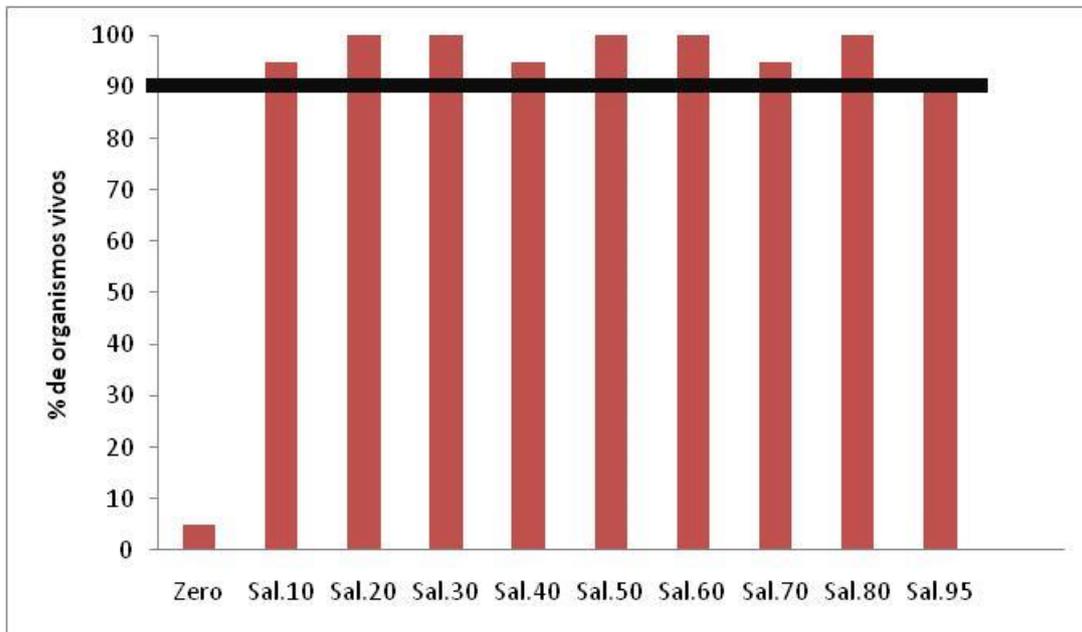


Figura 4: Ensaio de salinidade com água do mar natural (variação de salinidade a partir da utilização de salmoura).

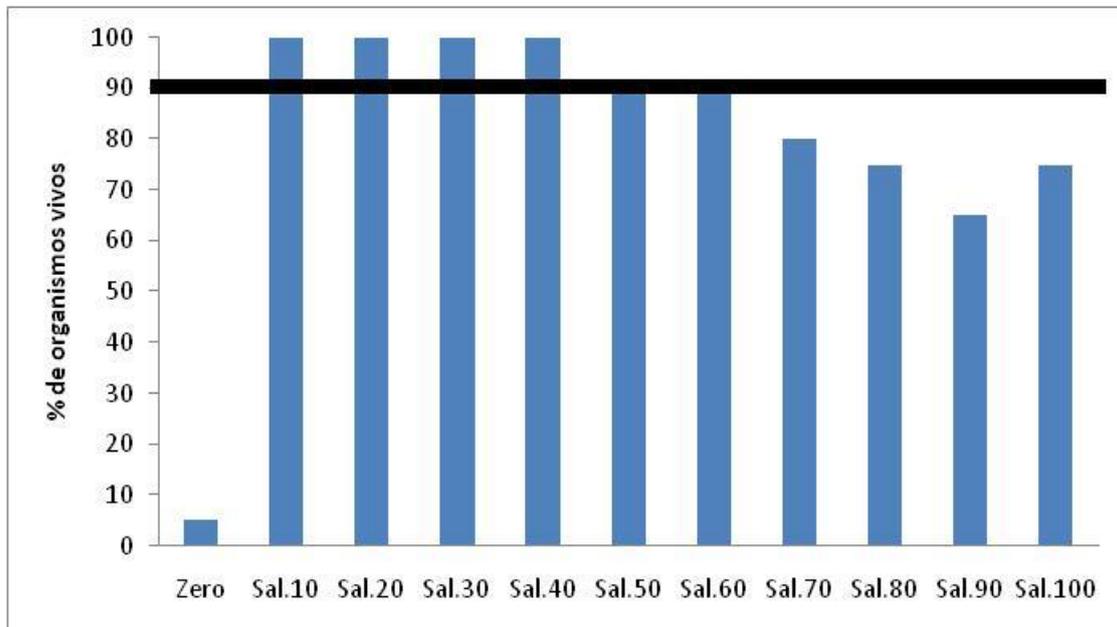


Figura 5: Ensaio de salinidade com água do mar sintética (variação de salinidade com NaCl).

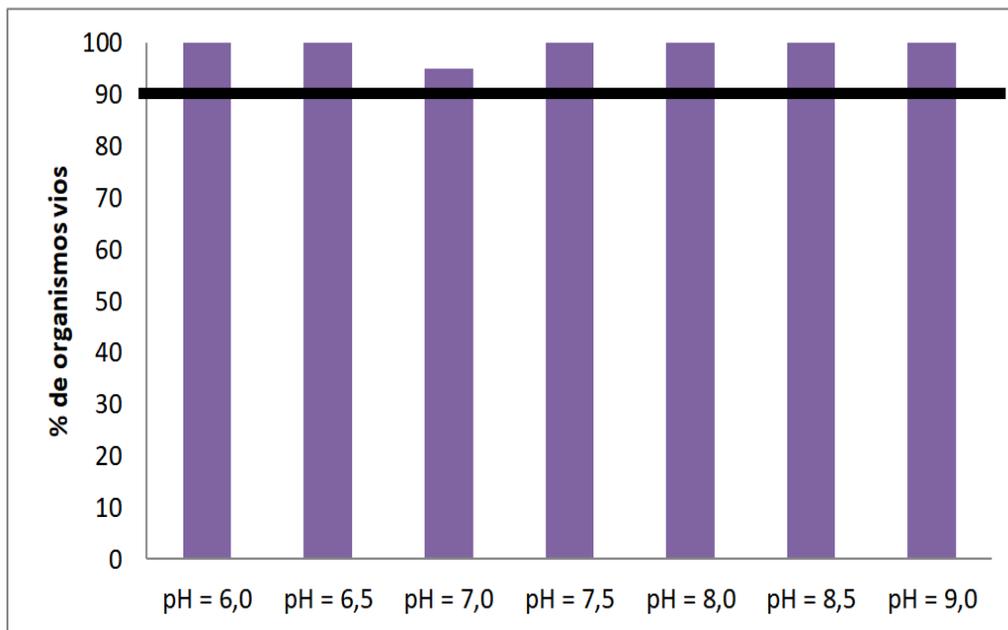


Figura 6: Ensaio de pH com água do mar sintética.

Portanto, como todas as soluções de aditivos químicos utilizadas nesse estudo estavam na faixa de salinidade e pH avaliadas, considerou-se a não-interferência de pH e salinidade na ecotoxicidade possivelmente observada (Tabela 3). Entretanto, para valores de salinidade mais extremas, é recomendada a utilização da água do mar natural para os ensaios de ecotoxicidade com *Artemia* sp. visto que essa água do mar alcançou variações de salinidade que não causou toxicidade ao organismo-teste.

A leitura da absorbância em comprimento de onda de 254 nm dá um indicativo da carga orgânica presente na amostra (APHA, 2017), sendo assim, é possível observar valores de absorbância neste comprimento de onda maiores para as soluções de biocida, desemulsificante e viscosificante, os quais apresentam substâncias orgânicas em suas composições.

Tabela 3: Resultados físico-químicos para as oito soluções de aditivos químicos estudadas.

Solução de aditivo químico (concentração)	Absorbância em 254 nm (cm-1)	pH	Salinidade
Agente redutor (20mg/L)	0,0029	8,08	35
Antiespumante (40 mg/L)	0,0003	8,22	35
Anti-incrustante (5 mg/L)	-0,0048	8,10	35
Biocida (200 mg/L)	0,0486	7,99	35
Desemulsificante (45 mg/L)	0,0225	8,22	35
Sequestrante de H ₂ S (200 mg/L)	0,0063	8,16	35
Tensoativo (300 mg/L)	0,0047	7,80	35
Viscosificante (1000 mg/L)	0,0612	8,16	35

Nos ensaios com solução de aditivos químicos, foi observada toxicidade em três soluções: biocida, desemulsificante e sequestrante de H₂S. Sendo, apenas possível o cálculo de CL₅₀_{48h}(%) para o biocida, sendo este o aditivo mais tóxico avaliado para *Artemia* sp. neste estudo (Tabela 4).

Tabela 4: Resultados dos ensaios de ecotoxicidade aguda para as oito soluções de aditivos químicos estudadas.

Solução de aditivo químico (concentração)	CL ₅₀ _{48h} (%) (intervalo de confiança de 95%)
Agente redutor (20mg/L)	Não-tóxico
Antiespumante (40 mg/L)	Não-tóxico
Anti-incrustante (5 mg/L)	Não-tóxico
Biocida (200 mg/L)	50,48 (41,44 – 61,50)
Desemulsificante (45 mg/L)	>100*
Sequestrante de H ₂ S (200 mg/L)	>100*
Tensoativo (300 mg/L)	Não-tóxico
Viscosificante (1000 mg/L)	Não-tóxico

* Houve mais de 10% de morte dos organismos avaliados na maior concentração avaliada, porém como foi menor que 50%, não foi possível calcular a CL₅₀.

Bento (2021) observou para a bactéria luminescente *Vibrio fischeri* um CE₅₀_{15min} (%) de 2,83% (0,12 - 9,82) para o biocida; hormesis para o desemulsificante; e 15,85% (9,79 - 35,03) para o sequestrante de H₂S utilizando as mesmas concentrações dos aditivos químicos desse estudo. Sendo assim, a *Artemia* sp. pode ser considerada como sendo mais resistente se comparada com a *Vibrio fischeri* para esses os aditivos químicos biocida e desemulsificante. Apesar disso, o biocida foi o aditivo que mais apresentou toxicidade aos dois organismos-teste.

A partir desses resultados, foram preparadas as soluções de misturas dos aditivos tóxicos (biocida, desemulsificante e sequestrante de H₂S), não-tóxicos, e todos aditivos.

A mistura de aditivos não-tóxicos apresentou toxicidade (Tabela 5), possivelmente por interação desses aditivos que isoladamente não apresentam toxicidade para *Artemia* sp., e o valor de CL₅₀_{48h}(%) para esta mistura foi numericamente menor, ou seja, mais tóxica que as outras duas misturas avaliadas. Entretanto, pelo intervalo de confiança, os valores podem ser considerados equivalentes.

Tabela 5: Resultados dos ensaios de ecotoxicidade aguda para as oito soluções de aditivos químicos estudadas.

Misturas	CL ₅₀ _{48h} (%) (intervalo de confiança de 95%)
Mistura de todos os aditivos químicos	61,63 (45,29 – 83,85)
Mistura dos aditivos químicos tóxicos	64,04 (55,55 – 73,87)
Mistura dos aditivos químicos não-tóxicos	41,62 (15,90 – 108,96)

Por fim, a mistura dos aditivos tóxicos e a mistura de todos aditivos, como esperado, apresentam efeito tóxico para *Artemia* sp. Pelo intervalo de confiança, os valores de CL₅₀_{48h}(%) permaneceram dentro do intervalo de confiança do biocida de 50,48% (41,44 – 61,50). Portanto, esse resultado indica que o biocida, foi o principal

agente tóxico dentre os aditivos estudados. Sendo assim, a redução na toxicidade do biocida seria o principal desafio a fim de se obter uma redução na toxicidade de mistura dos aditivos pelos resultados aqui obtidos.

Já em relação à absorvância em comprimento de onda de 254 nm, foi observado um valor superior para a mistura de todos os aditivos; pois, como já esperado, representa a soma de todos os componentes orgânicos presentes nos aditivos deste estudo. O principal componente na análise deste parâmetro para a mistura de aditivos tóxicos foi o biocida, e para a mistura de aditivos não-tóxicos foi o viscosificante.

Pelo mesmo motivo mencionado para absorvância em 254 nm, o valor de carbono orgânico total (COT) para a mistura de todos os aditivos apresentou um valor maior do que para as outras misturas por ser a soma do COT de todos os aditivos químicos utilizados neste estudo (Tabela 6).

Tabela 6: Resultados físico-químicos para as misturas de aditivos tóxicos, aditivos não tóxicos, e mistura de todos os aditivos.

Misturas	Absorvância em 254 nm (cm ⁻¹)	pH	Salinidade	COT (mg/L)
Mistura de todos os aditivos químicos	0,1177	7,87	36	447,75
Mistura dos aditivos químicos tóxicos	0,0768	8,13	36	306,70
Mistura dos aditivos químicos não-tóxicos	0,0565	7,85	36	138,20

CONCLUSÕES/ RECOMENDAÇÕES

Nesse estudo, pode-se concluir que o biocida foi o aditivo químico mais tóxico para o organismo-teste *Artemia* sp. dentre os oito aditivos analisados.

Pôde-se também observar que o organismo estudado apresenta tolerância a uma vasta faixa de salinidade e pH, até mesmo para água do mar sintética, permitindo sua aplicação para estudos em condições mais extremas de pH e salinidade. Por fim, vale destacar a presença de toxicidade em todas as misturas analisadas, sendo todas com os respectivos CL₅₀_{48h}(%) iguais dentro do intervalo de confiança, embora a mistura de aditivos não-tóxicos tenha apresentado valor numericamente inferior, ou seja, mais tóxico.

Para trabalhos futuros, sugere-se a avaliação de distintas combinações dos aditivos não-tóxicos individualmente, visto que a observação das diferentes interações pode ser útil para a aplicação de possíveis tratamentos, focando no aditivo que possa estar encadeando o efeito tóxico da mistura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT. NBR 16530: Ecotoxicologia aquática — Toxicidade aguda — Método de ensaio com *Artemia* sp (Crustacea, Brachiopoda). Rio de Janeiro. 2016. p. 16.
2. ABNT. NBR 15469: Ecotoxicologia - Coleta, preservação e preparo de amostras. Rio de Janeiro. 2015. p. 16.
3. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater. 23ª edição. 2017..
4. BENTO, M. I. F. C.; CAMPOS, J. C. Evaluation of the acute effects of chemical additives on the toxicity of a synthetic oilfield produced water. Journal of environmental science and health, volume 56, part A, p. 89-96, 2021.
5. COSTA, T. C.et al. Evaluation of the technical and environmental feasibility of adsorption process to remove water soluble organics from produced water: A review. Journal of Petroleum Science and Engineering, volume 208, part A, 2022.
6. FAKHRU’L-RAZI A. et al. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. J.Hazardous Materials, volume 170 (2-3), p. 530-551, 2009.
7. IGUNNU, E.T.; CHEN, G.Z. Produced Water Treatment Technologies. International Journal of Low-Carbon Technologies, volume 9, p. 157-177, 2014.



8. LIANG, Y. et al. Chapter Fourteen - Special Focus on Produced Water in Oil and Gas Fields: Origin, Management, and ReInjection Practice, In: YUAN, B.; WOOD, D. A Formation Damage During Improved Oil Recovery - Fundamentals and Applications, 2ª edição, Amsterdam: Elsevier Inc., 2018. p. 515 – 586.