

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL FITORREMEDIADOR DA GRAMA DE MARISMA *Spartina alterniflora* SOBRE A CARGA DE NITROGÊNIO DA ÁGUA DE PRODUÇÃO DO PETRÓLEO.

Afrânio Gomes Neto¹ (PPGOB, FURG), César S. B. Costa² (Doc, FURG), Nicolas P. Zanela³ (LOG, FURG)

¹ Bolsista de Mestrado PRH27/ANP, Programa de Pós-Graduação em Oceanografia Biológica FURG;

² Bolsista de Produtividade em Pesquisa CNPQ, Lab. de Ecol. da Veg. Cost.;

³ Bolsista de Graduação PRH27/ANP.

Av Itália, Km 8, s/n. Carreiros. Rio Grande-RS. 96201-900

afraniogomesneto@yahoo.com.br

O tratamento adequado da água de produção do petróleo é um desafio à indústria petrolífera, visto que envolve altos custos e, em certos casos, pode inviabilizar a extração em poços antigos, pois o volume de água gerado excede em grande parte o volume de óleo extraído. Dentre os tratamentos utilizados para reduzir a carga tóxica do efluente água de produção está a biorremediação, considerado o menos oneroso em sua relação custo/benefício. Entretanto, a biorremediação de efluentes salinos torna-se um problema, pois muitos dos microorganismos utilizados para tal fim não toleram a presença de sal, o que é comum na água de produção. Propomos avaliar a utilização da grama de marismas *Spartina alterniflora*, uma planta nativa adaptada ao alagamento periódico por água salgada, utilizada em várias partes do mundo no tratamento de efluentes domésticos e industriais e cuja sobrevivência quando exposta à água de produção já foi confirmada pelos presentes autores, para a redução dos teores de nitrogênio da água de produção, enfatizando que tanques com macrófitas emergentes já foram utilizados com sucesso na China e nos EUA para tratamento deste efluente. Para tanto, foram utilizados galões contendo 50 l de água de produção diluída com água destilada à 30%, nos quais propágulos de *Spartina alterniflora* foram colocados em hidroponia. Foram utilizados 10 recipientes. Em 5 recipientes colocou-se 30 propágulos vegetativos de *Spartina alterniflora*, previamente aclimatados em hidroponia por 10 dias e outros cinco recipientes foram utilizados como controle. O experimento durou uma semana. No primeiro e último dia foi coletada uma alíquota de água de cada recipiente para análise de nitrato e amônia. Ambos elementos apresentaram baixíssimas concentrações desde o início do experimento, não sendo possível avaliar sua variação ao longo do período experimental. Sugere-se que experimentos semelhantes sejam realizados no local onde o tratamento da água de produção representa um problema devido à baixa eficiência do tratamento utilizado ou seu alto custo e que a redução de outros componentes deste efluente, como óleos e graxas e metais pesados seja avaliada.

água de produção, nitrogênio, fitorremediação, Spartina alterniflora

1. INTRODUÇÃO

A água de produção é um efluente complexo da indústria do petróleo, composto por água de formação (água do mar naturalmente presente no reservatório), água injetada no poço para manutenção da pressão de extração do óleo e fluidos diversos utilizados durante o processo de extração. Este efluente contém concentrações diversas de sais inorgânicos, elementos traço, como metais pesados e radionuclídeos naturais, hidrocarbonetos dispersos e dissolvidos, além de químicos adicionados ao longo do processo de extração (Neff, 2002; OGP, 2005). Esta água residual gera um enorme volume de efluente para as indústrias petrolíferas ao redor do mundo (Stephenson, 1992; CAPP, 2001; Neff 2002), acarretando em custos substanciais para seu tratamento, visto que esta deve ser separada do óleo antes do refino (Neff, 2002) e muitos de seus compostos apresentam riscos para o meio ambiente (OGP, 2002; Thomas et al., 2004; Durell et al., 2006; Tollefsen et al., 2006; Lu et al. 2006), podendo inclusive inviabilizar a extração em poços antigos, onde o volume de água gerado pode ser dez vezes maior que o de óleo.

Dentre os tóxicos encontrados na água de produção está a amônia, cuja concentração no efluente pode variar de <0,1 a 650 mg L⁻¹. A amônia deve formar-se durante a degradação bacteriana de compostos organo-nitrogenados durante a formação ou armazenamento da água de produção e, por ser altamente tóxica para os organismos, esta deve ter sua concentração reduzida antes do lançamento do efluente no ambiente (Neff, 2002). As concentrações de nitrato e nitrito geralmente são pequenas na água de produção (Myers *et al.*, 2001). O tratamento de compostos nitrogenados presentes na água de produção é geralmente realizado por meios biológicos, através de biodiscos colonizados por bactérias, após passar por etapas físico-químicas de tratamento para a remoção da maior parte do óleo e outros compostos (Cátia Machado, com. pes. *Gerente de otimização da

Refinaria Alberto Pasqualini – REFAP; Canoas, RS). Entretanto, a usual alta salinidade deste efluente, que pode variar de 3 a 320 ‰, impõe dificuldades especialmente para o seu tratamento biológico (Campos *et al.*, 2002), visto que organismos adaptados à presença de sal devem ser selecionados.

A espécie vegetal *Spartina alterniflora* Loisel. (Figura 1) é uma macrófita emergente que ocorre em planos intermareais de estuários ao longo de boa parte da costa leste do continente americano (Costa & Davy, 1992). Esta espécie é altamente adaptada a flutuações na salinidade e possui certa resistência ao óleo (Lin & Mendelsohn, 1996; Smith & Proffit, 1999; Lin *et al.*, 2002), já tendo inclusive sido utilizada para a recuperação de planos lamosos e marismas afetados por derramamentos de óleo (Bergen *et al.*, 2000; Vitaliano *et al.*, 2002), além disso, Gomes-Neto & Costa (2006) já provaram que esta planta é capaz de sobreviver e crescer em água de produção de petróleo. Esta planta, além de assimilar compostos nitrogenados e ter sua capacidade fotossintética estimulada por este nutriente (Daí & Wiegert, 1997), possui um sistema de vasos comunicantes conhecido por aerênquima que é capaz de oxigenar o substrato no qual a planta está estabelecida, podendo estimular a conversão de amônia em nitrato, sendo este último relativamente menos tóxico.

O objetivo deste trabalho foi avaliar a variação da concentração de nitrato e amônia em água de produção de petróleo na qual foi cultivada, em hidroponia, a macrófita emergente costeira *Spartina alterniflora*, como forma de subsidiar futuros projetos de fitorremediação deste efluente utilizando a espécie em questão.



Figura 1. Desenho esquemático de *Spartina alterniflora*.

2. METODOLOGIA

A água de produção utilizada no experimento foi obtida no Terminal Almirante Soares Dutra (TEDUT – Osório, RS). Esta água foi drenada de um tanque onde fica armazenada toda a água misturada ao petróleo bruto que chega a este terminal. Foram coletados 200 L deste efluente em um tonel plástico hermeticamente fechado.

Os propágulos de *Spartina alterniflora* foram coletados em uma marisma natural na Ilha do Terrapleno, localizada no município de Rio Grande (RS). As plantas foram levadas para uma estufa não climatizada, individualizadas (hastes) e transplantadas para bandejas contendo terra comercial e areia de praia (1:1), aí ficando durante um mês. Após este período de aclimação, as hastes estavam prontas para serem utilizadas no experimento.

2.1 Montagem do Experimento

Foram utilizados 10 recipientes plásticos com volume de 60 L. Em todos os recipientes foram adicionados 35 L de água destilada. Em cinco destes, foram colocadas bandejas de isopor tipo ‘semeadeiras’ (Figura 2) cada qual contendo 30 hastes de *Spartina alterniflora*, com apenas as raízes submersas, tendo os brotos e folhas mortos sido retirados anteriormente. Nos outros cinco recipientes foram colocadas bandejas idênticas, porém sem plantas, para que estes fossem utilizados como ‘branco’. Após 10 dias de para aclimação das plantas no meio hidropônico, foram adicionados 15 L de água de produção em cada um dos recipientes, resultando em uma mistura contendo 30% de água de produção e 70% de água destilada. A figura 3 mostra uma parte dos recipientes contendo plantas e sem plantas (controle).

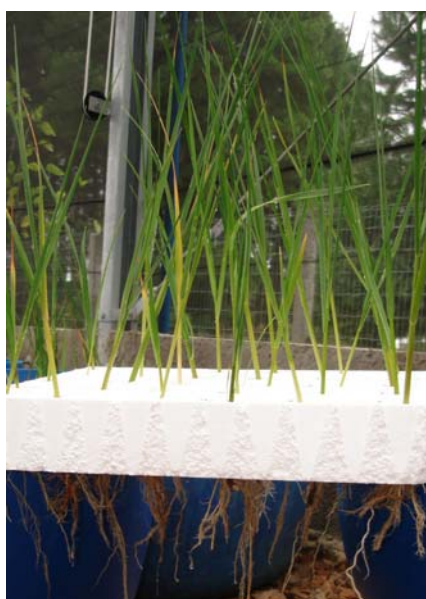


Figura 2. Hastes de *Spartina alterniflora* na bandeja semeadeira.



Figura 3. Experimento montado. Os dois recipientes em primeiro plano contendo plantas e os dois em segundo plano sem plantas.

2.2 Procedimento Amostral e Análises Químicas

Para a análise da amônia (NH_3) foram coletadas, no dia em que foi adicionada a água de produção (dia ‘0’), ao final de uma semana (dia ‘7’), alíquotas de 100 mL do líquido de cada recipiente. A concentração deste elemento foi determinada por espectrofotometria, seguindo a metodologia proposta por Baumgarten et al. (1996). Para análise de nitrato (NO_3^-) foram coletadas alíquotas de 15 mL do líquido de cada recipiente no dia ‘0’ e no dia ‘7’. A concentração de nitrato foi determinada por cromatografia líquida, utilizando um cromatógrafo iônico da marca Metrohn®. Foi utilizada coluna simples Metrosep A Supp 5-100 (4,0x100 mm) de álcool polivinil com supressão química. Como fase móvel foi utilizada solução eluente de 1,7 mM de NaHCO_3 e de 18 mM de Na_2CO_3 . O volume injetado foi de 100 μL , com fluxo médio de 0,68 mL min^{-1} .

2.3 Avaliação dos Resultados e Procedimento Estatístico

A fim de avaliar a capacidade da espécie vegetal em questão, *Spartina alterniflora*, de alterar a concentração de amônia e nitrato na água de produção do petróleo, foram comparadas as concentrações destes elementos nos recipientes com e sem plantas (tratamentos) nos dias ‘0’ e ‘7’ e entre os dias ‘0’ e ‘7’ para os recipientes com e sem plantas, através de análise variância de uma via (One way ANOVA), considerando um nível de significância (p) de 0,05. Para avaliar se houve diferenças significativas entre os tratamentos, ao longo do tempo, foram realizadas análises de variância fatorial (Factorial ANOVA), também considerando um nível de significância (p) de 0,05 (Zar, 1984).

4. RESULTADOS

4.1 Amônia

A análise de variância de uma via não apontou diferenças significativas entre os recipientes com e sem plantas para os dias '0' e '7' ($p=0,57$ e $p=0,31$, respectivamente). Quando comparadas conjuntamente (análise de variância fatorial) as concentrações médias de amônia entre o tratamento e o branco para os dias '0' e '7' também não foi observada diferença significativa ($p=0,96$). As concentrações médias de amônia do tratamento e do branco nos dias '0' e '7' e seus respectivos erros-padrão são apresentados na tabela 1.

	Dia '0'		Dia '7'	
	Tratamento	Branco	Tratamento	Branco
[NH ₃] (µg L ⁻¹) media ± EP	1,43 ± 0,02	1,45 ± 0,02	1,42 ± 0,01	1,44 ± 0,01

4.2 Nitrato

As concentrações de nitrato para o tratamento e o branco, tanto no dia '0' quanto no dia '7', ficaram abaixo de 0,1 mg L⁻¹, sendo que em algumas amostras não foi sequer possível sua determinação devido à baixíssima concentração ou mesmo ausência. Em vista disso, não foram realizadas análises estatísticas com os resultados da concentração deste elemento.

5. DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Spartina alterniflora não alterou significativamente a concentração de amônia na água de produção diluída e a concentração de nitrato no efluente foi praticamente nula. O fato da não redução na concentração de amônia pode estar relacionada a baixa concentração deste composto quando comparada a trabalhos de outros autores: Myers *et al.* (2001) encontraram concentração de 2,03 mg L⁻¹ de amônia em água de produção, enquanto Knight *et al.* (1999) encontraram concentrações de 5,8 e 6,3 mg L⁻¹, todas bastante superiores às encontradas na água de produção utilizadas no presente experimento, que esteve na ordem de µg L⁻¹. Uma vez que esta água foi transportada do local de coleta e ficou armazenada um certo tempo antes da montagem do experimento, a amônia presente na mesma pode ter se perdido, impossibilitando a real avaliação da capacidade da planta em alterar a concentração desta. A baixa concentração de nitrato já havia sido reportada por Myers *et al.* (2001), que encontrou concentração menor que 1,0 mg L⁻¹ deste elemento. Ressalta-se, no entanto, que ao longo do período experimental apenas 4% das plantas morreram e, entre as que permaneceram vivas, somente 7% não apresentou crescimento de brotos, indicando que esta espécie é capaz de manter-se e crescer em água de produção de petróleo e, portanto, sua utilização em projetos de fitorremediação deste efluente é possível. Entretanto, experimentos futuros devem ser feitos no local onde o tratamento da água de produção de petróleo é um problema a ser resolvido ou onde procura-se reduzir os custos do tratamento deste efluente, além de avaliar a variação na concentração de outros elementos, como óleos e graxas e metais pesados.

6. AGRADECIMENTOS

Nosso agradecimento ao Programa de Formação de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo (PRH 27, ANP) pela concessão das bolsas de Afrânio Gomes Neto e Nicolas P. Zanela. Agradecemos também ao Laboratório de Oceanografia Geológica da FURG pela cessão da água destilada e disponibilização da estrutura para a realização das análises químicas.

7. REFERÊNCIAS

- BAUMGARTEN, M.G.Z.; ROCHA, J.M.B.; NIENCHESKI, L.P.H. **Manual de Análises em Oceanografia Química**. Rio Grande: Editora da Furg, 1996. 132p.
- BERGEN, A.; ALDERSON, C.; BERGFORS, R.; AQUILA, C.; MATSIL, M.A. Restoration of a *Spartina alterniflora* salt marsh following a fuel oil spill, New York City, NY. **Wetlands Ecology and Management**. Netherlands, v.8, p.185-195, 2000.
- CAMPOS, J.C.; BORGES, R.M.H.; OLIVEIRA FILHO, A.M.; NOBREGA, R.; SANT'ANNA JR., G.L. Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes. **Water Research**. v.36, p. 95-104, 2002.
- CAPP (CANADIAN ASSOCIATION OF PETROLEUM PRODUCERS). **Offshore Produced Water Waste Management**. Technical report. Canadá, agosto de 2001. 79p.

- COSTA, C.S.B.; DAVY, A.J. Coastal saltmarsh communities of Latin America. In: SEELIGER, U. (ed.). **Coastal Plant Communities of Latin America**. Nova Iorque: Academic Press, 1992. p. 157-177.
- DAI, T.; WIEGERT, R.G. A field study of photosynthetic capacity and its response to nitrogen fertilization in *Spartina alterniflora*. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**. v. 45, p.273-283, 1997.
- DURREL, G.; UTVIK, T.R.; JOHNSEN, S.; FROST, T.; NEFF, J. Oil well produced water discharges to the North Sea. Part 1: comparison of deployed mussels (*Mytilus edulis*), semi-permeable membrane devices, and the DREAM model predictions to estimate the dispersion of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Marine Environmental Research**. v.62, p.194-223, 2006.
- GOMES-NETO, A.; COSTA, C.S.B. Sobrevivência e crescimento da grama de marisma *Spartina alterniflora* em cultivo hidropônico estático de água de produção do petróleo. In: VI JORNADAS NACIONALES DE CIENCIAS DEL MAR, 2006, Puerto Madryn, Argentina. **Libro de Resúmenes de las VIJNCM**. Puerto Madryn: CENPAT, 2006. p. 208.
- KNIGHT, R.L.; KADLEC, R.H.; OHLENDORF, H.M. The use of treatment wetlands for petroleum industry effluents. **Environmental Science and Technology**. v. 33, n.7, p.973-980, 1999.
- LIN, Q.; MENDELSSOHN, I.A. A comparative investigation of the effects of South Louisiana Crude Oil on the vegetation of fresh, brackish and salt marshes. **Marine Pollution Bulletin**. v.32, n.2, p.202-209, 1996.
- LIN, Q.; MENDELSSOHN, I.A.; SUIDAN, M.T.; LEE, K.; VENOSA, A.D. **Marine Pollution Bulletin**. v.44, p.897-902, 2002.
- LU, J.; WANG, X.; SHAN, B.; LI, X.; WANG, W. Analyses of chemical compositions contributable to chemical oxygen demand (COD) of oilfield produced water. **Chemosphere**. v.62, p.322-331, 2006.
- MYERS, J.E.; JACKSON, L.M.; BERNIER, R.F.; MILES, D.A. An evaluation of the department of energy naval petroleum reserve no.3 produced water bio-treatment facility. **Society of Petroleum Engineers**, SPE paper no. 66522, 2001. 13p.
- NEFF, J.M. **Bioaccumulation in Marine Organisms: Effect of Contaminants from Oil Well Produced Water**. Amsterdam: Elsevier, 2002. 452p
- OGP (International Association of Oil and Gas Producers). **Aromatics in produced Water: Occurrence, Fate & Effects and Treatment**. Report no. 1.20/324. Inglaterra, janeiro de 2002. 30p.
- OGP (International Association of Oil and Gas Producers). **Fate and Effects of Naturally Occurring Substances in Produced Water on the Marine Environment**. Report no. 364. Inglaterra, fevereiro de 2005. 42p.
- SMITH, D.L.; PROFFITT, C.E. The effects of crude oil and remediation burning on three clones of smooth cordgrass (*Spartina alterniflora* Loisel.). **Estuaries**. v.22, n.3A, p.616-623, setembro de 1999.
- STEPHENSON, M.T. Components of produced water: a compilation of industry studies. **Journal of Petroleum Technology**. p.548-550;602-603, maio de 2002.
- THOMAS, K.V.; BALAAM, J.; HURST, M.R.; THAIN, J.E. Identification of in vitro estrogen and androgen receptor agonists in North Sea offshore produced water discharges. **Environmental Toxicology and Chemistry**. v.23, n.5, p.1156-1163, maio de 2004.
- TOLLEFSEN, K.E.; FINNE, E.F.; ROMSTAD, R.; SANDBERG, C. Effluents from oil production activities contain chemicals that interfere with normal function of intra- and extra-cellular estrogen binding proteins. **Marine Environmental Research**. v.62, n. suppl. 1, p.S191-S194, 2006.
- VITALIANO, J.J.; RAID, R.N.; FRAME, A.B.; PACKER, D.B.; ARLEM, L.; SACCO, J.N. Comparison of benthic invertebrate assemblages at *Spartina alterniflora* marshes reestablished after an oil spill and existing marshes in the Arthur Kill (NY/NJ). **Marine Pollution Bulletin**. v. 44, p.1100-1108, 2002.
- ZAR, J.H. **Biostatistical Analysis**. Nova Iorque: Prentice Hall, 1984. 718p.

AN EVALUATION OF THE SALTMARSH GRASS *Spartina alterniflora* PHYTORREMEDICATION POTENTIAL OVER THE NITROGEN LOAD OF OIL PRODUCED WATER.

The adequate treatment of oil produced water challenges the oil industry since it is expensive and in certain cases makes impracticable the oil extraction in old fields, as much more water than oil is brought to the surface. Among the known treatments to reduce this effluent toxicity is the bioremediation which has a good cost/benefit relation. However, the bioremediation of saline effluents is a problem because many organisms do not tolerate its salt concentration. We propose to evaluate the use of the salt marsh grass *Spartina alterniflora*, a native plant species adapted to periodical flooding by saline water and that has already been utilized throughout the world to treat domestic and industrial effluents and whose survival in produced water has been proved, to reduce the nitrogen load of produced water, emphasizing that constructed wetlands have been successfully used in China and in the USA to treat this effluent. The experiment consisted of 50 L gallons containing diluted produced water

where *Spartina alterniflora* culms were cultivated in hydroponics. We used 10 gallons; five with plant culms previously acclimated and five without plants. The experiment lasted one week. In the first and in the last days a fraction of water was collected from each gallon to the evaluation of nitrate and ammonium concentrations. Both these elements presented very low concentrations since the first day of the experiment, making it impossible to evaluate their variation throughout the study time. We suggest that similar further experiments should be run in the exact place where the produced water treatment poses a challenge due to its high cost or low efficiency and that other components present in this effluent, such as oil and grease and heavy metals are also evaluated.

produced water, nitrogen, phytoremediation, Spartina alterniflora

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.