

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE QUÍMICA

**ISABELLA PANTOJO DE BRITO SILVA**

ESTUDO DA LITERATURA SOBRE MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DO TEOR DE  
ÓLEOS E GRAXAS EM ÁGUA DE PRODUÇÃO DO SETOR DE ÓLEO E GÁS

RIO DE JANEIRO  
2024

Isabella Pantojo de Brito Silva

ESTUDO DA LITERATURA SOBRE MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS EM ÁGUA DE PRODUÇÃO DO SETOR DE ÓLEO E GÁS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do grau de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Orientadora: Profa. Dra. Viviane Gomes Teixeira, IQ/UFRJ  
Coorientadora: Profa. Dra. Carla Michele Frota da Silva, IMA/UFRJ

Rio de Janeiro  
2024

*Dedico este trabalho aos meus pais,  
Lúcia Regina Pantojo de Brito e  
Pedro César Teixeira Silva.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço às minhas orientadoras Michele e Viviane, por todo suporte, disponibilidade, orientação e conhecimentos valiosos fornecidos durante o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos meus pais pela dedicação à minha educação, desde a escola até, finalmente, a minha graduação. Em especial, agradeço profundamente à minha mãe, Lúcia, por todo apoio ao longo da minha vida e comprometimento constante com a minha formação, além do carinho e paciência comigo durante todo esse tempo. Ao meu pai, Pedro, por todo o apoio oferecido nos momentos em que duvidei das minhas capacidades ao longo da minha formação.

Sou muito grata também ao meu namorado, Leonardo, que foi essencial durante a fase final do curso. Muito obrigada por constantemente me incentivar a escrever, pelo companheirismo e toda paciência durante o desenvolvimento dessa monografia.

Aos amigos que fiz ao longo da graduação - Juliana, Bernardo, Daniel, Matheus, Raggio, Luan, Gustavo, Hiasmine Nichollas- muito obrigada por toda parceria e afeto durante a graduação, que tornaram essa jornada mais leve. Vocês serão amigos que levarei comigo para a vida.

Agradeço também ao corpo docente do Instituto de Química, aos quais tive a oportunidade de conhecer, por todo conhecimento que adquiri, que foi essencial para minha formação como Química.

## RESUMO

SILVA, I. P. B. Estudo da Literatura Sobre Métodos de Determinação do Teor de Óleos e Graxas em Água de Produção do Setor de Óleo e Gás. Monografia (Graduação em Química com Atribuições Tecnológicas) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

A água de produção é um dos principais efluentes gerados na indústria de Óleo e Gás, cuja disposição inadequada acarreta impactos ambientais adversos nos ecossistemas marinhos, tornando essencial o seu prévio tratamento antes do descarte. No cenário brasileiro, regido pela Resolução CONAMA 393/2007, um dos principais parâmetros ambientais para a análise deste efluente é o Teor de Óleos e Graxas (TOG). A normativa estabelece limites recomendados para este parâmetro na água produzida, desempenhando um papel crucial como medida preventiva antes do seu descarte, além de instituir o método gravimétrico como referência para sua análise. Entretanto, ressalta-se que, conforme disposto na mesma Resolução, outras metodologias de análise podem ser aceitas, desde que demonstrem correlação estatística comprovada com o método de referência. O presente trabalho, resultado de uma colaboração entre o Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, IQ/UFRJ, e o Laboratório de Moléculas e Coloides na Indústria do Petróleo (LMCP), IMA/UFRJ, avaliou, por meio de um estudo teórico de dados obtidos da literatura, as potencialidades e limitações de métodos espectrométricos para a determinação do TOG em águas de produção, apresentando-se como alternativas possivelmente viáveis ao método gravimétrico de referência estipulado pela legislação em vigor. Este estudo foi realizado mediante a análise de artigos científicos pertinentes ao tema, os quais foram selecionados e categorizados segundo o tipo de óleo, as técnicas de detecção de TOG empregadas, entre outros parâmetros. Cada técnica foi abordada teoricamente de modo aprofundado, visando estabelecer uma análise comparativa robusta a respeito da eficácia de cada método na avaliação de amostras de água produzida e água oleosa sintética em relação ao método gravimétrico, em diversas concentrações teóricas de óleo e sob variadas condições de análise. Após revisão crítica, foi observado, de modo geral, que o método gravimétrico e a espectrometria na região do infravermelho têm um melhor desempenho na determinação de TOG em óleos parafínicos, enquanto a espectrometria por fluorescência e ultravioleta-visível são mais adequadas para medição de óleos aromáticos. No entanto, há uma escassez de estudos específicos sobre a determinação de óleos e graxas em água de produção, assim como uma frequente omissão dos autores quanto à especificação do tipo de óleo analisado, o que dificultou as comparações entre técnicas. Isso corrobora a necessidade de mais estudos na área, sugerindo um aumento dos investimentos em pesquisa e desenvolvimento pela indústria de óleo e gás.

Palavras-chave: Petróleo, Gravimetria, UV-Vis, Infravermelho, Fluorescência

## ABSTRACT

SILVA, I. P. B. Estudo da Literatura Sobre Métodos de Determinação do Teor de Óleos e Graxas em Água de Produção do Setor de Óleo e Gás. Monograph (Bachelor's Degree in Chemistry with Technological Assignments) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

Produced water is one of the main effluents generated in the Oil and Gas industry, whose inadequate disposal results in adverse environmental impacts on marine ecosystems, making its prior treatment essential before disposal. In the Brazilian scenario, governed by Resolution CONAMA 393/2007, one of the main environmental parameters for the analysis of this effluent is the Total Oil and Grease (TOG). The regulation establishes recommended limits for this parameter in produced water, playing a crucial role as a preventive measure before disposal, in addition to establishing the gravimetric method as a reference for its analysis. However, it should be noted that, as provided in the same Resolution, other analysis methodologies may be accepted, as long as they demonstrate a proven statistical correlation with the reference method. This work, resulting from a collaboration between the *Instituto de Química* of *Universidade Federal do Rio de Janeiro*, IQ/UFRJ, and the *Laboratório de Moléculas e Colóides na Indústria do Petróleo* (LMCP), IMA/UFRJ, evaluated, through a theoretical study of data obtained from the literature, the potentialities and limitations of spectrometric methods in infrared, ultraviolet-visible, and fluorescence techniques for determining TOG in produced waters, presenting themselves as possibly feasible alternatives to the gravimetric reference method stipulated by current legislation. This study was carried out by analyzing scientific articles relevant to the topic, which were selected and categorized according to the type of oil, the TOG detection techniques employed, among other parameters. Each technique was theoretically approached in depth, aiming to establish a robust comparative analysis regarding the effectiveness of each method in evaluating samples of produced water and synthetic oily water compared to the gravimetric method, at several theoretical oil concentrations and under varied analysis conditions. After critical review, it was observed, in general, that the gravimetric method and infrared spectrometry perform better in determining TOG in paraffinic oils, while fluorescence and ultraviolet-visible spectrometry are more suitable for measuring aromatic oils. However, there is a scarcity of specific studies on the determination of oils and greases in produced/oily water, as well as a frequent omission by authors regarding the specification of the type of oil analyzed, hindering comparisons between techniques. This underscores the need for more research in the area, suggesting an increase in research and development investments by the oil and gas industry.

Keywords: Crude Oil, Gravimetry, UV-Vis, Infrared, Fluorescence

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração de um reservatório de petróleo.....	10
Figura 2 - Classificação dos hidrocarbonetos.....	17
Figura 3 - Hidrocarbonetos saturados de cadeia aberta, categorizados como alcanos normais (n-) ou ramificados (iso-).....	18
Figura 4 – Hidrocarbonetos naftênicos.....	19
Figura 5 - Hidrocarbonetos aromáticos .....	20
Figura 6 - Compostos monoaromáticos .....	21
Figura 7 - Separação do petróleo em diferentes classes químicas .....	23
Figura 8 - Ilustração de um funil de separação contendo o equilíbrio de uma dada espécie entre as fases orgânica e aquosa .....	27
Figura 9 – Ilustração de uma balança analítica eletrônica .....	30
Figura 10 – Representação esquemática do aparato de destilação empregado para recuperação de solvente .....	32
Figura 11 - Onda eletromagnética de comprimento de onda $\lambda$ , plano-polarizada, em que E representa o campo elétrico e B representa o campo magnético .....	34
Figura 12 - O espectro eletromagnético e os processos moleculares característicos que se desenrolam quando a luz é absorvida em diferentes faixas espectrais.....	36
Figura 13 - Processo de excitação do estado fundamental para o estado excitado..	37
Figura 14 - Representação dos (a) níveis de energia eletrônicos e (b) possíveis transições energéticas .....	37
Figura 15 - Ilustração que mostra a diferença entre o formato de (a) um espectro de absorção molecular e (b) de um espectro de absorção atômico .....	38
Figura 16 - Espectro de absorção UV para o 1,2,4,5-tetrazina e seus espectros em diferentes meios: (a) vapor, (b) em solução de hexano e (c) em solução aquosa ....	40
Figura 17 – Representação esquemática dos principais componentes utilizados em um espectrofotômetro de feixe simples (a) e de feixe duplo (b).....	42
Figura 18 - Espectrofotômetro digital da marca Prolab na faixa de 190 a 1100nm na região do UV-Vis, (a) fechado e (b) aberto.....	43
Figura 19 - Cubeta de quartzo utilizada para análise em espectrofotometria .....	46
Figura 20 - Tipos de vibrações moleculares para uma molécula não-linear .....	49
Figura 21 - Tipos de vibrações moleculares para uma molécula linear.....	50
Figura 22 - Diferença entre as constantes de força de flexão para os modos de estiramento, à esquerda, e de dobramento, à direita .....	51
Figura 23 - Influência da força da ligação interatômica e a massa dos átomos na frequência de vibração .....	52
Figura 24 - Regiões do espectro infravermelho e os tipos de ligações característicos de cada faixa da escala de frequência .....	52
Figura 25 - Ilustrações esquemáticas de (a) espectrofotômetros infravermelhos dispersivos e (b) com transformada de Fourier .....	54
Figura 26 – Representação do processo de luminescência em uma amostra onde uma radiação $P_0$ é incidida sobre uma amostra e uma radiação P é transmitida através dela.....	59
Figura 27 - Diagrama parcial de níveis de energia de uma molécula hipotética, expondo alguns processos decorrentes da (a) absorção molecular, (b) relaxação não-radiativa e (c) fluorescência .....	60

Figura 28 – Espectro de (a) excitação e (b) emissão de fluorescência do antraceno .....	62
Figura 29 – Formas de ressonância da anilina e o íon anilínio .....	65
Figura 30 – Efeito do aumento da concentração com a intensidade da fluorescência .....	66
Figura 31 – Diagrama ótico de um fluorímetro e espectrofluorímetro .....	67
Figura 32 – Diagramas óticos típicos de instrumentos para fluorescência. Em (a) um fluorímetro e em (b) um espectrofluorímetro .....	69
Figura 33 – Solventes utilizados nas análises: n-Hexano em ambas as técnicas; xileno e MTBE apenas em gravimetria.....	80
Figura 34 - Resultado da análise gravimétrica em (a) utilizando n-hexano e (b) utilizando xileno e (c) fluorimétrica utilizando n-hexano como solvente .....	84
Figura 35 – Correlação entre os métodos fluorimétrico e gravimétrico, com (a) ambos utilizando n-hexano como solvente e (b) gravimetria utilizando xileno correlacionada com fluorimetria utilizando n-hexano .....	85
Figura 36 – Espectro UV-Vis da amostra de óleo-em-água nas concentrações de 1,0 e 5,0 ppm em contraste com o Branco.....	88
Figura 37 – Curva de calibração da amostra de óleo-em-água nas concentrações de 1,0 a 400,0 ppm. A imagem adicionada mostra a linearidade dos valores de absorbância a baixas concentrações .....	88
Figura 38 – Espectros UV-Vis encontrados para (a) um experimento em quadruplicata de uma amostra na concentração de 50 ppm e (b) concentrações de 5 a 400 ppm .....	89
Figura 39 – Espectro de UV para (a) óleos lubrificantes sintético e mineral puros e (b) clorofórmio puro .....	91
Figura 40 – Espectro de UV para as soluções padrão para construção da curva de calibração analítica.....	92
Figura 41 – Determinação de TOG em 2015-2018, pelos métodos gravimétrico e espectrofotométrico.....	97
Figura 42 – Espectro de infravermelho do ciclohexano.....	101
Figura 43 - Ilustração que mostra a comparação entre os diferentes métodos de determinação de TOG abordados no trabalho .....	103

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação do petróleo bruto pela Agência Nacional do Petróleo do Brasil .....	21
Tabela 2 – Efeito da substituição na fluorescência do benzeno.....	64
Tabela 3 – Artigos selecionados categorizados por tipo de óleo, técnicas de detecção de TOG utilizadas, solvente, concentração estudada, limite de detecção e método de extração.....	76
Tabela 4 – Composição da salmoura modelo utilizada para preparação das amostras de água oleosa sintética.....	79
Tabela 5 – Resultados obtidos para a medição de óleos e graxas em ambos os métodos espectrofotométrico e gravimétrico, juntamente com erro relativo associado .....	94
Tabela 6 – Resultados obtidos para a medição para óleos e graxas em ambos os métodos espectrofotométrico e gravimétrico, juntamente com erro relativo associado .....	94
Tabela 7 – Determinação de TOG em 2015-2018, pelos métodos gravimétrico e espectrofotométrico.....	97
Tabela 8 – Resultados da determinação de TOG pelo método gravimétrico nas diferentes abordagens de preparação de água oleosa sintética, uma usando o recipiente polimérico e outra utilizando a cama de NaCl.....	99
Tabela 9 – Resultado da avaliação de exatidão e precisão na preparação de padrões de água oleosa do procedimento desenvolvido .....	101
Tabela 10 – Resultados de recuperação de óleo obtidos nas amostras sintéticas preparadas com óleo P52 após determinação do TOG pelo método ASTM 8193 com quantificação feita pela curva de calibração preparada com padrões sintéticos de água oleosa.....	102

## LISTA DE SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
API	<i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BS & W	<i>Basic Sediment &amp; Water</i>
CAFe	Comunidade Acadêmica Federada
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DOAJ	<i>Directory of Open Access Journals</i>
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ELL	Extração Líquido-Líquido
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
FISPQ	Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos
FT	Transformada de Fourier
FTIR	Infravermelho com Transformada de Fourier
HOMO	Orbital ocupado de mais alta energia
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IMA	Instituto de Macromoléculas
IQ	Instituto de Química
IV	Infravermelho
JANE	<i>Journal/Author Name Estimator</i>
LMCP	Laboratório de Moléculas e Coloides na Indústria do Petróleo
LUMO	Orbital desocupado de menor energia
ppm	partes por milhão
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
SM	<i>Standard Methods</i>
TCC	Trabalho de Conclusão de Curso
TOG	Teor de Óleos e Graxas
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UV-Vis	Ultravioleta-visível

## SUMÁRIO

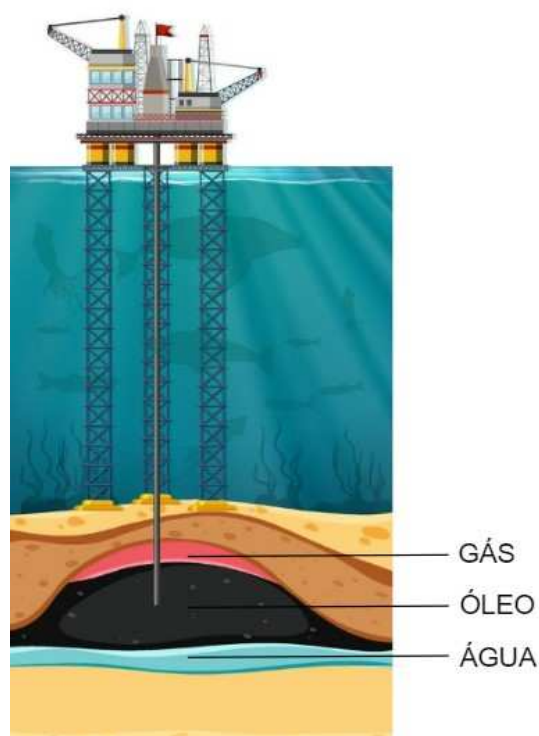
1. Introdução .....	10
1.1 O Petróleo no Brasil.....	11
1.2 A Água de Produção.....	11
1.3 A Caracterização da Água de Produção.....	12
1.4 Justificativa .....	14
2. Objetivo Geral .....	15
3. Fundamentação Teórica.....	15
3.1 A Composição Química do Petróleo.....	15
3.1.1 Os Hidrocarbonetos Parafínicos.....	17
3.1.2 Os Hidrocarbonetos Naftênicos .....	18
3.1.3 Os Hidrocarbonetos Aromáticos .....	20
3.2 As Técnicas de Caracterização do Petróleo .....	21
3.2.1 O Grau API.....	21
3.2.2 A Análise SARA .....	22
3.2.3 O Teor de Água.....	23
3.3 Os Diferentes Métodos para a Medição do Teor de Óleos e Graxas .....	24
3.3.1 A Gravimetria .....	25
3.3.2 A Espectrofotometria no Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	33
3.3.3 A Espectroscopia de Infravermelho (IV).....	48
3.3.4 A Espectroscopia de Fluorescência .....	58
4. Metodologia.....	71
4.1 Bases de Dados .....	71
4.2 Palavras-Chave .....	72
4.3 Definição dos Artigos para Análise .....	73
4.4 A Contextualização dos Dados e o Desenvolvimento da Escrita.....	75
5. Resultados e Discussão.....	76
5.1 Seleção dos Artigos.....	76
5.2 Revisão da Literatura.....	77
5.2.1 Aplicações em Espectroscopia de Fluorescência .....	77
5.2.2 Aplicações em Espectrofotometria no Ultravioleta-Visível .....	77
5.2.3 Aplicações em Espectroscopia de Infravermelho.....	95
6. Considerações Finais.....	103

## 1.INTRODUÇÃO

O petróleo, ou óleo bruto, é um combustível de origem fóssil proveniente de vestígios de organismos marinhos antigos, como plantas, algas e bactérias, que sofrem um processo de transformação durante milhões de anos, submetidos a temperaturas altas e pressões intensas. Esse processo implica na transformação destes restos orgânicos em substâncias ricas em carbono, que são atualmente utilizadas como matérias-primas para combustível e diversos produtos (TURGEON, 2023).

As formações subterrâneas onde ocorreram o acúmulo de óleo, gás e água ao longo dos anos são chamadas de reservatórios, ilustrado na Figura 1, sendo classificados com base na proporção de extração de cada fluido. Isso determina se são reservatórios de óleo, gás ou água (SILVA, 2013).

Figura 1 - Ilustração de um reservatório de petróleo.



Adaptada de: VECTEEZY (2023).

O óleo bruto é uma mistura de compostos orgânicos, predominantemente hidrocarbonetos. Suas propriedades físico-químicas variam conforme o reservatório, influenciadas pelas distintas composições geoquímicas presentes em várias regiões

do mundo, ou seja, pelas variações nos tipos de hidrocarbonetos e nos tipos e níveis de impurezas presentes no mesmo. Os principais grupos de componentes encontrados no óleo incluem hidrocarbonetos saturados e aromáticos, resinas e asfaltenos, também conhecidos como frações SARA(LAKE, 2006).

### 1.10 PETRÓLEO NO BRASIL

A demanda ascendente por petróleo como fonte de energia e matéria-prima impulsionou consideravelmente a exploração no Brasil ao longo dos anos, especialmente nas regiões litorâneas do país. Esse cenário ganhou ainda mais relevância após a descoberta das reservas de pré-sal, em 2007, (CEOLIN, 2022) o que resultou na conquista da autossuficiência do Brasil em petróleo, uma vez que até então sempre foi necessária sua importação (SOUSA, 2023).

No entanto, proporcionalmente ao aumento na produção, emergiu-se uma crescente preocupação quanto aos impactos ambientais decorrentes dessas atividades. Cerca de 80% do petróleo extraído no Brasil provém da plataforma continental, o que torna a produção de efluentes nessa atividade uma preocupação significativa em relação aos riscos impostos aos ecossistemas marinhos(BRASIL, 2007; BRETAS, 2011).

### 1.2A ÁGUA DE PRODUÇÃO

Um dos principais efluentes gerados na indústria petrolífera é a água de produção, ou água produzida (BRETAS, 2011).Esta é oriunda da água de formação, de ocorrência natural, que consiste na água retida por milhões de anos com óleo e gás natural em um reservatório geológico, ilustrado anteriormente na Figura 1, sendo trazida à superfície durante a produção de petróleo ou gás (HEDAR, 2018).

Este efluente, composto por água e componentes oleosos, resulta da primeira etapa da extração de petróleo, onde óleo, gás e água são separados e tratados. Em seguida, o óleo é removido da água, permitindo seu descarte adequado ou reinjeção no sistema, conforme diretrizes ambientais(SILVA, 2013). Além disso, a quantidade de água produzida gerada está diretamente relacionada à tecnologia de extração empregada, às características do reservatório, à taxa de extração de petróleo e à idade do reservatório. Ao longo do tempo, a produção de petróleo diminui,

resultando no aumento das quantidades de água produzida (CAMPOS, 2002; ABBAS, 2021).

Durante a exploração de reservatórios de óleo, é comum empregar a técnica de injeção de água para aumentar a recuperação final do óleo. Essa água pode ser proveniente de diversas fontes, como oceanos, rios, lagos ou até mesmo do próprio reservatório (SILVA, 2015). Essa água injetada desempenha um papel fundamental no processo, ajudando a impulsionar o fluxo do petróleo para fora do reservatório, facilitando sua extração (PASSOS, 2023). Dessa forma, a água produzida resulta numa mistura complexa que combina a água presente no próprio reservatório com a água injetada, contendo elementos como petróleo bruto disperso, hidrocarbonetos aromáticos, alquilfenóis, cetonas, metais pesados, gases dissolvidos, partículas em suspensão, sais, ácidos orgânicos, substâncias químicas adicionadas durante o processo de produção, assim como materiais radioativos de ocorrência natural (LEE e NEFF, 2011; NEPSTAD, 2023).

Estas propriedades físico-químicas da água produzida variam com o local do campo, sua idade e formação geológica, profundidade (JOHNSON, 2008; HEDAR, 2018), bem como composição química do óleo e gás, e os métodos de recuperação utilizados. Devido a essa ampla variação entre as águas produzidas, são necessários estudos específicos para cada região, a fim de avaliar os riscos ambientais associados ao seu descarte (LEE e NEFF, 2011).

### 1.3A CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA DE PRODUÇÃO

Para evitar os impactos adversos que produtos químicos presentes na água produzida possam provocar no ambiente marinho, é essencial submetê-la a tratamento antes do descarte (LEE e NEFF, 2011), assegurando a conformidade com os requisitos de qualidade estabelecidos pela legislação em vigor para este efluente.

A indústria de óleo e gás produz uma quantidade considerável de água em conjunto com o óleo, sendo bastante relevante a determinação do Teor de Óleos e Graxas (TOG) presente na mesma (DA SILVA, 2022).

Por definição, os óleos e graxas constituem um grupo de substâncias orgânicas provenientes de fontes mineral, vegetal ou animal. Essas substâncias, solúveis em n-hexano, englobam elementos como ácidos graxos, gorduras animais,

sabões, óleos vegetais, óleos minerais, ceras e outros. No contexto ambiental, durante seu processo de decomposição, essas substâncias apresentam a capacidade de reduzir os níveis de oxigênio dissolvido na água, ocasionando o aumento da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e da Demanda Química de Oxigênio (DQO), exercendo assim impactos adversos significativos no ecossistema aquático (PROGRAMA ÁGUA AZUL, 2015).

No Brasil, o TOG é um dos principais parâmetros ambientais para análise de água de produção. A Resolução 393 de agosto de 2007, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), estabelece limites recomendados para este parâmetro, os quais devem ser obedecidos no descarte de água produzida em plataformas. Esses limites consistem em uma concentração média aritmética mensal simples de óleos e graxas na água de até 29 mg/L, com um valor máximo diário de 42 mg/L (BRASIL, 2007).

É importante ressaltar que, segundo a mesma resolução, a mensuração dos valores de TOG deve ser conduzida pelo método gravimétrico, em laboratórios com a devida certificação, podendo ser aceitas também outras metodologias contanto que apresentem correlação estatística comprovada com o método gravimétrico (BRASIL, 2007; GOMES, 2014).

Devido às restrições inerentes às instalações em alto-mar, especialmente a instabilidade da plataforma em consequência ao movimento oceânico, a utilização do método gravimétrico não é viável em plataformas. Isso se deve ao fato de que tal método requer a pesagem analítica do material (DA SILVA, 2022). Sendo assim, as amostras de água produzida precisam ser enviadas para terra e os resultados das análises gravimétricas não são obtidos imediatamente, devido à extensa duração da análise, que pode ultrapassar 4 horas (KORPI-STEINER, 2009). Além disso, a gravimetria tende a ocasionar grandes perdas de material por evaporação de solvente, produzindo desvios padrão relativamente elevados, o que torna esse método desvantajoso em relação a outras técnicas analíticas disponíveis que podem ser correlacionadas (DA SILVA, 2022; CARRAPATEIRA e FILHO, 2019).

Desta maneira, é comum entre os profissionais do setor de óleo e gás a condução das análises de TOG na água de produção por meio de um método espectrométrico alternativo, geralmente o espectrofotométrico, sendo esse considerado mais rápido e simples em comparação ao procedimento recomendado

pela legislação (GOMES, 2014; CARRAPATEIRA e FILHO, 2019). Essas análises são normalmente realizadas a bordo das instalações, antes do descarte, para garantir que o nível de TOG do efluente esteja dentro do limite máximo diário de 42 mg/L. Essa abordagem visa reforçar a segurança operacional, uma vez que os resultados das análises gravimétricas só estarão disponíveis após o descarte da água produzida. Caso o resultado desta análise realizada na plataforma indique que o parâmetro excedeu o limite diário permitido, o efluente será redirecionado para o sistema de tratamento.

No entanto, devido à natureza distinta das metodologias, é provável que os resultados obtidos apresentem variações (NEFF, 2011). Contudo, somente os resultados das análises gravimétricas serão aceitos pelo órgão ambiental.

#### 1.4 JUSTIFICATIVA

Neste contexto, emerge uma problemática complexa, constituindo-se no cerne da pesquisa delineada por este trabalho. O desafio se apresenta ao se constatar, pelo método alternativo à gravimetria, a conformidade do valor de TOG da amostra de água de produção com o limite diário da CONAMA 393/2007 e posteriormente a mesma amostra evidenciar, pelo método gravimétrico, um TOG não-conforme com o limite diário mencionado. Uma vez que o gerenciamento da água de produção *offshore* é realizado pelo método alternativo ao gravimétrico, devido ao tempo para se obter o resultado, a análise por gravimetria acaba se tornando uma ferramenta reativa de fiscalização (CARRAPATEIRA e FILHO, 2019).

Nesse caso, ao receber o laudo da análise gravimétrica da água de produção em questão, a mesma já terá sido inadequadamente descartada no oceano, sob a falsa conformidade atestada pelo método alternativo realizado. Essa situação acarreta consequências significativas, pois o descarte inadequado resulta em impactos ambientais relevantes além de implicar em sanções financeiras para a operadora responsável. Adicionalmente, a operadora tem a obrigação de comunicar prontamente o incidente ao órgão ambiental competente, o que adiciona um componente de urgência e responsabilidade às circunstâncias em questão (GOMES, 2014; BRASIL, 2007).

Diante disso, surgem iniciativas de pesquisa com o propósito de aprimorar a medição de TOG na água produzida, por meio de métodos alternativos que

possuam potencial para estabelecer correlações estatísticas com o método gravimétrico no ambiente *offshore*. Esses métodos poderiam, eventualmente, substituir as metodologias não-correlacionadas empregadas atualmente pelas operadoras nas plataformas.

O presente projeto se justifica pela necessidade de pesquisa e desenvolvimento para explorar as potencialidades dos métodos espectrométricos na medição de TOG em água produzida, em comparação com o método gravimétrico, assim como suas possíveis limitações. Neste estudo, foi realizada uma análise comparativa entre os valores de TOG descritos na literatura obtidos pelo método gravimétrico e pelos diferentes métodos espectrométricos para água produzida e amostras de água oleosa sintéticas semelhante, em diferentes concentrações oleosas teóricas e condições de análise.

## **2. OBJETIVO GERAL**

Avaliar, por meio de dados da literatura, as potencialidades e limitações de métodos espectrométricos na determinação do teor de óleos e graxas (TOG) em águas produzidas na indústria de óleo e gás e compará-las ao método gravimétrico de referência, segundo a Resolução CONAMA 393/2007.

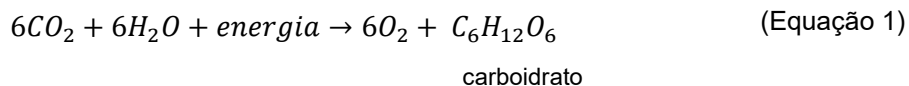
## **3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

Nesta seção, será abordada a fundamentação teórica relacionada à complexidade da composição do petróleo, sua matriz e a classificação dos tipos de óleo de acordo com a geologia do local de origem. Adicionalmente, serão discutidas técnicas de caracterização de petróleo, assim como diferentes métodos de medição do teor de óleos e graxas (TOG) em água de produção.

### **3.1A COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO PETRÓLEO**

Existem múltiplas teorias concernentes à gênese do petróleo. De modo geral, acredita-se que o petróleo se origine da conversão de compostos orgânicos, originalmente provenientes de organismos aquáticos, como plantas e animais. Estes organismos, nas condições de ambiente aquático, promoveram a conversão de compostos inorgânicos dissolvidos na água, tais como dióxido de carbono, em

compostos orgânicos, utilizando a energia solar como fonte de energia para esse processo (RIAZI, 2005), como mostrado na Equação 1.



Na Equação 1, o composto orgânico  $C_6H_{12}O_6$  é um carboidrato e, sob determinadas condições, estes compostos podem se decompor em hidrocarbonetos, como mostrado na Equação 2:



onde  $n$ ,  $x$  e  $y$  são números inteiros, e  $yCH_4$  representa a fórmula estrutural do composto de hidrocarboneto produzido. As condições necessárias para o processo de conversão de compostos orgânicos em petróleo, conforme demonstrado na Equação 2, incluem um longo período geológico de aproximadamente 1 milhão de anos, além de condições extremas de pressão e temperatura (RIAZI, 2005).

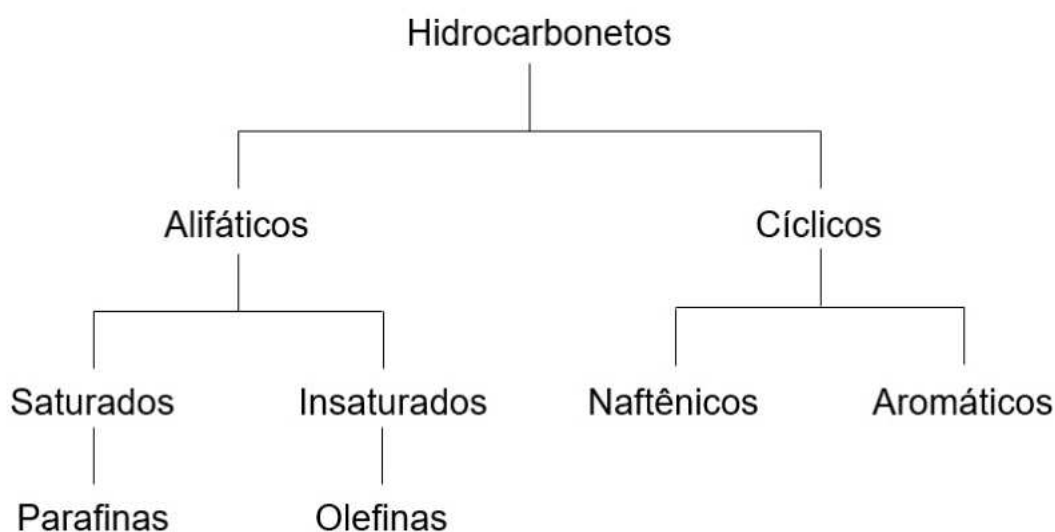
De modo geral, segundo Riazí (2005), a composição química do petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, compostos predominantemente por átomos de carbono e hidrogênio, com possíveis traços de nitrogênio, oxigênio e compostos sulfurados. É pertinente destacar que a proporção específica entre os constituintes do petróleo pode variar entre diferentes amostras.

Dessa forma, é amplamente reconhecido que os óleos brutos extraídos de diferentes regiões geográficas podem exibir variações significativas em sua composição química, que por sua vez influencia sua classificação. Esta é determinada pela proporção dos constituintes de hidrocarbonetos, o que pode resultar em variações nas proporções como mencionado anteriormente. Essas variações podem ser classificadas em três grupos principais: parafínicos, naftênicos e aromáticos, brevemente esquematizados na Figura 2 e detalhados nos subcapítulos subsequentes. Essa distinção na composição química de óleos brutos de diferentes origens tem implicações profundas para a pesquisa e a indústria petrolífera (LAKE, 2006), principalmente quando se trata da escolha da técnica para análise dos mesmos.

A análise da composição de óleos brutos pode ser de uma complexidade considerável, sendo a extensão dos detalhes coletados determinada pela finalidade da análise em questão. Um esquema de análise simplificado comumente utilizado consiste na segmentação do óleo em suas frações SARA -saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, respectivamente (FAN, 2002).

Os óleos parafínicos são compostos por hidrocarbonetos caracterizados por cadeias lineares de carbono. Por sua vez, os naftênicos referem-se a moléculas de carbono com arranjos cíclicos e ausência de ligações insaturadas. No caso dos óleos aromáticos, estes são identificados pela presença de compostos análogos ao benzeno, apresentando ligações duplas conjugadas em sua estrutura molecular (PERKINELMER, [s.d.]).

Figura 2 - Classificação dos hidrocarbonetos



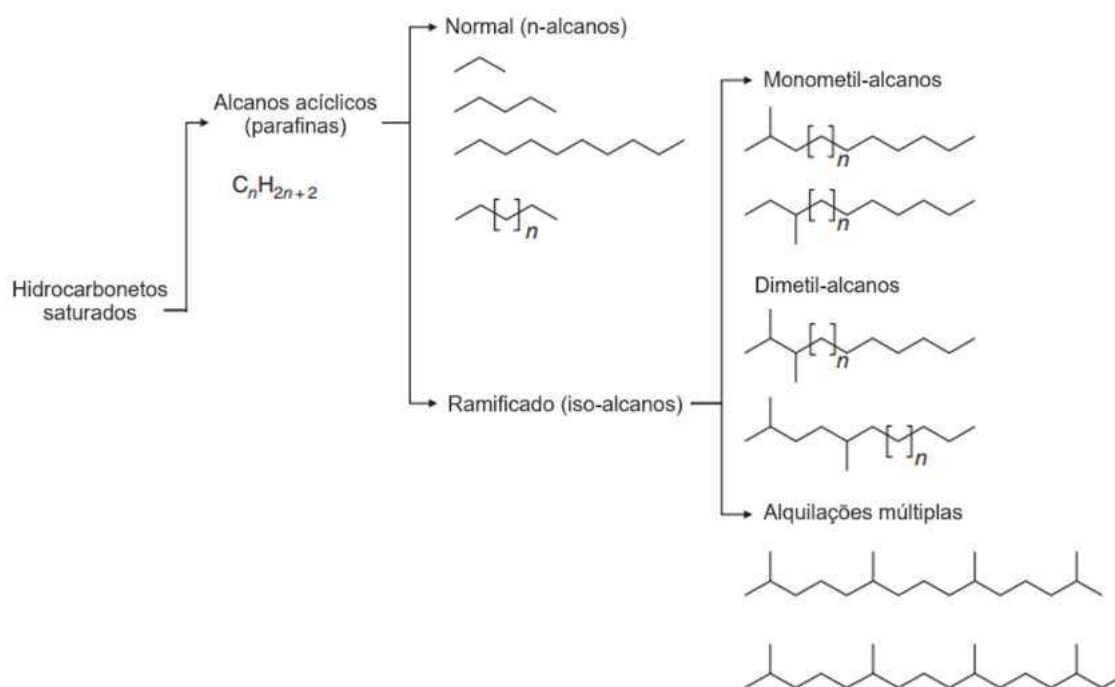
Adaptada de: GUEDES [s.d.].

### 3.1.1 OS HIDROCARBONETOS PARAFÍNICOS

Também conhecidos como parafinas, os alcanos são tipicamente os componentes mais abundantes em óleos brutos e em muitos combustíveis, como óleo diesel e gasolina. Estes, que representam uma parte significativa da fração saturada do petróleo, são hidrocarbonetos com estrutura de cadeia linear e não

possuem ligações duplas ou heteroátomos, como enxofre, nitrogênio ou oxigênio (FINGAS, 2022), ilustrados na Figura3.

Figura 3 - Hidrocarbonetos saturados de cadeia aberta, categorizados como alcanos normais (n-) ou ramificados (iso-)



Adaptada de:WALTERS (2020).

Quando a composição de hidrocarbonetos é predominantemente parafínica, possibilita-se a produção de diversos subprodutos com propriedades específicas. Isso inclui a obtenção de gasolina com baixa octanagem, querosene de alta qualidade, óleo diesel com características de combustibilidade notáveis, que exibem grande estabilidade química e alto ponto de fluidez. Além disso, o processo de refinação resulta em resíduos que contêm uma alta porcentagem de parafinas e cadeias moleculares lineares (GUEDES, [s.d.]).

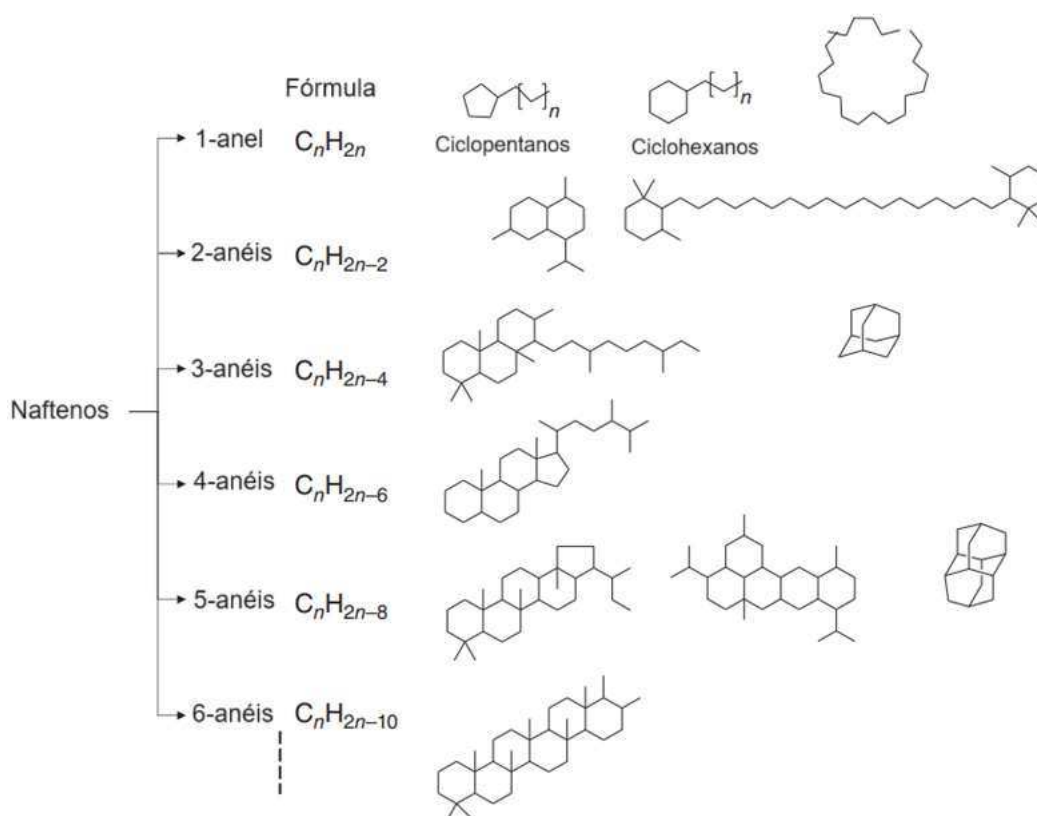
### 3.1.2 OS HIDROCARBONETOS NAFTÊNICOS

Os compostos naftênicos, também denominados cicloalcanos, constituem hidrocarbonetos saturados, pertencentes à classe dos alcanos, que se unem em uma configuração fechada, resultando em moléculas com forma de anel, incluindo pelo menos um anel de átomos de carbono em sua estrutura. Estes compostos são

caracterizados por uma fórmula geral de  $C_nH_{2n}$ . Sua nomenclatura é derivada dos nomes dos alcanos mencionados anteriormente, com a adição do prefixo 'ciclo-' (SPEIGHT, 2016; FAHIM, 2010).

Estes exibem pontos de ebulição e densidades superiores aos alcanos com o mesmo número de átomos de carbono. Nos petróleos brutos, é comum encontrar naftênicos compostos por anéis de cinco ou seis átomos de carbono, muitas vezes acompanhados por grupos alquila ligados a esses anéis, apresentados na Figura 4. Nas frações mais pesadas do petróleo bruto, podem ser encontrados naftênicos com múltiplos anéis em sua estrutura (FAHIM, 2010).

Figura 4–Hidrocarbonetos naftênicos



Adaptada de:WALTERS (2020).

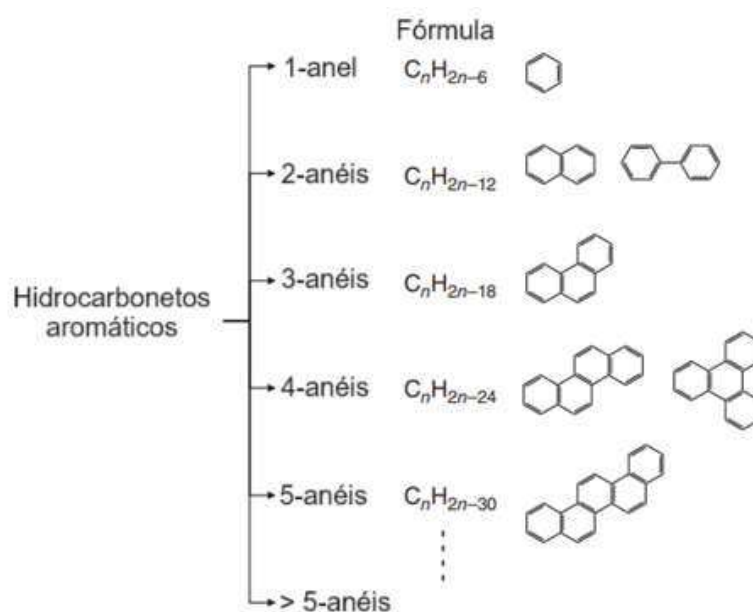
Quando os hidrocarbonetos naftênicos predominam na composição do óleo, resultam em subprodutos tais como gasolina com alto índice de octanagem, resíduos asfálticos durante o processo de refinação, e óleos lubrificantes com baixos níveis de resíduos de carbono (SADEGHBEIGI, 2020; GUEDES, [s.d.]).

### 3.1.3 OS HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

Os compostos aromáticos, cuja fórmula geral é  $C_nH_{2n-6}$ , assemelham-se aos compostos naftênicos, mas possuem insaturações em seu anel, que é estabilizado por ressonância. O benzeno ( $C_6H_6$ ) é o composto aromático mais comum e está presente em todos os óleos crus (GUEDES, [s.d.]). Este possui três ligações duplas com arranjos eletrônicos únicos que conferem a ele uma alta estabilidade. Devido a isso, os hidrocarbonetos aromáticos não se fragmentam com facilidade em componentes menores (SADEGHBEIGI, 2020; FAHIM, 2010).

Estes, ilustrados na Figura 5, são caracterizados por conter pelo menos um anel de benzeno em sua estrutura, que podem se ligar a poucos ou vários outros anéis aromáticos (WALTERS, 2020).

Figura 5 - Hidrocarbonetos aromáticos



Adaptada de: WALTERS (2020).

Os óleos brutos de diversas origens exibem variações na composição de compostos aromáticos em termos de tipos e concentrações. As frações leves do petróleo incluem compostos monoaromáticos que possuem um anel benzênico, no qual um ou mais átomos de hidrogênio são substituídos por outros átomos ou grupos alquila. Exemplos notáveis desses compostos incluem tolueno e xileno,

ilustrados na Figura 6. A presença desses compostos, juntamente com o benzeno, é de significativa relevância na indústria petroquímica, e sua presença na composição da gasolina contribui para o aumento do índice de octanagem (FAHIM, 2010).

Figura 6 - Compostos monoaromáticos



Fonte: Autoria própria.

### 3.2 AS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO

A classificação geral do petróleo está vinculada à sua capacidade de fluidez e, como resultado, reflete características técnicas particulares que impactam sua produção, transporte e refino (SANTOS, 2014).

#### 3.2.1 O GRAU API

A classificação mais amplamente adotada para petróleo é estabelecida com base no grau API, proposta pelo *American Petroleum Institute*. Essa definição utiliza a escala API, a qual se fundamenta na densidade relativa do óleo, como critério primordial para a classificação do petróleo (SANTOS, 2014). De acordo com o grau API, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) do Brasil categoriza o petróleo em três tipos distintos, como indicado na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação do petróleo bruto pela Agência Nacional do Petróleo do Brasil

Classificação do óleo	Grau API
Leve	$^{\circ}\text{API} \geq 31$
Médio	$22 \leq ^{\circ}\text{API} < 31$
Pesado	$^{\circ}\text{API} < 22$

Adaptada de: ANP (2020).

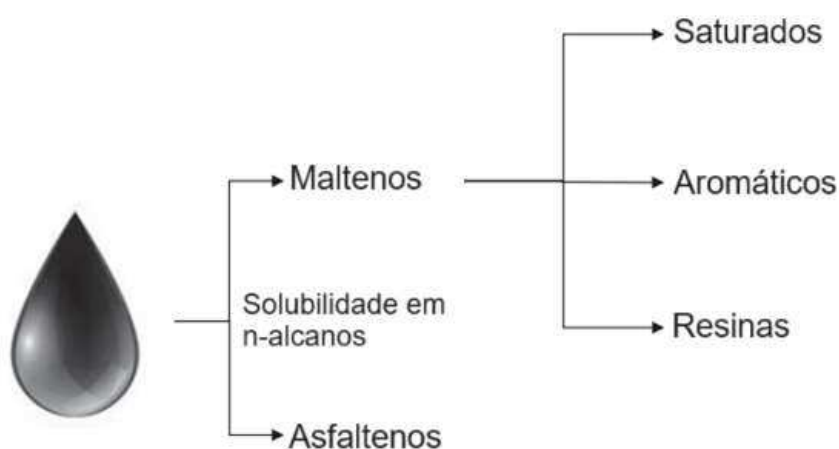
O cálculo se dá por  $\text{API} = (141,5/\text{densidade específica}) - 131,5$ , sendo a densidade específica medida a 60°F (15,6 °C). Os graus API aumentam à medida que a densidade diminui (WALTERS, 2020).

### 3.2.2A ANÁLISE SARA

A análise composicional dos óleos brutos, essencial para os setores de exploração e produção, bem como para as áreas de refino e distribuição na indústria de petróleo e gás (KAREVAN, 2021), incorpora métodos específicos. Um exemplo clássico é a análise SARA, um procedimento cromatográfico convencional que categoriza as diversas frações do petróleo bruto em hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, os quais refletem a sigla SARA (FINGAS, 2022; WALTERS, 2020).

A metodologia original e amplamente empregada para esta análise envolve a aplicação da cromatografia de adsorção gravimétrica. A primeira etapa do processo desse método compreende a segregação da fração de asfaltenos mediante a adição de um excesso de solvente alcano, tal como n-pentano, n-hexano ou n-heptano. Dessa forma, a fração solubilizada no solvente alcano após o processo de desasfaltação é designada como “maltenos”. Essa fração atravessa duas colunas (uma contendo argila e outra com sílica-gel) com a finalidade de reter resinas e aromáticos, respectivamente. A fração que não permanece retida por essas colunas consiste nos compostos saturados, cujas adsorção e recuperação podem ser realizadas mediante a aplicação de solventes orgânicos, como tolueno ou benzeno (KAREVAN, 2022). Nesta etapa, é possível identificar compostos parafínicos e naftênicos. O esquema desta análise é ilustrado na Figura 7.

Figura 7 - Separação do petróleo em diferentes classes químicas



Adaptada de:WALTERS (2020).

Adicionalmente, a análise SARA desempenha uma função essencial ao avaliar a compatibilidade para a mistura de óleos brutos, estabilidade asfáltica, tendência à formação de incrustações, propensão à coqueificação e estabilidade dos produtos derivados da manipulação de óleos brutos (KAREVAN, 2022).

### 3.2.3 O TEOR DE ÁGUA

Outra análise crucial na caracterização do petróleo, essencial nos processos de refino, compra e venda, é a análise do teor de água. Isso se deve ao fato de que, durante as transações comerciais, o petróleo é comercializado como um líquido livre de água, e as partes interessadas não desejam arcar com o custo da água no preço do barril de petróleo (GALLANT, 2024).

Existem diferentes abordagens para conduzir este teste, incluindo métodos de centrifugação, destilação e titulação de Karl-Fischer (LIU, 2019). Na centrifugação, que é o método mais antigo e também o mais utilizado, volumes equivalentes de óleo e solvente são colocados em um tubo de centrífuga e sujeitos a centrifugação aquecida, permitindo que toda a água e sedimentos se depositem no fundo do recipiente. Esse procedimento é também conhecido como *Basic Sediment&Water* (Sedimento Básico e Água), ou BS & W, e possui um tempo de análise em torno de 30 minutos (GALLANT, 2024; MOHAJER, 2019).

A destilação, também conhecida como Teste de Dean e Stark, tem sido preferida em relação à centrifugação devido à sua maior precisão (MOHAJER, 2019). Neste método, utiliza-se um solvente com características semelhantes às da água, porém livre de água. A amostra de óleo é então aquecida em condições de refluxo com este solvente, que é imiscível em água, permitindo que ambos sejam destilados juntos. Durante o processo, a água e o solvente são condensados e continuamente separados, onde a água é coletada em um recipiente graduado, enquanto o solvente é direcionado para um balão de destilação. No entanto, sua principal desvantagem é que é um processo analítico restritamente conduzido em laboratório e requer um tempo considerável, podendo levar várias horas para ser concluído (GALLANT, 2024; MOHAJER, 2019).

Jána titulação de Karl-Fischer, faz-se uma titulação coulométrica, que envolve pesar e injetar a amostra de óleo em uma célula de titulação. Após a titulação, o medidor indica a quantidade de água na amostra, permitindo calcular a porcentagem de água por peso ou em partes por milhão (ppm). Esta técnica é preferida para a determinação de baixas concentrações de água no petróleo, destacando-se por seu baixo tempo de análise, menos de 5 minutos, e precisão em relação às demais técnicas disponíveis. Além disso, pode ser utilizada tanto em campo, na sua versão portátil, quanto em laboratório (GALLANT, 2024; MOHAJER, 2019).

### 3.3OS DIFERENTES MÉTODOS PARA A MEDIÇÃO DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS

Após a produção de petróleo, uma quantidade significativa de água é gerada e este requer tratamento, o qual visa minimizar os níveis de TOG na água, preparando-a para reinjeção ou descarte em meio marinho (GOBBI, 2013).

No contexto dos óleos e graxas, não se trata apenas de um composto químico singular, mas de uma representação abrangente de vários tipos de substâncias orgânicas que reagem conforme o método analítico empregado. Diferentes métodos irão mensurar diferentes frações orgânicas. É essencial explorar as complexidades inerentes a cada abordagem metodológica para realizar esta análise aparentemente simples. Assim, surgem questionamentos envolvendo aspectos como amostragem, acondicionamento e preservação da amostra, escolha do solvente de extração e técnica de quantificação (GABARDO, 2007). Dessa forma,

vale ressaltar que este resultado de análise representa uma avaliação global de múltiplas substâncias químicas interligadas, onde os desfechos da mesma refletem tanto a escolha do solvente quanto o método empregado.

Como métodos alternativos ao método gravimétrico podem ser utilizados os espectrométricos (GOMES, 2014), como os de absorção nas regiões do ultravioleta e do infravermelho e os de emissão, como a fluorimetria. Cada método apresenta suas vantagens e desvantagens como limites de detecção, tamanho e custo do equipamento a ser utilizado, quantidade, custo e tipo de solvente requerido, tempo de análise, necessidade de calibração, entre outros. A seguir abordaremos os métodos gravimétrico, espectroscopia de fluorescência, espectrometria na região do infravermelho e na região do ultravioleta-visível.

### 3.3.1A GRAVIMETRIA

O método gravimétrico faz parte da classe de métodos analíticos quantitativos clássicos utilizados na análise química. Este constitui um processo no qual se busca isolar e pesar um elemento ou um composto específico desse elemento na forma mais pura possível. Este método se destaca pela determinação precisa da massa de um composto substancialmente puro, no qual o analito de interesse mantém uma relação química conhecida. Além disso, este se destaca como um dos poucos métodos absolutos que não requerem a calibração por meio de padrões químicos (SKOOG, 2006; JEFFERY, 1989).

Para isolar o analito, sua separação da matriz para fins de análise pode ser conduzida por meio de diferentes métodos, destacando-se os seguintes: métodos de precipitação, métodos de volatilização ou evolução, métodos eletroanalíticos e métodos de extração e cromatografia (JEFFERY, 1989). Este trabalho terá foco nos métodos gravimétricos de extração, uma vez que a técnica de extração líquido-líquido (ELL) é a mais amplamente empregada para a medição do Teor de Óleos e Graxas (TOG) em água de produção, prevalente nos métodos padrões de análise para este procedimento.

A teoria da extração líquido-líquido fundamenta-se no fato de que, ao extrair um analito de uma amostra aquosa para um solvente orgânico imiscível em água e misturar as duas fases, o analito se distribui entre ambas (HII, 2010). Sendo assim, a ELL consiste em um método no qual uma solução, tipicamente aquosa, é misturada

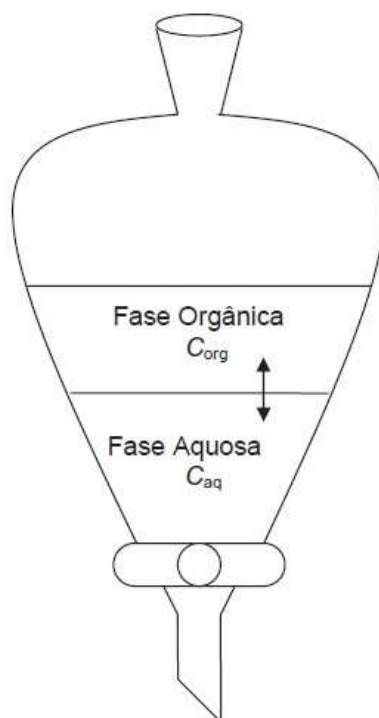
com um segundo solvente, geralmente orgânico, que é essencialmente imiscível na solução original. Esse processo visa facilitar a transferência de um ou mais solutos da solução inicial para o segundo solvente. Geralmente, a separação pode ser alcançada agitando a mistura em um funil de separação por alguns minutos (JEFFERY, 1989). Ao misturar um analito em um funil de separação contendo dois solventes imiscíveis, ocorre uma distribuição do analito entre os dois solventes, como anteriormente citado. Esse fenômeno segue um equilíbrio regido pela lei de distribuição (SKOOG, 2006).

A Lei da Distribuição (ou Partição) de Nernst estabelece que, quando um soluto da espécie, por exemplo, A, se distribui entre a fase aquosa e a fase orgânica, o equilíbrio resultante, Equação 3, pode ser expresso como



onde os índices entre parênteses referem-se às fases aquosa e orgânica, respectivamente. Esse equilíbrio entre as fases é ilustrado na Figura 8, onde  $C_{org}$  e  $C_{aq}$  indicam as concentrações de uma espécie em geral.

Figura 8 - Ilustração de um funil de separação contendo o equilíbrio de uma dada espécie entre as fases orgânica e aquosa



Adaptada de:HII (2010).

De modo geral, a uma dada temperatura, em condições ideais, a razão entre as atividades de uma dada espécie em ambas as fases orgânica e aquosa será igual a uma constante, Equação 4, e independe da quantidade total da mesma.

$$K_d = \frac{C_{org}}{C_{aq}} \quad (\text{Equação 4})$$

Em que  $C_{org}$  e  $C_{aq}$  indicam as concentrações de uma espécie e  $K_d$  indica a constante de distribuição (ou partição) dessa espécie. Em diversos equilíbrios e, sob diversas circunstâncias, pode-se substituir as atividades pelas concentrações molares sem incorrer em erro significativo. Sendo assim, de forma geral, a razão de distribuição de um analito é definida como a razão entre sua concentração total na fase orgânica e na fase aquosa no equilíbrio e, comumente, o valor numérico de  $K_d$  aproxima-se da razão entre a solubilidade da espécie em cada um dos solventes (SKOOG, 2006).

A constante de distribuição desempenha um papel crucial nas análises pois possibilita o cálculo da concentração residual do analito em solução após um

número  $n$  de extrações. A eficácia da extração pode ser avaliada pela fração do analito extraído ( $E$ ), comumente expressa em termos percentuais conforme indicado pela Equação 5.

$$E = \frac{C_{org}V_{org}}{C_{org}V_{org} + C_{aq}V_{aq}} \quad (\text{Equação 5})$$

Em que,  $V_{org}$  e  $V_{aq}$  representam os volumes das fases orgânica e aquosa, respectivamente. Ao dividir o numerador e denominador da Equação 5 por  $C_{org}V_{org}$ , obtém-se a Equação 6.

$$E = \frac{1}{1 + \left( \frac{C_{aq}V_{aq}}{C_{org}V_{org}} \right)} \quad (\text{Equação 6})$$

Incorporando a Equação 4 na Equação 6, obtém-se a Equação 7:

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{1 + \left( \frac{1}{K_d V} \right)} \\ &= \frac{1}{\left( \frac{K_d V + 1}{K_d V} \right)} \\ &= \frac{K_d V}{K_d V + 1} \quad (\text{Equação 7}) \end{aligned}$$

Em que  $V$  representa a proporção de volume entre a fase orgânica e a fase aquosa, ou seja,  $V_{org}/V_{aq}$  (HII, 2010). Em extrações líquido-líquido de uma etapa, é necessário que  $K_d$  seja substancial, ou seja,  $>10$ , para a recuperação quantitativa ( $> 99\%$ ) do analito em uma das fases, como o solvente orgânico. Isso decorre da relação de fases,  $V$ , que precisa ser mantida em uma faixa prática de valores, por exemplo,  $0,1 < V < 10$  (Equação 7). Geralmente, são necessárias duas ou três extrações repetidas com solvente orgânico para alcançar recuperações quantitativas. A Equação 8 é empregada para determinar a quantidade de analito extraído após sucessivas extrações múltiplas (DEAN, 2003).

$$E = 1 - \left( \frac{1}{K_d V + 1} \right)^n \quad (\text{Equação 8})$$

Onde  $n$  representa o número de extrações sucessivas. Por exemplo, se  $K_d$  for igual a 2 para um analito e os volumes das duas fases forem iguais ( $V = 1$ ), então seriam necessárias quatro extrações ( $n = 4$ ) para alcançar uma eficiência de extração superior a 98%. Portanto, não é possível atingir uma eficiência de extração tão elevada ao empregar todo o volume de solvente em uma única extração (HILL, 2010).

Após a extração bem-sucedida do analito, assim como todas as demais preparações da amostra para se obter o analito puro, com a evaporação do solvente, prossegue-se com a gravimetria. Este procedimento fundamenta-se na medição precisa da massa do analito pela utilização de uma balança analítica, Figura 9. A balança analítica é um instrumento de alta sensibilidade e acurácia, que resulta na obtenção de dados de elevada exatidão e precisão (SKOOG, 2006).

As balanças analíticas não realizam uma medição direta da massa, na verdade, mensuram a força (peso) exercida para baixo sobre o prato da balança. A maioria das balanças analíticas é do tipo eletromagnético, empregando um eletroímã para quantificar esse peso. Sendo assim, a balança gera uma corrente elétrica para contrabalançar precisamente o deslocamento do prato. A magnitude dessa corrente, com a devida calibração, fornece a informação sobre a quantidade de massa colocada sobre o prato. Esta possui uma sensibilidade variando entre 0,01 e 0,1 mg, esse intervalo representa a menor variação de massa que pode ser detectada por esse instrumento de medição (HARRIS, 2017).

Figura 9—Ilustração de uma balança analítica eletrônica



Fonte: HARRIS (2017).

Este sistema confere à balança uma sensibilidade extrema ao uso, o que pode implicar em pequenos erros de pesagem, os quais podem ser minimizados. Para garantir a precisão das medições, é essencial instalar a balança sobre uma superfície estável e nivelada, proporcionando uma transmissão de força precisa e reduzindo possíveis interferências causadas por vibrações. Após o ajuste do nível, é necessário recalibrar a balança. Além disso, recomenda-se posicionar o objeto a ser pesado no centro do prato para otimizar a exatidão. Manter as amostras à temperatura ambiente é fundamental para evitar erros associados à convecção do ar. Durante o processo de pesagem, é imprescindível que as portas de vidro das balanças, como ilustrado na Figura 9, estejam fechadas para prevenir a interferência de correntes de ar nas leituras (HARRIS, 2017).

Retomando à problemática da justificativa deste trabalho, fica evidente o motivo pelo qual esse instrumento não seria adequado para aplicação em ambientes *offshore*. A instabilidade da plataforma em alto mar, em contraste com um ambiente terrestre estável, torna impraticável o uso da balança analítica nessas condições.

Conforme mencionado anteriormente na seção de Introdução, a legislação brasileira estipula que o método gravimétrico seja utilizado como método de referência para a determinação quantitativa do Teor de Óleos e Graxas (TOG) em amostras de água produzida. Para isso, são utilizados os métodos padrão, *Standard*

*Methods* (SM), para análise, conforme descritos no livro *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (BAIRD, 2017).

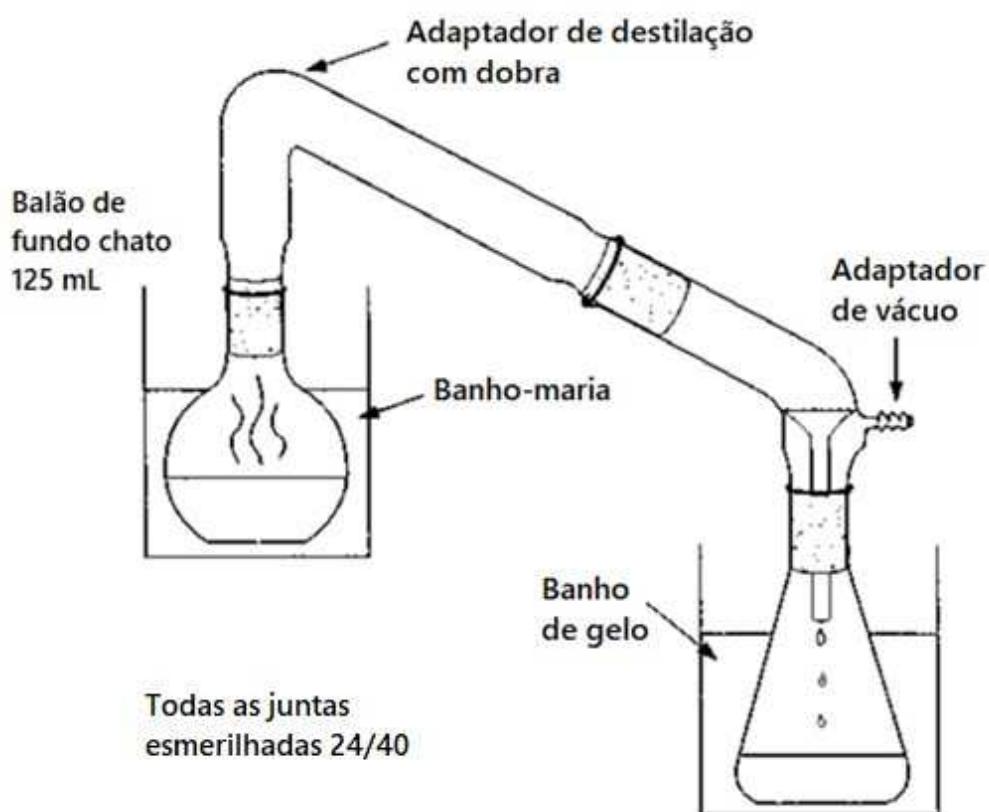
Por um longo período, as empresas operadoras adotaram o método SM 5520F (BAIRD, 2017) como protocolo para a determinação quantitativa do Teor de Óleos e Graxas (TOG). Entretanto, em 2017, o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) contestou este método, conforme descrito no Parecer Técnico nº 43/2017, argumentando que ele tende a subestimar a concentração real de óleos e graxas na água de produção (MEGALE e TALENTO, 2018). Isso se deve à etapa de filtração do método, que utiliza sílica-gel para separar hidrocarbonetos do petróleo dos óleos e graxas totais com base na polaridade, resultando na remoção prévia desses componentes antes da determinação gravimétrica do TOG no efluente, levando a valores inferiores aos reais (BAIRD, 2017).

Em 2018, as empresas petrolíferas firmaram com o IBAMA um acordo que estabelece medidas para ajustar o processo de descarte da água de produção. Esterecomenda o método SM 5520B (BAIRD, 2017) como mais apropriado para as análises (G1, 2018), uma vez que este não utiliza sílica-gel ou qualquer outro reagente/procedimento que possa subestimar a concentração de TOG na amostra, provendo um resultado mais próximo ao real.

A determinação de TOG pelo método gravimétrico SM 5520B envolve eventualmentea preparação da amostra para realização então da quantificação em si. Primeiramente, é necessário pesar o frasco individualmente e então pesar o frasco contendo a amostra, e registrar esses valores para se ter o valor do peso inicial. Ao dar continuidade, com intuito de desfazer a emulsão água-óleo, caso ainda não tenha sido feito, é necessário acidificar a amostra com 1:1 HCl ou 1:1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> até atingir pH 2 ou menor, sendo 5mL suficientes para acidificar 1L de amostra. Em seguida, realizar uma extração líquido-líquido (ELL) aotransferir 1 L de amostrae adicionar 30mL de n-hexano (pureza mínima de 85%, isômeros saturados com 6 átomos de carbono(C6) com pureza mínima de 99%, resíduo inferior a 1 mg/L; destilar se necessário), solvente extrator, a um funil de separação e agitarpor 2 minutos, para transferir os óleos e graxas para a fase orgânica. Deixar em repouso até a separação das fases. Após isto, drenara fase aquosa (com resquícios de fase orgânica) para o frasco original da amostra e transferir a fase orgânica para um

frasco de destilação, contendo pérolas de vidro (previamente tarados), com auxílio de um funil de líquidos equipado com papel de filtro contendo 10g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro previamente rinsados com n-hexano. Caso não seja possível obter uma camada de solvente transparente e uma emulsão de mais de cerca de 5 mL existir, drenar a emulsão e as camadas de solvente para um tubo de centrifuga de vidro e centrifugar por 5 minutos a aproximadamente 2400 rpm. Em seguida, transferir o material centrifugado para um funil de separação adequado e drenar a camada de solvente com o mesmo aparato de filtração anteriormente citado. Em seguida, combinar novamente as fases aquosas e quaisquer emulsões ou sólidos restantes no funil de separação e realizar mais duas extrações, usando 30mL de solvente extrator em cada, mas antes, enxaguar o recipiente da amostra com cada porção de solvente. Ao longo das conseqüentes extrações, combinar as fases orgânicas extraídas no frasco de destilação, e realizar última rinsagem do funil de líquidos e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  com 10 a 20mL do solvente. Posteriormente, destilar o solvente do frasco em banho-maria a  $85^\circ\text{C}$ . Para otimizar a recuperação do solvente, conectar um adaptador de destilação ao balão de destilação, equipado com uma ponta gotejante, e coletar o solvente em um receptor resfriado em banho de gelo, como ilustrado na Figura 10. Quando a condensação visível do solvente parar, trocar o aparato de destilação inclinado por um adaptador de vácuo/ar ligado a uma fonte de vácuo. Durante o minuto final, imediatamente passar ar através do balão com um vácuo aplicado e então retirar o balão do banho e enxugar a superfície externa para remover a umidade. Deixar esfriar em um dessecador até atingir peso constante e anotar este valor, que será o valor final. Finalmente, calcular o volume da amostra pela diferença do peso inicial (assumindo uma densidade da amostra de 1,00). Dessa forma, a diferença de peso em relação ao peso inicial possibilita a determinação da quantidade de óleos e graxas presentes (BAIRD, 2017).

Figura 10—Representação esquemática do aparato de destilação empregado para recuperação de solvente



Adaptada de:BAIRD (2017).

Em relação às desvantagens do método, pode-se ressaltar a perda de compostos voláteis durante a evaporação do solvente, afetando a precisão da análise (GABARDO, 2007), bem como um tempo de execução prolongado. Além disso, o método não apresenta uma boa capacidade de detecção para limites abaixo de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  (ALMEIDA, 2013).

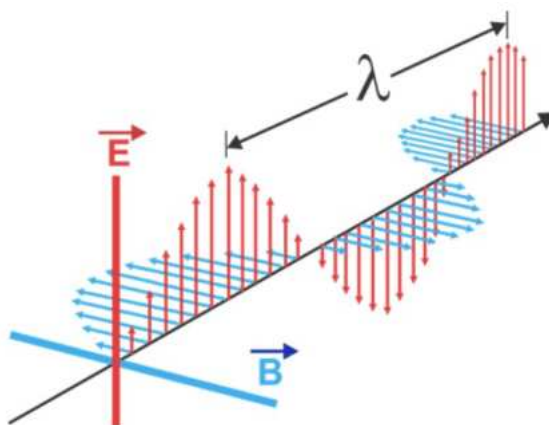
### 3.3.2A ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)

A espectrofotometria é o termo utilizado para descrever qualquer técnica que empregue luz na medição das concentrações de espécies químicas (HARRIS, 2017). Desse modo, a técnica de espectrofotometria na região do UV-Vis envolve a obtenção de dados físico-químicos por meio da absorção de energia radiante por uma amostra quando esta é exposta à radiação na região do ultravioleta-visível (PILLING, 2021).

Devido à sua natureza dual, a luz pode ser descrita convenientemente como onda ou como partícula (HARRIS, 2017; THOMAS e BURGESS, 2023). A onda

eletromagnética, na Figura 11, é caracterizada por oscilações simultâneas tanto no campo elétrico,  $E$ , quanto no campo magnético,  $B$  (LEITE e PRADO, 2012).

Figura 11 - Onda eletromagnética de comprimento de onda  $\lambda$ , plano-polarizada, em que  $E$  representa o campo elétrico e  $B$  representa o campo magnético



Fonte: ASHTON e DUFFIE(2022).

O comprimento de onda ( $\lambda$ ) é a medida da distância entre dois máximos consecutivos de uma onda. A frequência ( $\nu$ ) é o número de oscilações completas que a onda realiza por segundo. A velocidade da luz ( $c$ ) é uma constante física que no vácuo é estabelecida no valor de  $2,998 \times 10^8$  m/s (HARRIS, 2017; LEITE e PRADO, 2012; SKOOG, 2016). Nesse contexto, a relação entre a frequência e o comprimento de onda é expressa pela Equação 9.

$$c = \lambda \cdot \nu \quad (\text{Equação 9})$$

Nos meios materiais, fora do vácuo, a velocidade da luz é expressa como  $c/n$ , onde " $n$ " representa o índice de refração do meio. Na faixa dos comprimentos de onda na região do visível, a maioria das substâncias apresenta índices de refração superiores a 1, o que implica que a luz se desloca com menor velocidade por esses meios em comparação com o vácuo, isso devido à interação entre o campo eletromagnético da radiação e os elétrons do material. Sendo assim, ao atravessar meios com índice de refração distintos, a frequência permanece invariante, porém o comprimento de onda muda (HARRIS, 2017; SKOOG, 2016).

Contudo, a luz vista sob o modelo de ondas falha ao explicar fenômenos de absorção e emissão de energia radiante. Para tal, é necessário entendê-la como partícula, onde a radiação eletromagnética é vista como um fluxo de partículas, ou pacotes de ondas, ou de energia, denominados fótons (SKOOG, 2016). Cada fóton carrega uma quantidade de energia  $E$ , a qual é definida pela Equação 10.

$$E = h \cdot \nu \quad (\text{Equação 10})$$

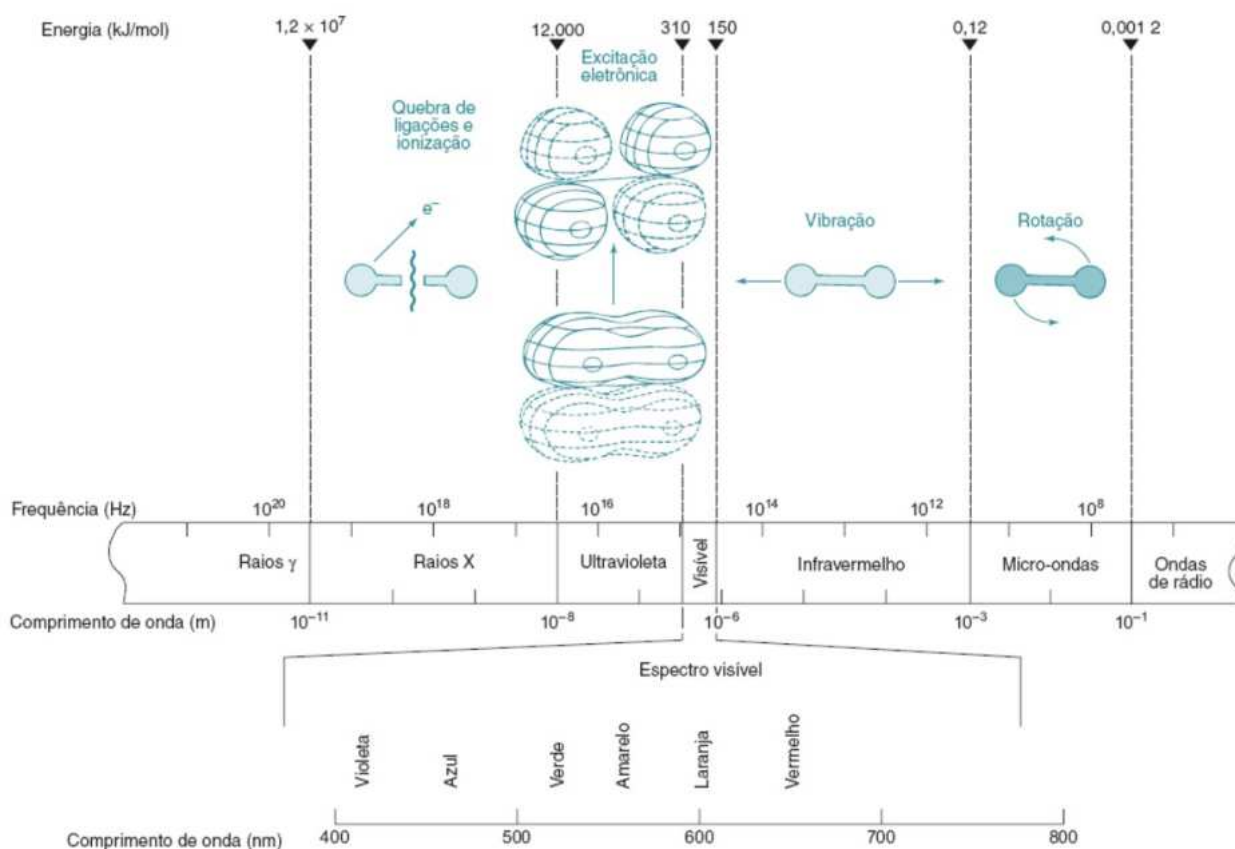
Onde  $h$  representa a constante de Planck. Assim, observa-se que a energia do fóton é diretamente proporcional à frequência da radiação (SKOOG, 2016). Ao incorporar as equações 9 e 10, obtém-se a Equação 11.

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \bar{\nu} \quad (\text{Equação 11})$$

Em que  $\bar{\nu}$  é o número de onda, equivalente ao inverso do comprimento de onda,  $\frac{1}{\lambda}$ . A partir da Equação 11, observa-se que a energia é diretamente proporcional ao número de onda e inversamente proporcional ao comprimento de onda. Portanto, isso implica que radiações mais energéticas serão associadas à menores comprimentos de onda e vice-versa. Por exemplo, ao comparar a luz azul, que possui um comprimento de onda menor, com a luz vermelha, que tem um comprimento de onda maior, a luz azul é mais energética do que a vermelha (HARRIS, 2017).

As duas perspectivas simultâneas da luz como onda e como partícula não se excluem mutuamente, mas se complementam. As diversas extensões de comprimento de onda, frequências (e, conseqüentemente, energias) existentes formam o espectro eletromagnético, Figura 12, onde cada faixa espectral determina um tipo específico de radiação, as quais são diferenciadas exclusivamente por suas frequências ou comprimentos de onda (SKOOG, 2016; DAMASCENO, 2021). A radiação ultravioleta é encontrada na faixa aproximada de 180 a 380 nm e a radiação visível na faixa aproximada de 380 a 780 nm (visível) (SKOOG, 2006).

Figura 12 - O espectro eletromagnético e os processos moleculares característicos que se desenrolam quando a luz é absorvida em diferentes faixas espectrais

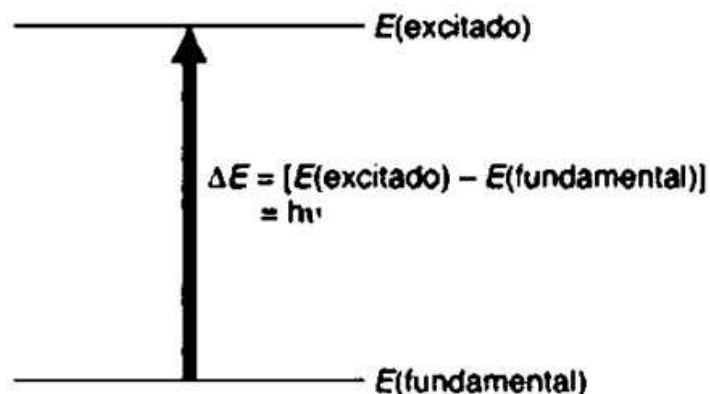


Fonte: HARRIS (2017).

A interação da radiação eletromagnética com a matéria varia conforme a faixa espectral. Dentro desse contexto, as radiações na região do ultravioleta-visível promovem a excitação eletrônica da amostra em análise, induzindo a transferência de elétrons para orbitais de maior energia. Isso ocorre devido à absorção de energia, que eleva átomos ou moléculas de um estado de energia inicial mais baixo, conhecido como estado fundamental, para um estado de energia superior, denominado estado excitado. Esse fenômeno, conhecido como processo de excitação, é ilustrado na Figura 13 (HARRIS, 2017; PAVIA, 2010; SKOOG, 2016).

O processo de excitação é quantizado, o que significa que a radiação incidida deve possuir exatamente o valor da diferença entre os dois estados de energia para que a transição eletrônica possa acontecer (PAVIA, 2010).

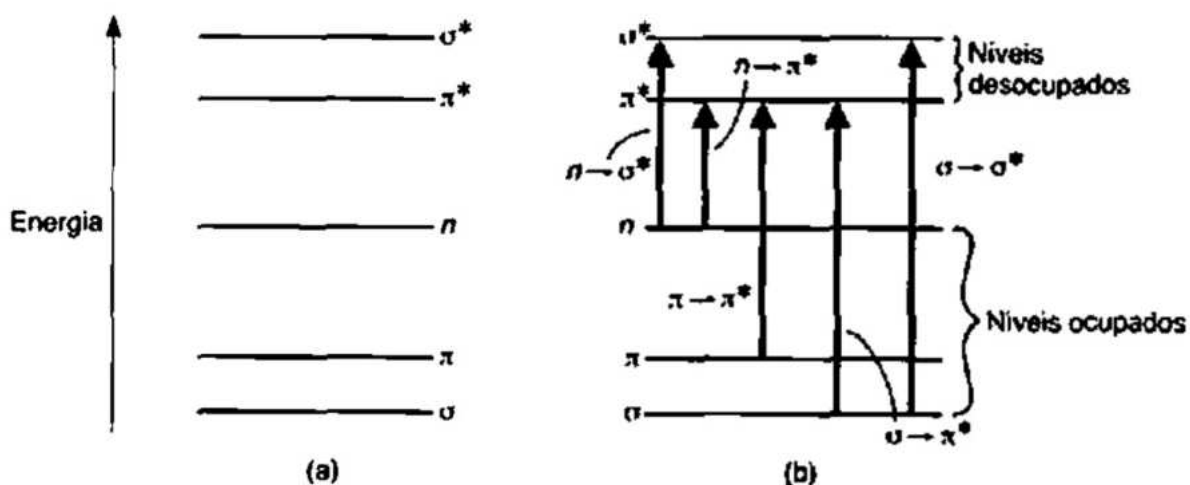
Figura 13 - Processo de excitação do estado fundamental para o estado excitado



Fonte: PAVIA (2010).

Normalmente, a transição mais comum ocorre do orbital ocupado de mais alta energia (HOMO) para o orbital desocupado de menor energia (LUMO). Na maioria das moléculas, os orbitais  $\sigma$ , que estão associados às ligações  $\sigma$ , tendem a ocupar os níveis de energia mais baixos. Os orbitais  $\pi$  são encontrados em níveis de energia ligeiramente superiores aos  $\sigma$ , enquanto os orbitais dos pares isolados, ou orbitais não ligantes ( $n$ ), ocupam energias ainda mais elevadas. Por outro lado, os orbitais desocupados, ou antiligantes ( $\pi^*$  e  $\sigma^*$ ), são os que possuem maior energia. Uma representação visual dessa progressão de níveis de energia eletrônicos e possíveis transições entre estes níveis podem ser observadas na Figura 14 (SKOOG, 2016; PAVIA, 2010).

Figura 14 - Representação dos (a) níveis de energia eletrônicos e (b) possíveis transições energéticas

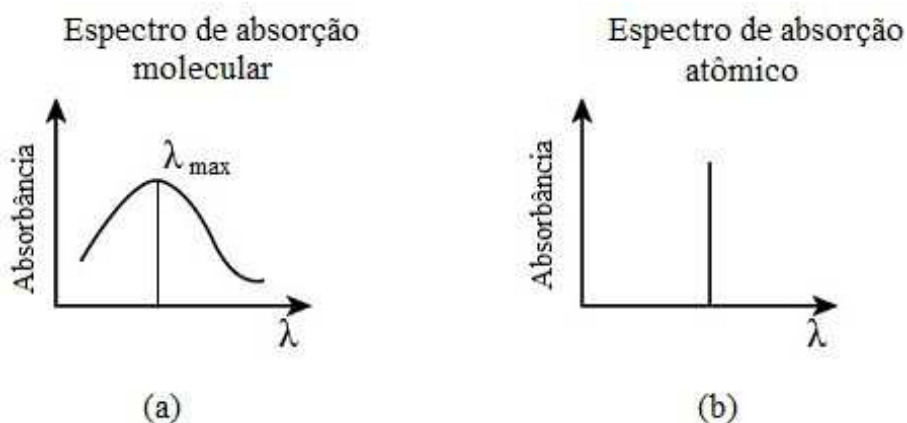


Fonte: PAVIA (2010).

Para compostos orgânicos, objeto de estudo deste trabalho, a maioria das aplicações da espectroscopia de absorção se concentra em transições de elétrons dos níveis  $n$  ou  $\pi$  para o estado excitado  $\pi^*$ , uma vez que as energias necessárias para esses processos estão aproximadamente na faixa de 200 a 700 nm, posicionando as bandas de absorção na região UV-visível. Para isso, ambas as transições  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$  demandam a presença de um grupo funcional insaturado como fonte de orbitais  $\pi$ . Moléculas que possuem tais grupos funcionais e têm capacidade de absorver radiação UV-visível são chamadas de cromóforos (SKOOG, 2016).

Quando uma radiação eletromagnética é incidida sobre uma amostra, duas possibilidades se apresentam: a luz pode atravessar o material ou ser absorvida por ele. Quando ocorre a absorção, uma parte da radiação incidente é absorvida, enquanto a parcela não absorvida resulta em um espectro que pode conter linhas ou bandas, denominado espectro de absorção. Geralmente, o espectro UV-Vis é feito em uma função da absorbância, que será discutida posteriormente, em relação ao comprimento de onda. Um espectro com apenas linhas é característico da absorção atômica, enquanto um espectro contendo bandas e picos é típico da absorção molecular. Os diferentes formatos de cada tipo de espectro são ilustrados na Figura 15 (PAVIA, 2010; LEITE e PRADO, 2012).

Figura 15 - Ilustração que mostra a diferença entre o formato de (a) um espectro de absorção molecular e (b) de um espectro de absorção atômico



Adaptada de: STUDY.COM (2024).

Isso se deve ao fato de que, para um átomo que absorve na região ultravioleta-visível, é comum observar no espectro de absorção linhas finas e bem definidas, indicativas de um processo quantizado entre dois níveis de energia discretos, sem subníveis energéticos. Por outro lado, quando moléculas absorvem radiação UV-Vis, seus espectros de absorção exibem uma banda larga, abrangendo uma ampla faixa de comprimentos de onda. Isso ocorre devido aos diversos modos de excitação vibracional e rotacional que estas possuem em temperatura ambiente e, conseqüentemente, há muitas possíveis transições, com diferenças mínimas de energia entre elas, resultando em uma grande quantidade de níveis muito próximos uns dos outros (PAVIA, 2010).

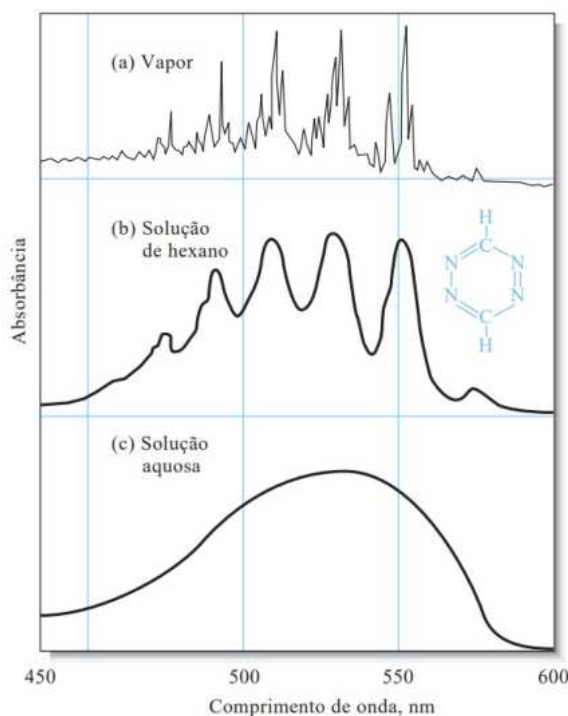
Além disso, o estado físico e as características do solvente utilizado na análise exercem influência sobre o resultado do espectro. Isso fica evidente no caso do composto 1,2,4,5-tetrazina, conforme ilustrado na Figura 16 (SKOOG, 2016).

O espectro de absorção no visível do vapor deste composto, ilustrado na Figura 16.a, reflete inúmeras linhas finas numa estrutura de modo a evidenciar os inúmeros níveis rotacionais e vibracionais associados aos estados eletrônicos dessa molécula aromática. Tal fenômeno se deve à intensificação das interações intermoleculares no estado gasoso, onde as moléculas possuem maior espaço entre si, o que as permite vibrar e rotacionar livremente. Essa liberdade de movimento se traduz nas diversas linhas finas presentes no espectro, sendo um reflexo do vasto número de transições eletrônicas, vibracionais e rotacionais desta molécula (SKOOG, 2016).

No estado condensado ou em solução, as moléculas de tetrazina encontram-se limitadas em sua capacidade de rotação, o que resulta na ausência das linhas de absorção associadas às diferenças nos níveis de energia rotacional. Adicionalmente, quando as moléculas do solvente envolvem as moléculas de tetrazina, ocorre uma alteração não uniforme nas energias dos diversos níveis vibracionais. A influência da polaridade do solvente é notável nesse fenômeno. Em solventes apolares, como o hexano, as transições eletrônicas permanecem visíveis, conforme ilustrado na Figura 16.b, entretanto, a estrutura vibracional e rotacional é suprimida, pois não ocorrem ligações de hidrogênio entre o analito e o solvente, resultando num espectro mais próximo ao espectro que seria obtido no estado gasoso. Por outro

lado, em solventes polares, como a água, as intensas interações intermoleculares resultam na fusão dos picos eletrônicos, originando uma única e suave banda de absorção, resultando no desaparecimento da estrutura fina, conforme exemplificado na Figura 16.c (SKOOG, 2016; PAVIA, 2010).

Figura 16 - Espectro de absorção UV para o 1,2,4,5-tetrazina e seus espectros em diferentes meios: (a) vapor, (b) em solução de hexano e (c) em solução aquosa



Fonte: SKOOG (2006).

O espectrofotômetro, equipamento que mede a absorbância da luz, não é capaz de distinguir cada um dos diferentes níveis energéticos de forma individual. Em vez disso, ele desenha um "envelope" abrangendo todo o padrão. Por meio dessas transições combinadas, é possível compreender por que o espectro ultravioleta de uma molécula geralmente exibe uma banda larga de absorção, concentrada próximo ao comprimento de onda da transição principal, o  $\lambda_{\max}$  (PAVIA, 2010) como ilustrado na Figura 15.a.

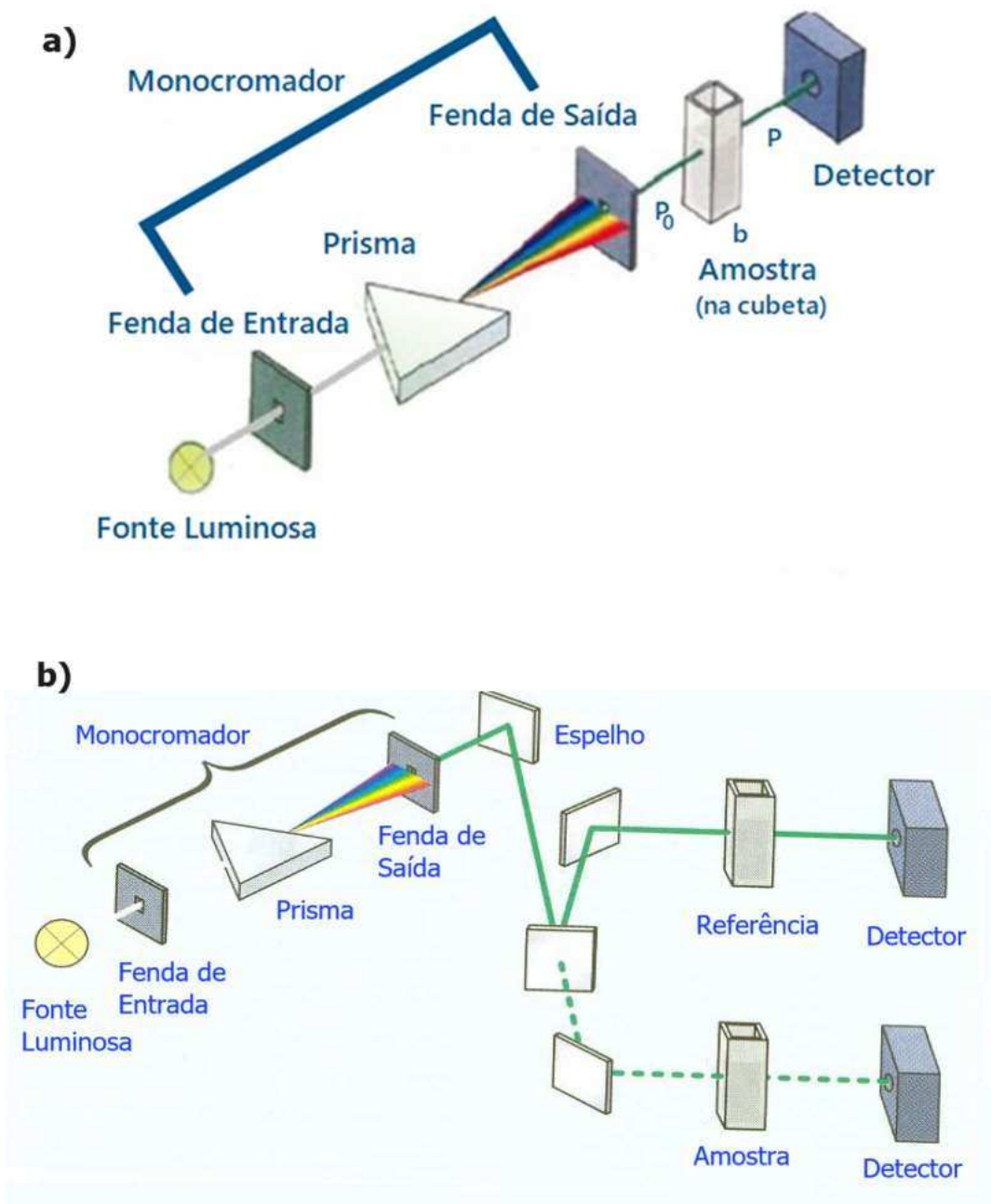
Os elétrons envolvidos nessas transições são os presentes nas ligações químicas da molécula. Devido a isso, os comprimentos de onda das bandas de absorção podem ser associados aos tipos de ligações presentes nas espécies analisadas. Portanto, essa correlação é crucial para a identificação de grupos funcionais em uma molécula, tornando-se ainda mais relevante quando aplicada à

técnica de espectroscopia de absorção UV-Vis para a determinação quantitativa de compostos que contenham grupos absorventes nesta faixa espectral (SKOOG, 2016).

Para um melhor resultado de análise, é recomendável selecionar um comprimento de onda próximo ao máximo de absorção da amostra, o  $\lambda_{\max}$ . Para tal, realiza-se uma varredura espectral, que é a medição da absorbância da amostra em uma ampla gama de comprimentos de onda. Vários espectrofotômetros modernos de varredura geram os espectros de absorbância de forma direta (SKOOG, 2006).

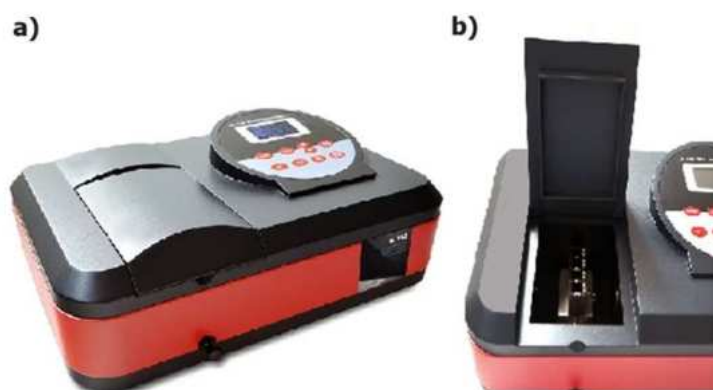
No decorrer do processo de absorção de luz por uma amostra, observa-se uma redução na energia radiante presente no feixe luminoso incidente. Denominada como  $P$ , essa energia radiante representa a quantidade de energia por segundo por unidade de área do feixe luminoso. As representações esquemáticas simplificadas mostradas na Figura 17 demonstram o funcionamento de uma medição por espectrofotometria, conduzida por um espectrofotômetro, Figura 18. A luz emitida por uma fonte com espectro contínuo é direcionada para um monocromador, seja ele um prisma, uma rede de difração ou um filtro, com o intuito de selecionar exclusivamente um comprimento de onda para a análise. Desta forma, a energia radiante monocromática de valor  $P_0$  atravessa uma amostra de espessura 'b', e a porção não absorvida é representada por  $P$ , que é medida pelo detector. Neste experimento, como mencionado, parte da luz pode ou não ser absorvida pela amostra, resultando em  $P \leq P_0$  (HARRIS, 2017; LIN, 1992).

Figura 17–Representação esquemática dos principais componentes utilizados em um espectrofotômetro de feixe simples (a) e de feixe duplo (b)



Adaptada de: a) SPLABOR (2024); b) ROCHA (2020).

Figura 18- Espectrofotômetro digital da marca Prolab na faixa de 190 a 1100nm na região do UV-Vis, (a) fechado e(b) aberto



Adaptada de:PROLAB [s.d].

Geralmente, a fonte de luz consiste em uma lâmpada de deutério, a qual emite radiação eletromagnética na região ultravioleta do espectro e uma segunda fonte de luz, a lâmpada de tungstênio, para comprimentos de onda na região visível do espectro (PAVIA, 2010; SKOOG, 2016).

Para de fato se compreender a técnica de espectrofotometria, é essencial explorar a teoria subjacente, familiarizando-se com conceitos e parâmetros fundamentais. Entre esses, destaca-sea transmitância, representada por  $T$  na Equação 12, que é a relação entre a quantidade de luz que atravessa a amostra e a quantidade inicialmente incidente. Em outras palavras, é a fração da luz original que consegue atravessar a amostra(PAVIA, 2010; SKOOG, 2016).

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (\text{Equação 12})$$

Conseqüentemente, o valor de  $T$  situa-se no intervalo entre 0 e 1. Outro parâmetro empregado em espectrofotometria é a absorbância, representada por  $A$ , à qual é definida como o logaritmo negativo na base 10 da transmitância, conforme ilustrado na Equação 13 (SANTOS, 2023).

$$A = \log\left(\frac{P_0}{P}\right) = -\log T \quad (\text{Equação 13})$$

Como mencionado, a análise por espectrofotometria na região do UV-Vis é conduzida por meio de um espectrofotômetro, equipamento que mede a absorvância da luz. Sendo assim, a absorvância mede a quantidade de luz absorvida pela amostra, enquanto a transmitância indica a quantidade de luz que passou através dela. Desse modo, em um meio completamente absorvente, a transmitância é zero e a absorvância é máxima. Por outro lado, em um meio completamente transparente, a transmitância atinge seu valor máximo ( $T = 1$ ), enquanto a absorvância é nula. Isso ocorre, pois, a energia radiante que atravessa a amostra é idêntica à energia inicialmente incidente ( $P = P_0$ ) (MARTINHO, 1994; HARRIS, 2017).

A relação matemática fundamental da espectrofotometria é conhecida como Lei de Lambert-Beer, Equação 14, que expressa a essência da técnica quando aplicada à química analítica (HARRIS, 2017).

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (\text{Equação 14})$$

Esta estabelece uma relação direta entre a absorvância ( $A$ ), a concentração da substância absorvente ( $c$ ) em  $\text{mol.L}^{-1}$  e o caminho óptico ( $b$ ) percorrido pela luz na amostra em  $\text{cm}$ . A medida em absorvância é essencial, pois, ao contrário da transmitância, sua base logarítmica garante uma variação linear com os demais parâmetros da equação (MARTINHO, 1994). A absorvidade molar ( $\varepsilon$ ) é uma propriedade inerente à molécula que sofre uma transição eletrônica, independente dos parâmetros variáveis envolvidos na preparação da solução. Sendo assim, ela atua como uma constante de proporcionalidade, expressa na unidade  $\text{mol.L}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , indicando a quantidade de luz que foi absorvida em um comprimento de onda específico. Quanto maior a absorvidade molar, maior a absorvância (PAVIA, 2010; HARRIS, 2017; SANTOS 2023).

Assim como absorvância ( $A$ ), a absorvidade molar ( $\varepsilon$ ) também é dependente do comprimento de onda. Nesse contexto, ao conduzir a análise no valor de  $\lambda_{\text{max}}$ , citado anteriormente, a análise se torna mais sensível, pois ambos os parâmetros respondem no valor máximo de absorção da espécie analisada, de modo que pequenas variações no comprimento de onda não afetarão consideravelmente a

absorbância medida, reduzindo assim os desvios da lei de Lambert-Beer, garantindo a precisão e a confiabilidade das análises (HARRIS, 2017; SKOOG, 2006).

Tal relação matemática pode sofrer influência de vários fatores, como as características do espectrofotômetro, fotodegradação das moléculas, presença de dispersões ou interferências absorventes na amostra, presença de compostos fluorescentes na amostra, interações entre o analito e o solvente, e o pH (SOMMER, 1989; TISSUE, 2012). Além disso, a Lei de Lambert-Beer é válida especialmente quando se utiliza radiação monocromática em soluções suficientemente diluídas, tipicamente com concentrações abaixo de aproximadamente  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  (SANTOS, 2023; HARRIS, 2017).

Na parte experimental, além da preparação da amostra com a devida concentração para análise, a cubeta, Figura 19, que desempenha o papel de comportar a amostra e o solvente no espectrofotômetro, requer a fabricação em um material que permita a passagem da radiação de interesse, ou seja, que não absorva na região ultravioleta-visível. Normalmente, o quartzo ou a sílica fundida são os materiais preferenciais para tal finalidade em trabalhos na região ultravioleta, além de ambos serem transparentes na região visível (SKOOG, 2016). As cubetas de vidro são adequadas apenas para a espectroscopia na região visível, sendo não recomendadas para a faixa ultravioleta, uma vez que absorvem radiação nesta região. A grande maioria dos espectrofotômetros comportam cubetas de caminho óptico padrão de 1,000 cm, comercializadas em pares, sendo uma destinada à solução amostra e outra ao solvente, utilizado como referência (HARRIS, 2017).

Figura 19 - Cubeta de quartzo utilizada para análise em espectrofotometria



Fonte: MANGONI (2008).

Existem disponíveis no mercado mais de um tipo de espectrofotômetro, incluindo o de feixe simples, Figura 17.a, e o de feixe duplo, Figura 17.b. Durante a análise num espectrofotômetro de feixe simples, o valor de  $P_0$  é na verdade obtido através da medição da intensidade da energia luminosa que atravessa uma cubeta de referência contendo o solvente puro ou um reagente em branco. Em seguida, esta é retirada do aparelho e substituída por outra cubeta idêntica contendo a amostra, e a energia luminosa que atinge o detector após passar pela amostra é então designada como  $P$ . A partir desses dados, torna-se possível determinar os valores de  $T$  ou de  $A$ , os quais, em conjunto com o valor padrão do caminho óptico, permitem calcular a concentração da amostra. A cubeta de referência desempenha um papel fundamental pois compensa os efeitos decorrentes da reflexão, dispersão e absorção provenientes da própria cubeta e do solvente. Ao conter apenas o solvente puro, ela serve como um branco na medição da transmitância (HARRIS, 2017).

Para o espectrofotômetro de feixe duplo, tanto a amostra quanto a referência são analisadas em um único procedimento, graças ao desvio alternado do feixe de luz. Este é dividido em dois feixes que atravessam simultaneamente as cubetas de referência e amostra antes de atingir os dois detectores correspondentes. Normalmente, esses equipamentos têm um custo mais elevado em comparação com seus equivalentes de feixe simples (SKOOG, 2016).

O protocolo de referência para a obtenção de informações detalhadas sobre a análise quantitativa pela espectrofotometria UV-Visível é o ASTM E169-16 (2022). Este documento abrange uma gama de orientações, desde a preparação das amostras até a análise de dados, oferecendo aos usuários uma base sólida para garantir a confiabilidade das medidas espectrofotométricas. É crucial ressaltar, no entanto, que as práticas estabelecidas neste padrão não visam substituir uma compreensão aprofundada de métodos analíticos específicos, cabendo ao analista familiarizar-se com os detalhes essenciais de cada método individual e garantir a operação adequada dos instrumentos utilizados (ASTM INTERNATIONAL, 2022). É relevante observar que este método padrão não aborda explicitamente a aplicação da técnica na quantificação de TOG por UV-Vis.

Quanto às vantagens da técnica, se destaca por sua simplicidade e baixo custo, já que não demanda equipamentos complexos e é relativamente simples de dominar. Além de ser uma técnica não-destrutiva, ou seja, não danifica a amostra analisada, ela também possibilita medições rápidas e precisas em uma ampla variedade de concentrações. Além de a absorção de luz no UV-Vis ser uma característica recorrente em diversas moléculas, abrangendo um amplo número de moléculas orgânicas. Isso a torna altamente vantajosa para aplicações laboratoriais e industriais (MRC, [s.d.]; TOM, 2023; PASSOS e SARAIVA, 2019).

Entre as limitações a serem destacadas, encontra-se a incapacidade de analisar compostos que não interagem com a luz nas regiões ultravioleta e visível do espectro, isso inclui certos compostos inorgânicos e orgânicos que não possuem um alto nível de conjugação de elétrons. Adicionalmente, no âmbito da determinação de concentrações desconhecidas por intermédio dessa técnica, é frequentemente necessária a análise de concentrações já conhecidas, visando a construção de uma curva de calibração, a qual serve como ponto de referência (MEASURLABS, 2023).

### 3.3.3A ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (IV)

A radiação infravermelha (IV) caracteriza-se como a porção do espectro eletromagnético situada entre as regiões visível e de micro-ondas. Mais precisamente, é compreendida na faixa de comprimento de onda entre 4.000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ . Há também um interesse de estudo nas regiões de IV próximo (14.290-4.000 $\text{cm}^{-1}$ ) e IV distante (700-200 $\text{cm}^{-1}$ ), assim ampliando eventualmente o escopo de investigações pela técnica (SILVERSTEIN, 2005).

A espectroscopia infravermelha é uma técnica empregada para mensurar a absorção da radiação infravermelha por meio das ligações químicas covalentes presentes em uma molécula. Grupos funcionais, fragmentos químicos estruturais das moléculas, tendem a absorver a radiação IV em faixas de frequência consistentes, independentemente da estrutura molecular circundante ao grupo funcional. Essa coerência entre a estrutura molecular e as frequências de absorção na radiação IV possibilita a identificação de estruturas moleculares desconhecidas e a análise de alterações estruturais ou químicas na molécula (NG e SIMMONS, 1999).

De maneira mais detalhada, a radiação infravermelha com frequência inferior a 100  $\text{cm}^{-1}$  é absorvida pela molécula, resultando na conversão dessa energia em rotação molecular, produzindo um espectro caracterizado por linhas discretas. Em frequências mais elevadas, especificamente entre 10.000 e 100  $\text{cm}^{-1}$ , a radiação IV é absorvida e transformada em energia vibracional pela molécula. Nesse caso, o espectro resultante consiste em bandas, em contraste a linhas, devido à relação complexa entre mudanças vibracionais e rotacionais, uma vez que uma única mudança vibracional corresponde a múltiplas mudanças rotacionais. Dessa forma, as bandas vibracionais-rotacionais, notadamente aquelas situadas entre 4.000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , assumem uma relevância particular (SILVERSTEIN, 2005).

Durante o processo de absorção, as frequências da radiação IV correspondentes às frequências vibracionais naturais da molécula em questão são absorvidas e então essa energia é utilizada para aumentar a amplitude da vibração das ligações na molécula. Contudo, nem todas as ligações de uma molécula têm a capacidade de absorver radiação infravermelha, mesmo quando a frequência da radiação coincide exatamente com a frequência de vibração natural da ligação. A

razão é que, para uma ligação absorver radiação infravermelha, sua vibração deve resultar em uma mudança no momento de dipolo da mesma (PAVIA, 2010).

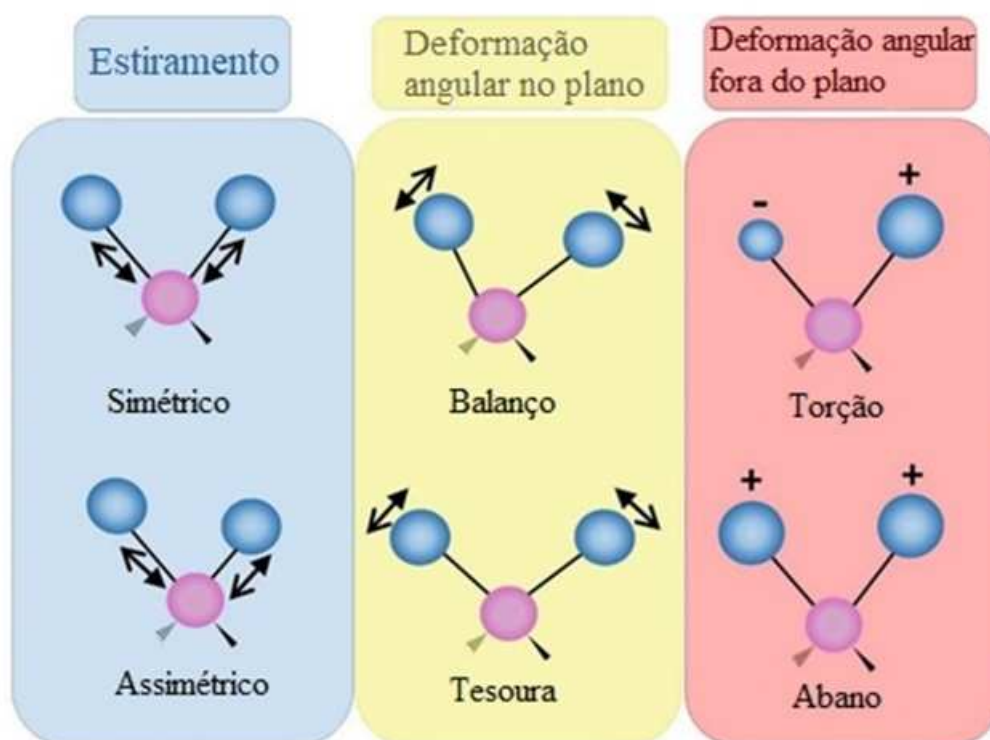
Em ligações simétricas, como nas moléculas homonucleares, onde há dois átomos idênticos, ambos possuem a mesma magnitude em eletronegatividade. Nesse caso, ambos os átomos atraem o par de elétrons da ligação de maneira igual, resultando na ausência de um momento de dipolo na molécula. Assim, uma ligação simétrica que apresenta grupos idênticos ou quase idênticos em ambas as extremidades não apresentará absorção de radiação infravermelha (PAVIA, 2010). Por outro lado, em ligações heteronucleares, um dos átomos é mais eletronegativo que o outro. Conseqüentemente, os elétrons na ligação são deslocados em direção ao átomo mais eletronegativo, gerando um momento de dipolo ao longo da ligação (CLAYDEN, 2012).

Ao ser absorvida pela ligação da molécula, a radiação IV induz vibração da molécula na mesma frequência da radiação incidente. Isso resulta na geração de modos de vibração na molécula, em que a frequência ou comprimento de onda de absorção é dependente das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações assim como da geometria dos átomos (SILVERSTEIN, 2005), ou seja, se a molécula é linear ou não-linear.

Para moléculas ativas no espectro infravermelho, ou seja, as que absorvem esta radiação, há dois modos vibracionais: os de estiramento e os de deformação angular (PAVIA, 2010), ilustrados na Figura 20 para uma molécula não-linear e na Figura 21 para o  $\text{CO}_2$ , molécula linear. O sinal positivo indica movimento em direção ao leitor a partir do plano da página, enquanto o sinal negativo indica movimento na direção oposta.

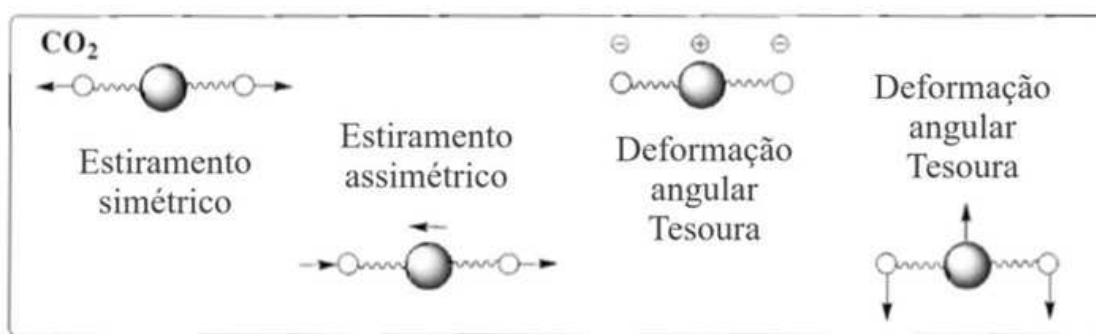
A vibração de estiramento é caracterizada por um movimento ritmado ao longo do eixo da ligação, de natureza simétrica ou assimétrica, resultando no aumento e diminuição da distância interatômica. Por outro lado, a vibração de deformação angular envolve alterações no ângulo de ligação entre ligações compartilhando um átomo comum ou o deslocamento de um grupo de átomos em relação ao restante da molécula, sem que ocorra movimento entre os átomos dentro desse grupo (SILVERSTEIN, 2005).

Figura 20 - Tipos de vibrações moleculares para uma molécula não-linear



Adaptada de: JAFARI (2017);

Figura 21 - Tipos de vibrações moleculares para uma molécula linear



Adaptada de: SILVERSTEIN (2005).

As vibrações de deformação angular costumam ser observadas em frequências mais baixas no espectro infravermelho em comparação com as vibrações de estiramento. Isso se deve ao fato de que as deformações angulares requerem menos energia para ocorrerem (PAVIA, 2010), devido ao valor menor para a constante de força de flexão  $K$ , por exemplo em uma ligação C-H, ilustrado na Figura 22.

Figura 22 - Diferença entre as constantes de força de flexão para os modos de estiramento, à esquerda, e de dobramento, à direita



Fonte: PAVIA(2010).

Em relação às vibrações de estiramento, dois fatores influenciam a frequência dessas vibrações. O primeiro fator é a massa dos átomos, os mais pesados têm vibrações mais lentas do que os mais leves. Portanto, ao se observar as ligações entre carbono e diversos átomos de massas crescentes, é possível notar que as ligações com átomos mais leves resultam em absorções de alta frequência no espectro infravermelho. Sendo assim, é necessária mais energia para excitar essas ligações a vibrações de frequência mais elevada (PAVIA, 2010; CLAYDEN 2012).

O segundo fator que afeta a frequência da vibração da ligação é a força da ligação interatômica. Pode-se fazer uma analogia com uma mola mais rígida, que vibra mais rapidamente do que uma mola mais solta. Neste contexto, essa analogia se aplica a ligações mais fortes, como ligações duplas e triplas. Observa-se isso ao se comparar as absorções no infravermelho de ligações de carbono simples, duplas e triplas. Nesse caso, a massa dos átomos é constante, mas a força da ligação varia em cada molécula. Quanto mais forte a ligação, maior a frequência de vibração da ligação, o que implica que é necessária mais energia para excitá-la a vibrações de frequência mais elevada, como mostrado na Figura23.(PAVIA, 2010 CLAYDEN 2012).

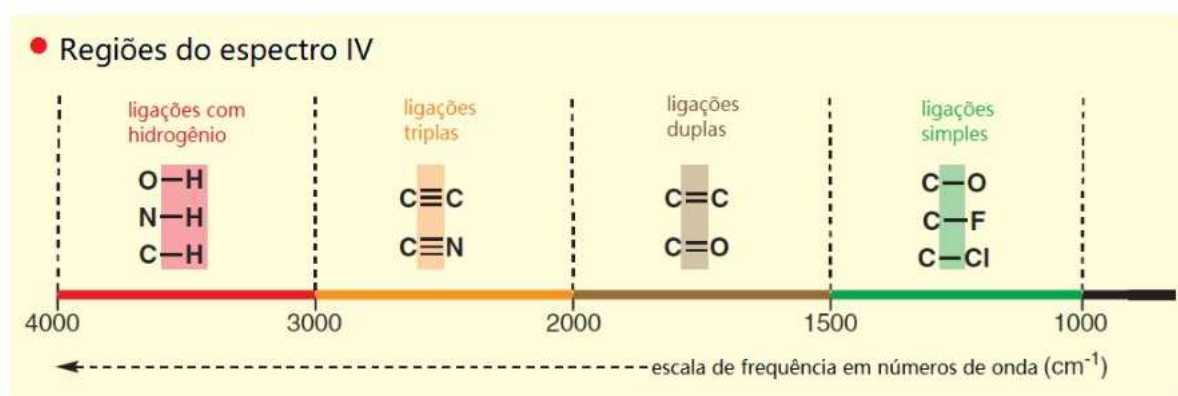
Figura 23 - Influência da força da ligação interatômica e a massa dos átomos na frequência de vibração

Valores afetados principalmente pela massa dos átomos (átomo mais leve, frequência mais alta)				
C—H	C—D	C—O	C—Cl	
3000 cm <sup>-1</sup>	2200 cm <sup>-1</sup>	1100 cm <sup>-1</sup>	700 cm <sup>-1</sup>	
Valores afetados principalmente pela força da ligação (ligação mais forte, frequência mais alta)				
C≡O	C=O	C—O		
2143 cm <sup>-1</sup>	1715 cm <sup>-1</sup>	1100 cm <sup>-1</sup>		

Adaptada de:CLAYDEN (2012).

Portanto, a massa atômica e a força de ligação desempenham papéis significativos na determinação da frequência de absorção no infravermelho. Por esse motivo, o espectro de infravermelho pode ser subdividido em algumas seções, ilustradas na Figura 24.

Figura 24 - Regiões do espectro infravermelho e os tipos de ligações característicos de cada faixa da escala de frequência



Adaptada de:CLAYDEN (2012).

Sobre os fatores que influenciam o formato das bandas de absorção, diferentes ligações podem absorver quantidades distintas de radiação infravermelha, resultando em bandas de absorção com diferentes intensidades. Uma intensidade

elevada indica que a ligação absorveu uma porcentagem maior de infravermelho, enquanto uma intensidade baixa indica que a ligação absorveu uma porcentagem menor. Isso é conhecido como a força da absorção, não a ser confundida com a força da ligação (CLAYDEN, 2012).

Na literatura, as bandas de absorção podem ser descritas como fortes (s), médias (m) ou fracas (w). O fator que afeta a força da absorção é a extensão com que o dipolo muda. Por exemplo, a ligação C=C é menos polar do que tanto a C=O quanto a N=O, sendo sua absorção menos intensa no infravermelho. Assim, uma mudança maior no dipolo resulta em uma absorção mais forte, enquanto uma mudança menor no dipolo resulta em uma absorção mais fraca, enquanto nenhuma mudança de dipolo leva a nenhuma absorção, como mencionado anteriormente (PAVIA, 2010; CLAYDEN 2012).

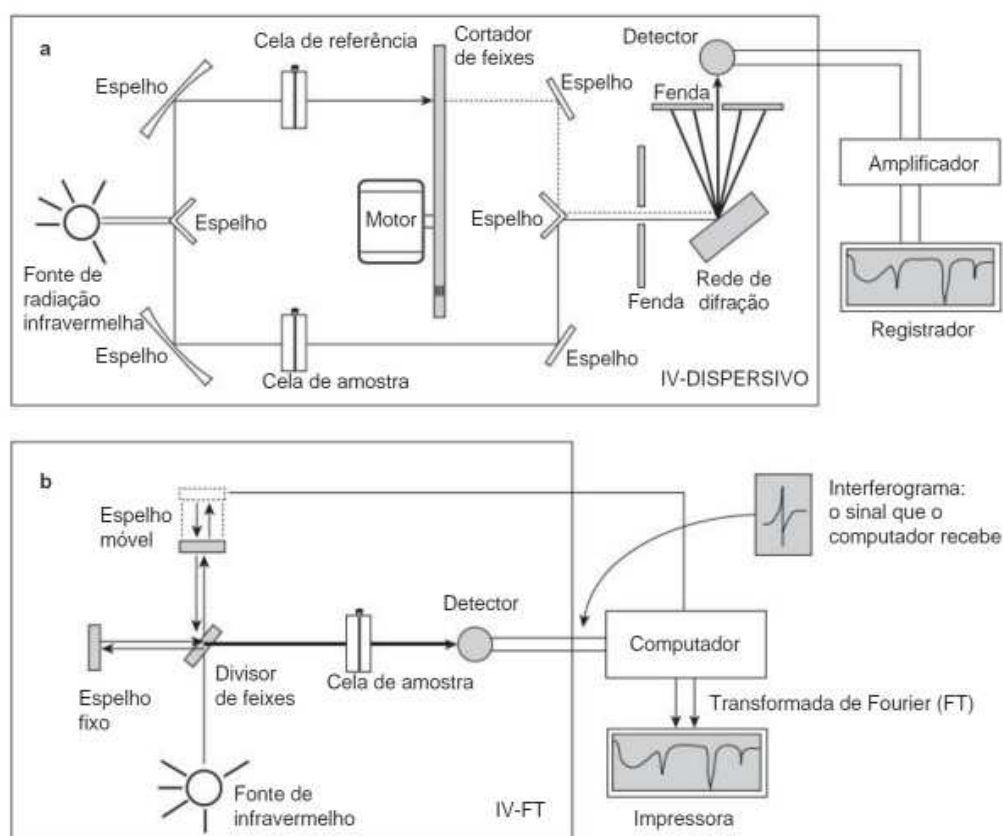
Em termos de instrumentação para a análise do espectro de absorção de compostos, é empregado o espectrômetro de infravermelho. Destaca-se a utilização de dois tipos predominantes de espectrômetros: o dispersivo e o de Transformada de Fourier (FT). Embora ambos forneçam espectros quase idênticos, os espectrômetros FT são notavelmente mais rápidos na geração do espectro em comparação com os dispersivos e também são os mais utilizados atualmente (PAVIA, 2010), ilustrado na Figura 25.

No espectrômetro IV dispersivo, um feixe de radiação infravermelha é emitido a partir de um resistor aquecido, dividindo-o em dois feixes paralelos de igual intensidade, ilustrado na Figura 25.a. Um feixe é direcionado à amostra, enquanto o outro serve como referência. Ambos os feixes passam pelo monocromador, que os dispersa em espectros contínuos de frequências de luz infravermelha. O monocromador, utilizando um cortador de feixes giratório, direciona os dois feixes de maneira alternada para uma rede de difração (ou prisma, em instrumentos mais antigos). A rede de difração, em movimento lento, ajusta a frequência ou comprimento de onda da radiação no detector, que analisa a proporção entre as intensidades dos feixes de referência e amostra, identificando as frequências absorvidas pela amostra. Após a amplificação do sinal do detector, o registrador desenha o espectro resultante em papel (PAVIA, 2010).

Já os espectrômetros IV-FT (FT-IR) operam de modo diferente. A radiação infravermelha é separada em dois feixes, ilustrado na Figura 25.b. Enquanto um

desses feixes mantém um comprimento constante em função da utilização de um espelho fixo, o outro apresenta variações de comprimento devido à presença de um espelho móvel. A variação nas distâncias entre os comprimentos de caminho gera um interferograma com interferências construtivas e destrutivas, resultando em variações de intensidade. Uma operação matemática conhecida como transformada de Fourier (FT) pode separar as frequências das absorções individuais contidas no interferograma, simplificando a representação do espectro e produzindo-o virtualmente idêntico ao obtido com um espectrômetro dispersivo (SILVERSTEIN, 2005; PAVIA, 2010).

Figura 25 - Ilustrações esquemáticas de (a) espectrofotômetros infravermelhos dispersivos e (b) com transformada de Fourier



Fonte: PAVIA (2010).

Durante a varredura do espectro, que abrange todo o comprimento de onda, a quantidade de energia infravermelha que atravessa a amostra é registrada em relação ao comprimento de onda da radiação. Notavelmente, para facilitar análises,

os espectros infravermelhos frequentemente empregam o conceito de 'número de onda' ( $\bar{\nu}$ ), expresso em centímetro recíproco ( $\text{cm}^{-1}$ ), ao invés do comprimento de onda, representando o número de ondas em um centímetro (CLAYDEN, 2012). Essa unidade está diretamente relacionada à energia de vibração (SILVERSTEIN, 2005).

Já as intensidades das bandas podem ser apresentadas tanto em Transmitância (T) quanto em Absorbância (A) (SILVERSTEIN, 2005), cujas definições foram discutidas anteriormente na seção dedicada à espectroscopia ultravioleta-visível. Sendo assim, a análise resulta em um espectro infravermelho que relaciona transmitância, ou absorbância, com o número de onda.

Esse espectro pode ser gerado para uma diversidade de compostos gases, líquidos e sólidos, onde cada um requer um preparo de amostra, a qual deve ser posicionada em uma célula específica. Essa célula, por sua vez, deve ser feita de substâncias iônicas, não pode ser confeccionada em vidro ou plástico, uma vez que ambos os materiais absorvem intensamente a radiação infravermelha. Como alternativa, opta-se pelo uso de cloreto de sódio (NaCl) ou brometo de potássio (KBr), materiais que se comportam de forma menos sensível aos raios infravermelhos (PAVIA, 2010).

Para compostos líquidos algumas gotas são colocadas entre duas placas polidas de cloreto de sódio e subsequentemente introduzidas no espectrômetro. No caso de compostos sólidos, a aquisição dos espectros ocorre de forma análoga, empregando-se uma solução em um solvente, sendo o tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) o mais comumente utilizado. Pode-se utilizar também uma suspensão em óleo *Nujol*, conhecido como "*Nujolmull*", onde o composto é triturado junto com o óleo. Outra alternativa envolve a mistura do sólido com cloreto de sódio ou brometo de potássio puros, seguida por compressão em alta pressão para formar uma pastilha. Para os compostos gasosos, a obtenção dos espectros de gases requer o uso de células pressurizadas específicas (SILVERSTEIN, 2005; PAVIA, 2010).

Para a realização da técnica de infravermelho aplicada à TOG, existem alguns métodos padrão conhecidos como, o ASTM D8193 (ASTM INTERNATIONAL, 2018), o ASTM D3921 (ASTM INTERNATIONAL, 2011) e o SM 5520C (BAIRD, 2017), método de partição-infravermelho. A seguir, será explicado em detalhes o método SM 5520C, oriundo do mesmo livro que o método de referência gravimétrico (SM 5520B) exigido pela CONAMA 393/07.

Para executar o método SM 5520C, inicialmente, a manipulação de amostras e o tratamento de emulsões de amostras seguem a mesma abordagem descrita no método SM 5520B, detalhado anteriormente na seção de gravimetria. Após a preparação inicial, proceder com a transferência cuidadosa de 1L de amostra para um funil de separação. Lavar o frasco da amostra com 30 mL de triclorotrifluoroetano e adicionar as lavagens do solvente ao funil e, em seguida, agitar o funil vigorosamente por 2 minutos e deixar as camadas separarem. Então, drenar a fase aquosa (com algum resquício da fase orgânica), através de um funil contendo um papel de filtro e 10 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ambos previamente rinsados com solvente, para um balão volumétrico limpo de 100 mL. Caso não seja obtida uma camada clara de solvente e houver uma emulsão de mais de cerca de 5 mL, proceda com uma etapa de centrifugação, previamente explicada na seção de gravimetria. Repetir o processo de extração mais duas vezes com 30 mL de solvente a cada vez, garantindo o enxágue do recipiente da amostra com cada porção de solvente antes de cada extração e, caso necessário, repetir o passo de centrifugação se a emulsão persistir nas etapas subsequentes de extração. Então, deve-se combinar os extratos no balão volumétrico e incluir uma última lavagem do filtro e do  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  com um acréscimo de 10 a 20 mL de solvente. Ajustar o volume final para 100 mL com solvente (BAIRD, 2017).

A seguir, preparar uma solução estoque de óleo conhecido transferindo rapidamente cerca de 1 mL (equivalente a 0,5 a 1,0 g) do óleo ou graxa para um balão volumétrico tarado de 100 mL. Tampar o frasco e pesar até o miligrama mais próximo. Adicionar solvente, até a marca do balão, para dissolver e diluir o óleo. Se a identidade do óleo for desconhecida, consultar definição na seção 5520C.1b, então preparar uma mistura, por volume, de 37,5% de isooctano, 37,5% de hexadecano e 25,0% de benzeno como padrão, conforme referência 5520.3d do protocolo 5520C. Então, preparar uma série de padrões dentro da faixa de interesse a ser analisada utilizando técnicas volumétricas. Selecionar um par de células de sílica de infravermelho-próximo correspondentes. Uma célula com caminho ótico de 1 cm é adequada para uma faixa de trabalho de cerca de 4 a 40 mg. Utilizar um espectrofotômetro de infravermelho de feixe duplo para escanear padrões e amostras de  $3200\text{ cm}^{-1}$  a  $2700\text{ cm}^{-1}$ , com solvente no feixe de referência, e registrar os resultados em termos de absorbância. Realizar a medição das absorbâncias das

amostras e dos padrões, estabelecendo uma linha de base reta ao longo da faixa de varredura. Em seguida, determinar a absorvância do pico máximo em  $2930\text{ cm}^{-1}$  e subtrair a absorvância da linha de base nesse ponto. Caso a absorvância ultrapasse 0,8 para uma amostra, optar por uma célula decaminho ótico mais curto ou diluir conforme necessário. Para determinar o valor de TOG, multiplicar a absorvância encontrada por 1000 e, em seguida, dividir esse valor pelo volume de amostra, em mL, utilizado na análise. Desta forma, o resultado do TOG é obtido em  $\text{mg.L}^{-1}$  (BAIRD, 2017).

Quanto às limitações do método, este é geralmente aplicável a soluções ou suspensões que empregam solventes sem ligações C-H (KHORSHID, 2021). Frequentemente, são utilizados solventes halogenados, como o Freon (triclorotrifluoroetano), como visto no método SM 5520C, o tetracloreto de carbono e o trímero fluorado S-316, uma vez que não apresentam absorção no infravermelho próxima às bandas de hidrocarbonetos. Dentre os citados, o Freon e o tetracloreto de carbono são prejudiciais à saúde, com exposição a longo prazo, e ao meio ambiente, impactando a camada de ozônio (HIGGINS, 2012). O S-316 é considerado ambientalmente seguro, no entanto possui um custo associado muito elevado (HORIBA STORE, [s.d.]). Alternativamente, há pesquisas que exploram o ciclohexano em análises de TOG por infravermelho, devido aos avanços em espectrômetros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), os quais se tornaram sensíveis e portáteis. Essas melhorias possibilitam a análise direta e in loco do óleo na água, tornando-os particularmente úteis em plataformas *offshore* (HIGGINS, 2012).

Apesar de o ciclo-hexano não exibir um espectro tão claro nas proximidades das bandas de hidrocarbonetos em comparação com compostos halogenados, existe uma região apropriada para a medição do modo de flexão dos hidrocarbonetos para aplicação à medição de óleos em água. A longo prazo, isso contribui para mitigar preocupações relacionadas à saúde ocupacional devido à exposição excessiva a compostos halogenados, bem como questões ligadas aos impactos negativos na preservação da camada de ozônio, que são as principais desvantagens do método tradicional de IV (HIGGINS, 2012; GABARDO, 2007). Uma desvantagem adicional é que, sendo uma análise instrumental, requer uma etapa prévia de calibração.

Em contrapartida, como vantagem, ao tratar de níveis de TOG abaixo de 10 mg.L<sup>-1</sup>, o método IV se torna a escolha ideal em comparação ao método gravimétrico, uma vez que este não apresenta a sensibilidade necessária (ALMEIDA, 2013).

#### 3.3.4A ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

A espectroscopia de fluorescência, também conhecida como fluorimetria, é uma técnica empregada para análises quantitativas e medições de substâncias químicas, fundamentando-se nas propriedades de fluorescência dos analitos. O fenômeno da fluorescência é intrinsecamente ligado ao conceito mais amplo de luminescência (SKOOG, 2016; HORIBA SCIENTIFIC, [s.d.]; NARESH, 2014).

A luminescência é a emissão de luz por qualquer substância, decorrente de seus estados eletrônicos excitados. Quando essa emissão é provocada pela absorção de radiação, é conhecida como fotoluminescência, que é subdividida nos fenômenos de fluorescência e de fosforescência (LAKOWICZ, 2006; SKOOG, 2016).

Ambos os fenômenos envolvem o processo no qual átomos ou moléculas absorvem radiação eletromagnética, conforme a Figura 26, desencadeando o processo de excitação, abordado na seção 3.3.2 deste trabalho (p. 35). Em seguida, essas espécies excitadas retornam ao seu estado fundamental, dissipando a radiação excedente na forma de fótons (SKOOG, 2006).

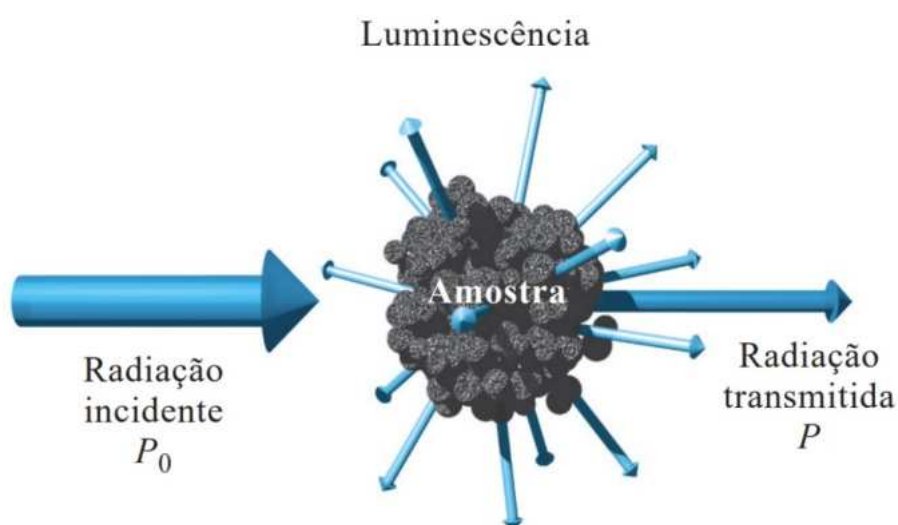
Em geral, a fotoluminescência, seja fluorescência ou fosforescência, se manifesta em comprimentos de onda maiores do que os da radiação de excitação (SKOOG, 2016).

A diferença entre os processos de fluorescência e fosforescência reside na presença ou ausência de mudança no spin do elétron durante a transição eletrônica. Enquanto na fluorescência não há mudança no spin do elétron, resultando em um processo mais rápido, na fosforescência essa mudança no spin ocorre, o que torna o processo mais lento, pois é necessário um tempo para que o spin se inverta novamente (SKOOG, 2016; ATKINS, 2018).

Na química analítica, a fluorescência é muito mais amplamente utilizada em comparação com a fosforescência, sendo inclusive reconhecida por possuir limites de detecção de 10 a 1.000 vezes menores do que os dos métodos de espectroscopia de absorção, sendo capaz de detectar uma única molécula (SKOOG, 2016).

Na fluorescência molecular, o comprimento de onda de absorção é chamado de comprimento de onda de excitação. Posteriormente, a emissão é medida em um comprimento de onda maior, conhecido como comprimento de onda de fluorescência (SKOOG, 2006).

Figura 26—Representação do processo de luminescência em uma amostra onde uma radiação  $P_0$  é incidida sobre uma amostra e uma radiação  $P$  é transmitida através dela



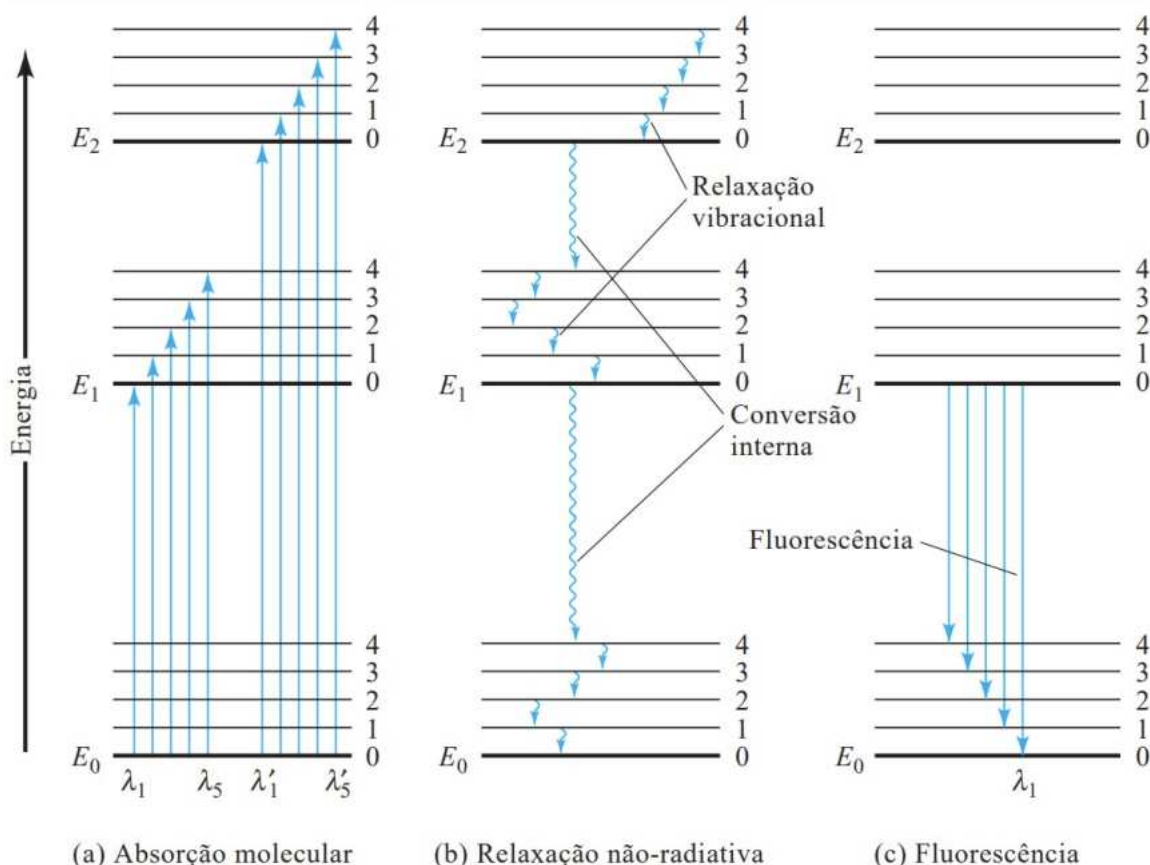
Adaptada de: SKOOG(2006).

Na Figura 27, é possível analisar um diagrama parcial de níveis de energia para uma molécula hipotética. Neste diagrama, estão representados três níveis eletrônicos distintos:  $E_0$ ,  $E_1$  e  $E_2$ . O nível  $E_0$ , que corresponde ao nível de energia mais baixo, representa o estado fundamental, enquanto os níveis  $E_1$  e  $E_2$ , que possuem energias mais elevadas, indicam os estados excitados. Associado a cada um desses níveis eletrônicos estão dispostos 4 níveis vibracionais excitados (SKOOG, 2016).

Esta molécula ao ser submetida à irradiação com radiação variando de  $\lambda_1$  a  $\lambda_5$ , tem os cinco níveis vibracionais do estado  $E_1$ , o primeiro estado eletrônico excitado, momentaneamente populados. Similarmente, quando exposta a uma radiação mais energética, com comprimentos de onda menores de  $\lambda'_1$  a  $\lambda'_5$ , os cinco níveis vibracionais do segundo estado eletrônico excitado,  $E_2$ , se tornam momentaneamente populados, conforme Figura 27.a (SKOOG, 2006).

Uma vez que a molécula é excitada para os estados  $E_1$  ou  $E_2$ , diversos processos que levam à dissipação do excesso de energia podem ocorrer. Dentre esses, destacam-se a relaxação não-radiativa e a fluorescência, sendo ambos ilustrados na Figura 27.b e c, respectivamente (SKOOG, 2006).

Figura 27 - Diagrama parcial de níveis de energia de uma molécula hipotética, expondo alguns processos decorrentes da (a) absorção molecular, (b) relaxação não-radiativa e (c) fluorescência



Fonte: SKOOG (2006).

No âmbito do processo de relaxação não-radiativa, há dois métodos que competem com a fluorescência: a relaxação vibracional e a conversão interna, como indicado na Figura 27.b. O processo de relaxação vibracional, representado pelas setas curtas onduladas entre os níveis de energia vibracionais, é observado quando as moléculas excitadas colidem com as moléculas do solvente. Já o processo de conversão interna, representado pelas setas onduladas longas, refere-se a um tipo de relaxação que implica na transferência do excesso de energia das espécies presentes no estado vibracional de energia mais baixa de um estado eletrônico

excitado para as moléculas do solvente, resultando na conversão das espécies excitadas para um estado eletrônico de energia mais baixa (SKOOG, 2006).

A fluorescência, processo de relaxação desejado, é retratada na Figura 27.c. Geralmente, a fluorescência ocorre a partir do estado eletrônico excitado mais baixo,  $E_1$ , para o estado fundamental,  $E_0$ . Adicionalmente, é comum que a fluorescência se manifeste apenas do nível vibracional mais baixo de  $E_1$  para vários níveis vibracionais de  $E_0$ . Isso porque o processo de relaxação não-radiativa ocorre de maneira mais rápida que a fluorescência. Como resultado, um espectro de fluorescência apresenta uma única banda com várias linhas muito próximas, as quais representam essas transições de  $E_1$  para  $E_0$ , resultando em um gráfico que relaciona a intensidade de fluorescência versus comprimento de onda ou número de onda (SKOOG, 2016; SKOOG, 2006; LAKOWICZ, 2006).

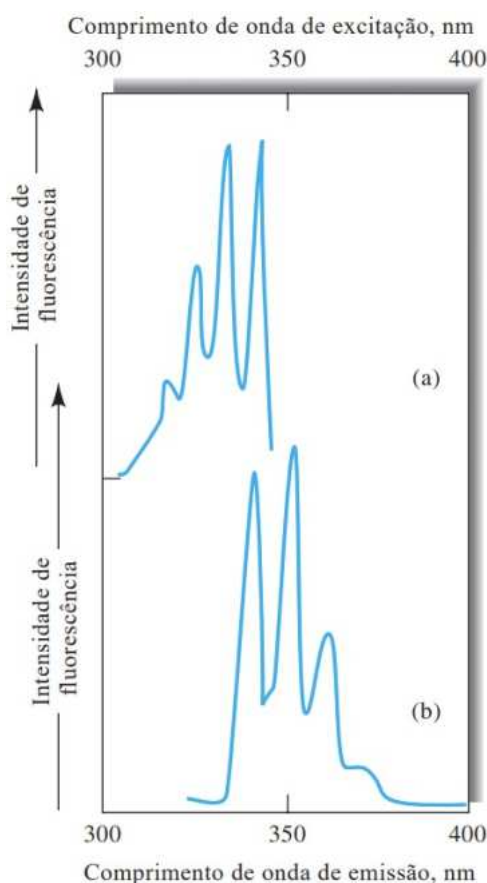
Nota-se que as setas na Figura 27.c caem em uma região de comprimento de onda maior que  $\lambda_1$ , menos energética, mostrando que o comprimento de onda de fluorescência é maior que o de excitação (SKOOG, 2006). Isso é evidenciado no espectro, onde um espectro de emissão geralmente é observado em energias mais baixas do que o espectro de absorção, ou excitação. Além disso, devido às diferenças de energia vibracional entre os estados eletrônicos fundamentais e excitados serem as mesmas, o espectro de emissão tende a ser a imagem aproximadamente especular do de excitação. Como exemplo, o espectro de fluorescência, emissão, do antraceno é mostrado na Figura 28 (HARRIS, 2017; SKOOG, 2006).

Para que ocorra o fenômeno da fluorescência, é essencial que as moléculas em questão sejam capazes de emitir fótons após absorverem radiação eletromagnética. Estas moléculas, conhecidas como fluoróforos, são, em essência, cromóforos, como definido anteriormente na seção 3.3.2, que emitem fótons (HARRIS, 2017; ALBANI, 2007). Nesse contexto, devido aos processos de relaxação não-radiativa que competem com a fluorescência, muitos cromóforos não demonstram esse fenômeno (ALBANI, 2007; SKOOG, 2006).

Nesse contexto, a relação entre o número de moléculas que fluorescem pelo número total de moléculas excitadas é chamado de rendimento quântico de fluorescência, que também pode ser compreendido pela razão entre os fótons emitidos e absorvidos (SKOOG, 2006).

Existem diversos elementos que afetam a fluorescência. A capacidade de uma substância em luminescer é influenciada pela sua estrutura molecular e pelo ambiente químico no qual está inserida. Além disso, esses fatores são essenciais para determinar a intensidade da emissão (SKOOG, 2016).

Figura 28– Espectro de (a) excitação e (b) emissão de fluorescência do antraceno



Adaptada de:SKOOG (2016).

A região do espectro onde a radiação é incidida não deve apresentar comprimento de onda mais curtos do que 250 nm, pois a fluorescência não é observada sob essas condições. Isso se deve ao fato de que essa radiação é tão energética que pode desativar os estados excitados da molécula. No caso da maioria das moléculas orgânicas, ela pode até mesmo romper ligações. Portanto, é muito raro a fluorescência se manifestar por transições  $\sigma^* \rightarrow \sigma$ , que têm uma energia muito alta associada, como mostrado na Figura 14.b. Em vez disso, a fluorescência ocorre através de transições  $\pi^* \rightarrow \pi$  e  $\pi^* \rightarrow n$ , dependendo de qual transição for

menos energética no caso. Assim, os tipos de transições eletrônicas envolvidas no processo têm impacto na fluorescência (SKOOG, 2016).

Além disso, evidências empíricas demonstram que a fluorescência geralmente se manifesta em substâncias onde a transição de energia mais baixa é do tipo  $\pi^* \rightarrow \pi$  do que em substâncias onde essa transição é do tipo  $\pi^* \rightarrow n$ . Isso se deve ao fato de que a eficiência quântica, relacionada ao rendimento quântico de fluorescência, é maior para as transições  $\pi^* \rightarrow \pi$ . Adicionalmente, as transições  $\pi^* \rightarrow n$  favorecem as condições para que ocorra o fenômeno de fosforescência (SKOOG, 2016).

Para viabilizar a ocorrência de transições envolvendo elétrons  $\pi$ , as substâncias cromóforas possuem grupos insaturados em sua estrutura, que atuam como fonte desses elétrons, conforme explicado na seção 3.3.2. Sendo assim, a estrutura molecular é outro fator que influencia a fluorescência, a qual é observada de forma mais intensa e mais útil em compostos que contêm grupos funcionais aromáticos com transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  de baixa energia (SKOOG, 2016).

Os compostos carbonilados alíclicos e alifáticos, assim como compostos com ligações duplas altamente conjugadas, também exibem fluorescência, embora em uma escala significativamente menor do que os compostos aromáticos. Os hidrocarbonetos aromáticos não-substituídos frequentemente exibem fluorescência em solução, e sua eficiência quântica tende a crescer à medida que o número de anéis e o grau de condensação deles aumenta (SKOOG, 2016; SKOOG, 2006).

Os compostos heterocíclicos simples, como a piridina, não exibem fluorescência, isso porque esses apresentam elétrons  $n$ , que são mais suscetíveis a provocar transições do tipo  $\pi^* \rightarrow n$ , as quais não favorecem a fluorescência. Entretanto, ao introduzir anéis aromáticos nestas estruturas a fluorescência é observada (SKOOG, 2016; SKOOG, 2006).

A substituição no anel aromático também influencia na fluorescência, pois essa substituição desloca o comprimento de onda de absorção máxima, o que impacta nos picos de emissão de fluorescência. Além disso, essa substituição também afeta a eficiência quântica. O efeito da substituição na fluorescência do benzeno é mostrado na Tabela 2 (SKOOG, 2006; SKOOG, 2016).

Os substituintes ácidos ou básicos são pH-dependentes, sendo o pH um outro fator relevante para a fluorescência. As formas protonadas e não-protonadas dos

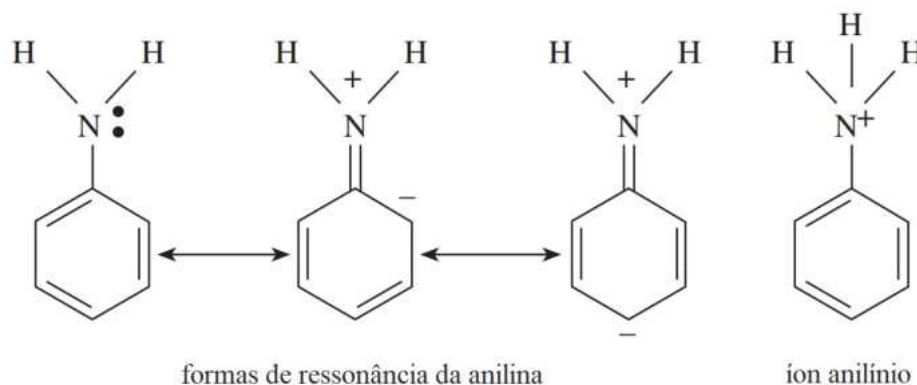
compostos impactam tanto o comprimento de onda quanto a intensidade de emissão, nota-se na Tabela 2 que a anilina perde a fluorescência quando na forma de íon anilínio. Esse efeito ocorre devido à perda do par de elétrons isolados, enquanto a anilina na forma não-protonada apresenta diferentes configurações de ressonância, o íon possui apenas uma, Figura 29. A presença de mais configurações de ressonância aumenta a estabilidade do primeiro estado eletrônico excitado, resultando em uma maior intensidade de fluorescência (SKOOG, 2016).

Tabela 2– Efeito da substituição na fluorescência do benzeno

Composto	Fórmula	Comprimento de onda de fluorescência (nm)	Intensidade relativa de fluorescência
Benzeno	$C_6H_6$	270–310	10
Tolueno	$C_6H_5CH_3$	270–320	17
Propilbenzeno	$C_6H_5C_3H_7$	270–320	17
Fluorobenzeno	$C_6H_5F$	270–320	10
Clorobenzeno	$C_6H_5Cl$	275–345	7
Bromobenzeno	$C_6H_5Br$	290–380	5
Iodobenzeno	$C_6H_5I$	—	0
Fenol	$C_6H_5OH$	285–365	18
Íon fenolato	$C_6H_5O^-$	310–400	10
Anisol	$C_6H_5OCH_3$	285–345	20
Anilina	$C_6H_5NH_2$	310–405	20
Íon anilínio	$C_6H_5NH_3^+$	—	0
Ácido benzóico	$C_6H_5COOH$	310–390	3
Benzonitrila	$C_6H_5CN$	280–360	20
Nitrobenzeno	$C_6H_5NO_2$	—	0

Adaptada de:SKOOG (2016).

Figura 29– Formas de ressonância da anilina e o íon anilíneo



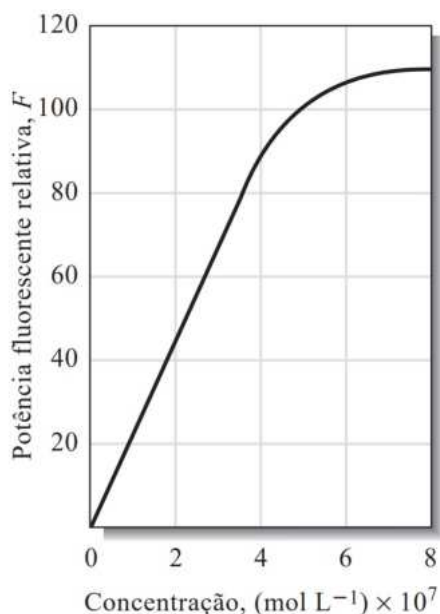
Adaptada de: SKOOG (2016).

Um outro aspecto relacionado à estrutura molecular é a sua rigidez. Quanto mais rígida for a estrutura de uma molécula, mais favorecido será o processo de fluorescência. Isso porque quando mais rígida, a molécula tem menor probabilidade de liberar o excesso de energia absorvido por meio de processos de relaxação não-radiativa, diminuindo a velocidade desses processos a ponto em que a relaxação por fluorescência tenha tempo de ocorrer (SKOOG, 2006; SKOOG, 2016).

A temperatura é outro fator que assume relevância pois influencia diretamente no movimento das moléculas. Em muitos casos, a eficiência quântica tende a diminuir com o aumento da temperatura, devido ao aumento do número de colisões em temperaturas mais altas, o que favorece os processos de relaxação não-radiativa por colisão. Analogamente, a viscosidade do solvente funciona com o mesmo raciocínio. Meios muito fluidos permitem um maior movimento das moléculas, desfavorecendo a fluorescência (SKOOG, 2016).

A concentração do composto também exerce influência sobre a intensidade de fluorescência, onde esta aumenta conforme a concentração. A relação entre ambas tem base na lei de Lambert-Beer, sendo linear em valores de baixas concentrações, ou seja, são proporcionais somente em uma faixa limitada de concentrações (SKOOG, 2006; LAKOWICZ, 2006). Ao aumentar gradualmente a concentração do analito, atinge-se um ponto de emissão máxima, mostrado na Figura 30.

Figura 30– Efeito do aumento da concentração com a intensidade da fluorescência



Fonte: SKOOG (2006).

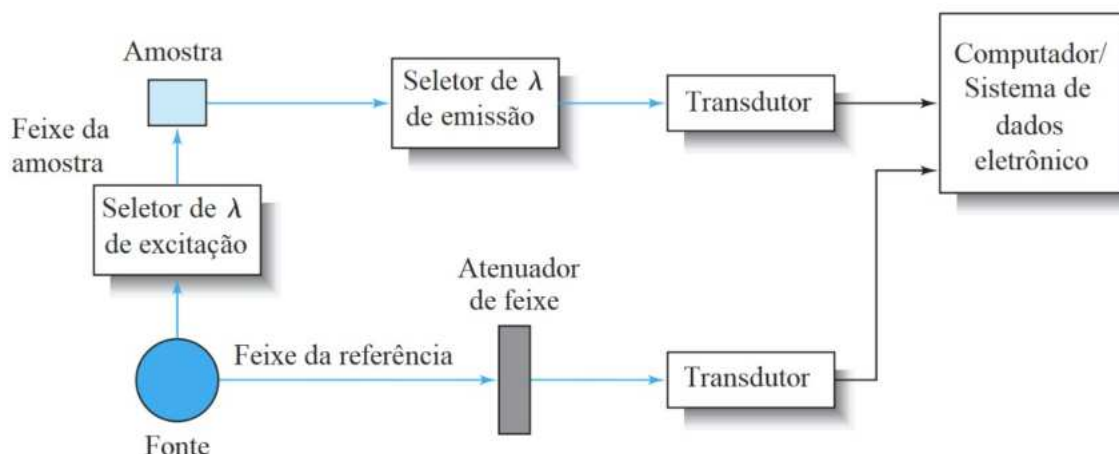
Isso ocorre em concentrações consideravelmente altas, onde a absorvância é superior a 0,05 (ou a transmitância é inferior a cerca de 0,9). Nesse ponto, a relação linear entre a concentração e a intensidade de fluorescência não é mais observada. Esse fenômeno é conhecido como absorção primária, onde o composto absorve tão intensamente que a fluorescência já não aumenta proporcionalmente com a concentração. A partir desse ponto, a emissão começa a diminuir, mesmo com o aumento da concentração, devido à absorção secundária, onde a absorção pelo composto aumenta mais rapidamente do que o aumento na emissão, levando a uma diminuição na intensidade de fluorescência devido à autoabsorção, que corresponde à absorção de energia de excitação ou emissão por outras moléculas na solução, podendo ser do próprio analito ou de outras espécies presentes na solução (HARRIS, 2017; SKOOG, 2016).

Esses efeitos de absorção são chamados de efeitos de filtro interno, e pode alterar todo o espectro de fluorescência, causando um deslocamento no máximo de emissão e uma redução nas intensidades de fluorescência (ALBANI, 2007).

Em relação à instrumentação da técnica, há uma variedade de instrumentos disponíveis para medição de fluorescência, os quais possuem componentes bastante similares aos utilizados na espectroscopia ultravioleta-visível. Para medição

da fluorescência podem ser utilizados os fluorímetros e os espectrofluorímetros. O diagrama óptico de componentes típicos presentes em cada um desses instrumentos é ilustrado na Figura 31 (SKOOG, 2016).

Figura 31– Diagrama óptico de um fluorímetro e espectrofluorímetro



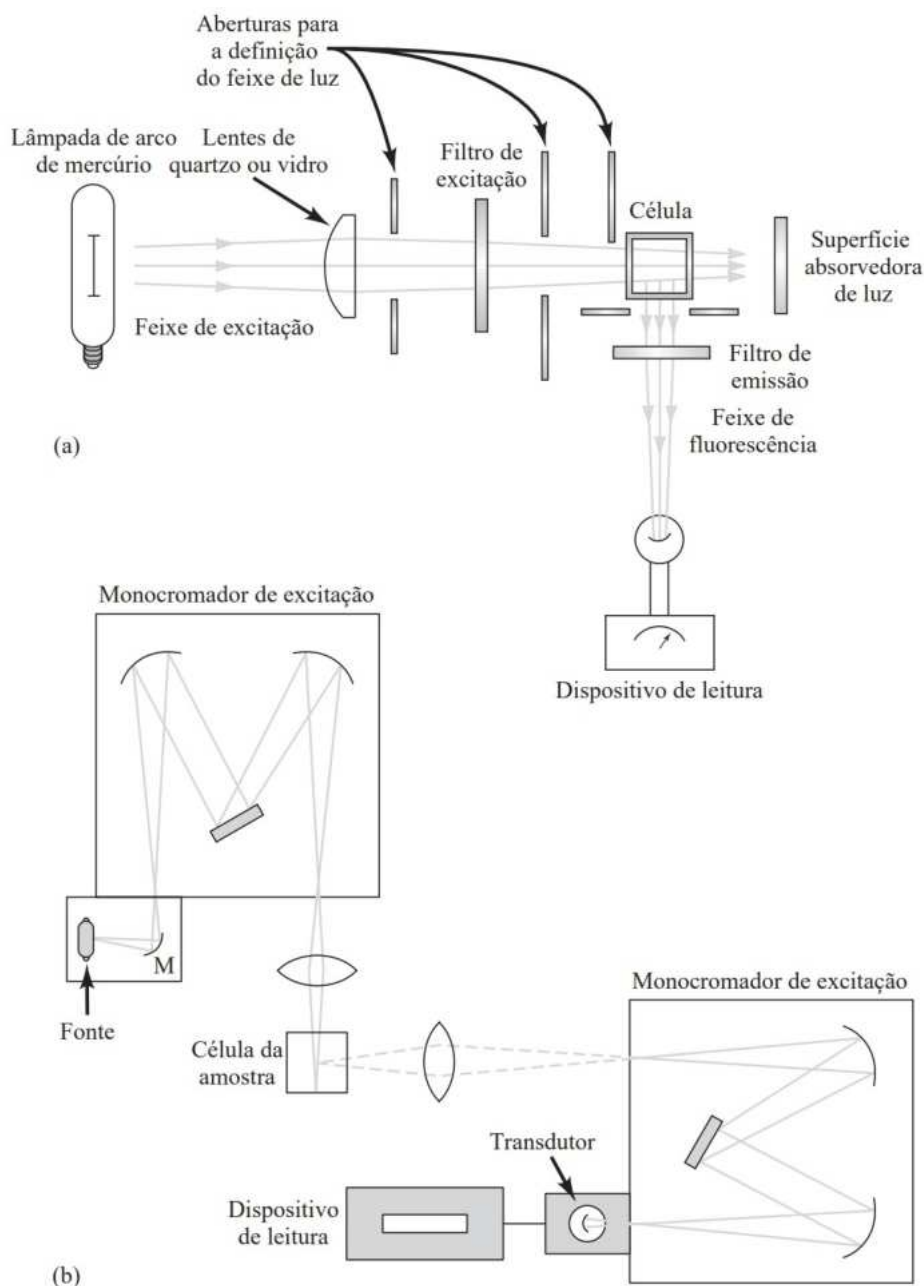
Adaptada de: SKOOG (2016).

Praticamente todos os instrumentos de medição de fluorescência empregam um sistema de feixe-duplo, um para amostra e outro para a referência, para compensar variações na potência da fonte radiante, a qual é inclusive mais potente do que a utilizada em medidas de absorção. O feixe da amostra passa por um seletor de comprimento de onda, responsável por escolher o comprimento de onda de excitação. A depender do instrumento esse seletor pode ser um filtro ou um monocromador, o qual transmite a luz para excitação da amostra, porém remove ou limita o comprimento de onda de emissão de fluorescência. As emissões são então registradas a um ângulo de 90 graus em relação à fonte. Isso porque a fluorescência é emitida pela amostra em todas as direções, como ilustrado na Figura 26, e a observação é mais eficaz quando realizada em ângulos perpendiculares ao feixe de excitação, os quais minimizam as contribuições causadas pelo espalhamento e pela intensa radiação proveniente da fonte, impedindo que a fonte seja diretamente observada pelo detector. Então, a fluorescência emitida passa pelo seletor de comprimento de onda de emissão, que pode ser um filtro ou um monocromador, que isola o comprimento de onda de emissão antes de chegar ao transdutor. Este, por sua vez, converte o feixe emitido em um sinal elétrico para medição (SKOOG, 2016; NARESH, 2014; JAMESON, 2014).

Em vez de passar por um seletor de comprimento de onda, o feixe de referência é direcionado através de um atenuador de feixe, que reduz sua intensidade para um valor próximo ao da radiação de fluorescência. Então, este atinge o transdutor, que processa esse feixe em sinal elétrico para o computador. Em seguida, os sinais da amostra e da referência são processados no computador para determinar a relação entre as intensidades da fluorescência emitida e da fonte de excitação, resultando no espectro de fluorescência para um único comprimento de onda (SKOOG, 2016).

O desempenho, sofisticação, e custo associados a cada um destes instrumentos variam analogamente aos seus equivalentes em absorção. No entanto, é comum que os instrumentos de fluorescência apresentem um custo mais elevado em comparação aos instrumentos de absorção de qualidade equivalente (SKOOG, 2006). A diferença entre o fluorímetro e o espectrofluorímetro reside no modo de seleção do comprimento de onda. Enquanto o fluorímetro emprega exclusivamente filtros para essa finalidade, o espectrofluorímetro utiliza dois monocromadores para o isolamento do comprimento de onda desejado (SKOOG, 2016, ALBANI, 2007). A Figura 32 apresenta esquemas dos componentes de cada um, destacando apenas a parte que mostra o feixe da amostra.

Figura 32– Diagramas óticos típicos de instrumentos para fluorescência. Em (a) um fluorímetro e em (b) um espectrofluorímetro



Fonte: SKOOG (2006).

No que concerne à aplicação de cada equipamento, os espectrofluorímetros sobressaem na caracterização eletrônica e análise da estrutura molecular da amostra, devido à sua maior seletividade. Para medições de concentração, fluorímetros de baixo custo são eficazes, apresentando níveis de

especificidade e seletividade comparáveis aos espectrofotômetros de absorção (SKOOG, 2016). Portanto, no contexto da medição de TOG, aparenta ser pertinente o uso do fluorímetro.

A fluorimetria pode ser empregada em diversas áreas como ambiental, industrial e médica, sendo também relevante na análise de produtos de petróleo. Especificamente, apresenta aplicação na caracterização de derramamento de petróleo, onde pode-se identificar a origem de um vazamento de petróleo comparando-se os espectros de fluorescência da amostra do derramamento e de uma fonte suspeita. A estrutura vibracional dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) presentes no petróleo possibilita esse tipo de identificação (NARESH, 2014; SKOOG, 2006).

Nesse contexto, diversos compostos orgânicos aromáticos demonstram fluorescência forte e distintiva ao serem excitados por radiação ultravioleta (ESHELMAN, 2018). Este fato ganha relevância quando se considera a aplicação dessa técnica na quantificação de óleos e graxas em água de produção, uma vez que dependendo da natureza do óleo, este pode ser abundantemente composto por substâncias aromáticas.

Sendo assim, para sua aplicação em medição de TOG, é importante levar em consideração que a intensidade de emissão de amostras com composição complexa, como óleos brutos, depende da quantidade de moléculas que podem ser excitadas, como aromáticos, alquil-aromáticos e HPAs. Isso requer a criação de curvas de calibração para cada tipo de óleo (DA SILVA, 2022).

Quanto às vantagens da técnica, a fluorimetria se destaca por sua notável sensibilidade, alta especificidade, simplicidade e custo reduzido, em comparação com outras técnicas analíticas (NARESH, 2014).

Sobre as desvantagens, devido à suscetibilidade de estados excitados serem desativados por relaxação não-radiativa, muitas moléculas não exibem fluorescência de forma alguma. Esses processos de desativação inclusive podem causar efeitos de interferência. Além disso, em geral, os métodos de luminescência são menos úteis para análises quantitativas do que os métodos de absorção, pois há muito mais espécies que absorvem radiação ultravioleta-visível do que aquelas que emitem luminescência quando excitadas nessa faixa do espectro. (SKOOG, 2016). Adicionalmente, ao contrário da gravimetria e da espectroscopia de infravermelho,

nem para fluorescência, nem para ultravioleta, foi identificado, até o momento, um método padrão ou norma associados à determinação de TOG.

#### 4. METODOLOGIA

Este trabalho possui uma abordagem teórica, utilizando como método principal uma pesquisa bibliográfica sobre o uso de métodos espectrométricos de medição de TOG na indústria de petróleo e gás, avaliando a viabilidade de sua aplicação futura nessa área.

##### 4.1 BASES DE DADOS

Para conduzir a pesquisa bibliográfica deste trabalho, a maioria das fontes de informação utilizadas foram as bases de dados disponíveis no Portal de Periódicos da CAPES, acessado por meio da CAFE (Comunidade Acadêmica Federada) na intranet da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Entre as bases de dados fundamentais empregadas para esta pesquisa, destacam-se:

- *ACS Journal Search*
- *Connected Papers*
- *Consensus*
- *CrossRef Search*
- *DataCite Search*
- *Directory of Open Access Journals (DOAJ)*
- *Google Acadêmico*
- *Journal/Author Name Estimator (JANE)*
- *Open Access and Scholarly Information System (OASIS.BR)*
- *OpenGeoSci (Geo Science World)*
- *PubMed*
- *ScienceDirect*
- *ScienceOpen*
- *SciSpace*
- *Scopus*
- *Semantic Scholar*
- *System Pro*

- *WorldCat*

A maioria dessas bases de dados oferece a possibilidade de refinar as buscas por meio de filtros. No contexto da pesquisa de artigos científicos relacionados à análise da água de produção, métodos de medição de TOG e correlações entre eles, bem como outros tópicos relevantes, foi adotada uma abordagem específica. Após a inserção da palavra-chave, frequentemente em inglês, aplicaram-se filtros específicos.

Primeiramente, optava-se pela opção “*article*” para a identificação de estudos acadêmicos. Em seguida, a pesquisa era repetida, desta vez com o filtro “*journal*”. Em ambas as etapas, os critérios de seleção incluíram a análise minuciosa dos títulos, que deveriam estar relacionados a outras palavras-chave utilizadas, artigos escritos preferencialmente em língua inglesa para garantir uma maior abrangência da literatura, e publicados a partir de 2015, visando assegurar a atualidade das fontes selecionadas.

#### 4.2 PALAVRAS-CHAVE

Visto que o objetivo primordial da busca era identificar predominantemente artigos e jornais em inglês, devido à abundância de recursos nesse idioma em comparação com o português, na maioria das instâncias, a estratégia de pesquisa envolveu a utilização de palavras-chave em inglês. Adicionalmente, de modo a ampliar ainda mais a busca, além das palavras-chave pertinentes ao tema, também foram investigados os nomes de instrumentos e suas respectivas marcas, assim como as técnicas de análise.

Nesse contexto, foram selecionadas palavras-chave que melhor representassem os principais temas da pesquisa, tais como:

- Aspectos Industriais e Ambientais:
  - “*Oilandgas*”
  - “*Petroleum*”
  - “*Petrochemistry*”
  - “*Producedwater*”
  - “*Producedwaterdischarge*”

- *“Water Management”*
- *“Water Disposal”*
- *“Environmental impact”*
  
- Análises de Petróleo e Teor de Óleos e Graxas:
  - *“SARA” (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos)*
  - *“Paraffins”, “Aromatics”, “Naphthenics”*
  - *“API gravity”*
  - *“Total oil and grease”, “Oil and grease”*
  - *“Gravimetric method”*
  - *“Fluorometric method”, “Fluorescence spectroscopy”*
  - *“Infrared method”, “Infrared spectroscopy”*
  - *“UV-visible method”, “UV-visible spectroscopy”*
  - *“Turner Designs Fluorometer” “Spectrophotometer”*
  - *“Horiba OCMA-350”*

Adicionalmente, frequentemente procedeu-se à verificação dos artigos referenciados nos documentos identificados durante a pesquisa, o que fortalece a robustez metodológica deste estudo.

#### 4.3 DEFINIÇÃO DOS ARTIGOS PARA ANÁLISE

Após uma seleção minuciosa de artigos, realizada com base em palavras-chave presentes em seus títulos e considerando sua pertinência para o escopo da pesquisa, procedeu-se à sua listagem e análise. Esse processo consistia em identificar os artigos que melhor se alinhavam aos objetivos estabelecidos neste trabalho. Nesse sentido, foi assegurada a inclusão de uma quantidade substancial de artigos que abordassem as técnicas exploradas neste estudo, tais sendo gravimetria, ultravioleta, infravermelho e fluorimetria. Essa abordagem visava aprofundar a compreensão de cada uma dessas técnicas, preferencialmente voltada para aplicação no setor de óleo e gás, especificamente em medição de TOG.

De acordo com Cardoso e colaboradores (2021), é necessário processar o material de pesquisa coletado, transformando-o em dados que sejam passíveis de

análise por meio de operações de categorização. Assim, conduziu-se uma análise minuciosa para classificar o conteúdo dos artigos científicos selecionados.

A categorização é um procedimento de classificação e agrupamento de dados considerando a parte comum existente entre eles, ou seja, significa reunir um grupo de elementos (unidades de registo) sob um título genérico, com base nos caracteres comuns (semelhança) destes elementos (CARDOSO et al, 2021, p. 107).

Após realizar a busca com as palavras-chave mencionadas acima, foram selecionados os artigos com títulos que continham mais de uma palavra-chave relacionada ao tema em questão. Foram encontrados 16 artigos que apresentavam títulos promissores para análise neste trabalho, sendo 8 deles voltados para aplicações em infravermelho, 4 em ultravioleta-visível, 2 em gravimetria e 2 em fluorimetria.

Estes dados foram organizados em uma planilha do *Microsoft Excel*, onde os parâmetros considerados mais importantes na medição de TOG em água de produção, como tipo de óleo, técnica de detecção, solvente utilizado, concentração, limite de detecção e método de extração, foram distribuídos em colunas, enquanto cada artigo foi apresentado em linhas individuais. Esse formato facilitou a análise ao proporcionar uma exposição clara e acessível das informações-chave.

Além disso, foi adotado um critério de preferência na seleção de artigos que empregassem tanto o método alternativo quanto a gravimetria, com o objetivo de assegurar uma comparação justa e robusta dos resultados obtidos por cada técnica.

Para garantir uma análise mais aprofundada dos artigos, decidiu-se limitar a seleção a apenas dois artigos por técnica, apesar da quantidade inicialmente encontrada. Após uma leitura minuciosa desta seleção, foram escolhidos 2 artigos sobre aplicações em infravermelho e 2 sobre aplicações em ultravioleta-visível. No entanto, para a técnica de fluorimetria, apenas 1 artigo foi escolhido devido à escassez de estudos sobre o tema específico abordado neste trabalho. Importante destacar que, embora tenha havido a identificação de 2 estudos sobre esta técnica, o segundo não apresentava um estudo adequado ao escopo deste trabalho.

Assim, dentre os 16 artigos inicialmente selecionados, 5 foram escolhidos para análise crítica. O conteúdo desses artigos foi interpretado e contextualizado com base no tema de pesquisa.

De certo modo a análise de conteúdo, é uma interpretação pessoal por parte do pesquisador com relação à percepção que tem dos dados.

[...] Essa questão de múltiplos significados de uma mensagem e das múltiplas possibilidades de análise que possibilita está muito intimamente relacionada ao contexto em que a comunicação se verifica (MORAES, 1999, p.3).

#### 4.4 A CONTEXTUALIZAÇÃO DOS DADOS E O DESENVOLVIMENTO DA ESCRITA

Ao longo da pesquisa, este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi redigido, descrevendo os resultados obtidos a partir da análise e interpretação dos artigos selecionados e apresentando as principais conclusões da pesquisa. Com esses passos, foi possível contextualizar os dados analisados de modo a se obter uma visão clara e objetiva sobre o tema abordado neste trabalho.

Os dados não falam por si; eles precisam ser trabalhados de forma objetiva e sistemática pelo analisador para que se possa abstrair deles o(s) seu(s) significado(s), ou seja, o conteúdo oculto. Nesse processo, a contextualização deve ser considerada (CARDOSO *et al*, 2021, p. 102).

Os parâmetros predefinidos foram examinados com atenção, explorando não apenas as escolhas analíticas em si, mas também os motivos por trás delas. Por exemplo, ao considerar técnicas ópticas como UV-Vis e fluorimetria, foram observados os motivos para a seleção de determinados comprimentos de onda, bem como a estrutura molecular dos solventes escolhidos, além da adequabilidade dos tipos de óleo para a técnica escolhida. Essa investigação minuciosa permeou toda a seção 5 de 'Resultados e Discussão' deste trabalho, fornecendo uma compreensão mais abrangente de como cada técnica é aplicada na medição de óleos e graxas em água produzida.

Para um melhor entendimento das técnicas empregadas para determinação de TOG em água oleosa, foi realizada uma visita ao Laboratório de Moléculas e Colóides na Indústria do Petróleo (LMCP) do IMA/UFRJ. O objetivo foi acompanhar a execução dos métodos de análise gravimétrica, fluorimétrica e espectrofotométrica no ultravioleta-visível para determinação de TOG em água oleosa. Essa visita permitiu observar de perto os experimentos e procedimentos empregados pelos profissionais e pesquisadores do LMCP, ampliando o entendimento sobre essas técnicas, uma vez que tais métodos são diariamente aplicados nas atividades de pesquisa conduzidas no laboratório.

Para a seção de resultados e discussão, foi realizado um estudo comparativo entre os métodos gravimétrico, fluorimétrico, ultravioleta e infravermelho. Este estudo comparativo foi orientado pela pergunta central da pesquisa: “Como os métodos de determinação de TOG se adequam à determinação de TOG em águas de produção, levando em conta diferentes tipos de óleos com variadas composições e condições de produção, sendo que cada técnica mede grupamentos funcionais diferentes e requerem condições de análise diferentes, para aplicação na indústria de óleo e gás?”.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, serão apresentados os resultados e as discussões dos artigos selecionados, com o intuito de destacar tanto as potencialidades quanto as limitações de cada técnica empregada na medição de óleos e graxas em água produzida e efluentes similares.

### 5.1 SELEÇÃO DOS ARTIGOS

A relação de artigos selecionados para estudo neste trabalho está listada na Tabela 3, após a aplicação da metodologia descrita na seção anterior, campos com “–” indicam a falta dessas informações no artigo.

Tabela 3– Artigos selecionados categorizados por tipo de óleo, técnicas de detecção de TOG utilizadas, solvente, concentração estudada, limite de detecção e método de extração

Referência	Tipo de Óleo/Amostra	Técnica de Detecção	Solvente	Concentração	Limite de Detecção	Método de Extração
DA SILVA, et al., 2022	Óleo cru pesado, API 17, 12% asfaltenos	Fluorimetria	n-hexano	5 a 100 ppm	–	ELL
		Gravimetria	n-hexano	20 a 60 ppm	10 ppm	ELL
			xileno	20 a 100 ppm	10 ppm	ELL
KHORSHID, et al., 2021	Emulsão óleo-em-água, parafínico	UV-Vis	clorodifluorometano	5 a 400 ppm	0.3 ppm	–
KICH e BÖCKEL, 2017	Óleo lubrificante mineral e efluente de oficina mecânica	UV-Vis	clorofórmio	10 ppm	–	ELL
		Gravimetria	n-hexano	10 ppm	10 ppm	Sohxlet
CARRAPATEIRA e FILHO, 2019	Óleo do Campo de Peregrino, Bacia de Campos	Infravermelho	1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano	–	–	ELL
		Gravimetria	n-hexano	–	–	ELL
FERRAÇO BRANT, et al., 2023	Óleo P52	Infravermelho	ciclohexano	40 ppm	0.5 ppm	ELL
		Gravimetria	n-hexano	5a 70 ppm	10 ppm	ELL

ELL - Extração Líquido-Líquido

Fonte: Autoria própria.

## 5.2 REVISÃO DA LITERATURA

Por meio da análise dos artigos selecionados, foi possível investigar os diversos processos abordados neste estudo para o tratamento da água produzida e amostras de água oleosa sintéticas semelhante. Assim, procedeu-se à análise de como esses diferentes métodos são empregados na avaliação de um parâmetro comum, o Teor de Óleos e Graxas (TOG), cujo resultado é diretamente dependente do método utilizado para sua determinação.

Segundo Lee e Neff (2011, p. 18), “os diferentes métodos medem diferentes frações dos produtos químicos orgânicos totais na água produzida e, portanto, fornecem resultados diferentes”. Esses compostos orgânicos variam conforme a composição do óleo presente na água produzida. Isso indica que, para obter resultados confiáveis e precisos, diferentes tipos de óleo demandam métodos específicos (DA SILVA, 2022). Essa necessidade decorre das particularidades e afinidades de cada método com os diversos componentes presentes na água produzida, que variam de acordo com o tipo de óleo, solvente utilizado na análise, concentração, condições experimentais e outros fatores relevantes.

De acordo com Lee e Neff (2011), os métodos gravimétricos e de infravermelho tendem a avaliar, além dos hidrocarbonetos do petróleo, uma ampla gama de compostos orgânicos não polares. Por outro lado, os métodos de ultravioleta e de fluorescência tendem a ser mais eficazes na análise dos compostos aromáticos presentes no efluente.

Dado que a maioria dos artigos analisados utilizaram a gravimetria como método de referência para validar outras técnicas alternativas (as quais são abordadas neste estudo), não foi considerado necessário incluir uma seção exclusiva sobre gravimetria.

Os artigos foram analisados de acordo com os critérios de categorização ressaltados anteriormente.

### 5.2.1 AS APLICAÇÕES EM ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA

Foi encontrado apenas um artigo, publicado em 2022 por Da Silva e outros pesquisadores, apresentado na Tabela 3 (p. 75), para discussão sobre a técnica de

fluorescência aplicada à medição de TOG em água produzida que explora como a fluorimetria pode ser considerada um método alternativo à gravimetria, especialmente em aplicações *offshore*.

Da Silva e outros (2022) realizaram uma pesquisa investigando uma possível correlação entre os resultados obtidos pelos métodos gravimétrico e fluorimétrico para a quantificação do TOG em água oleosa sintética, preparada com óleo pesado, de modo a estudar a correlação estatística entre os métodos, mencionada na CONAMA 393/07.

Para a análise gravimétrica, foram empregados dois solventes de extração distintos, o n-hexano e o xileno, ao passo que a análise fluorimétrica foi realizada apenas com o n-hexano, não sendo possível empregar o xileno nesta análise pois, por ser aromático, o xileno exibe fluorescência, o que o tornaria um interferente na análise. Além da determinação do TOG, o estudo incluiu a formulação de águas de produção sintéticas, na faixa de concentração teórica de óleo de 10 a 100 ppm, as quais foram preparadas utilizando um meio aquoso modelo sinteticamente elaborado, que replicava as características do campo petrolífero de onde a amostra de petróleo utilizada nas análises foi extraída (DA SILVA, 2022).

Ao conduzir experimentos com amostras de água oleosa sintética contendo diferentes concentrações de óleo, a pesquisa buscou validar a fluorimetria como uma alternativa viável à gravimetria para análise de TOG presente na água de produção originada de um campo petrolífero particular.

A seguir, serão destacadas todas as escolhas e detalhes analíticos empregados na seção experimental deste artigo.

O óleo em questão apresenta um grau API igual a 17.4 (DA SILVA, 2022), o que o classifica como óleo pesado conforme a Tabela 1 (p. 21). Além disso, este apresenta teor de asfaltenos de cerca de 12%. Essas características do óleo cru pesado são fatores chave, pois influenciam na eficiência de extração, solubilidade e precisão de medição dos métodos analíticos utilizados no estudo.

Além das propriedades do óleo, é crucial considerar a composição da salmoura modelo utilizada, uma vez que seus componentes podem influenciar a precisão de certos métodos de quantificação, como o método fluorimétrico discutido nesta seção. No caso das características da salmoura empregada, Tabela 4, não foram identificados potenciais interferentes para a técnica.

Tabela 4– Composição da salmoura modelo utilizada para preparação das amostras de água oleosa sintética

const. salmoura	sais usados	conc. constituintes (ppm)
Na <sup>+</sup>	NaCl	80,800
Ca <sup>2+</sup>	CaCl <sub>2</sub>	6,440
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NaHCO <sub>3</sub>	200
Mg <sup>2+</sup>	MgCl <sub>2</sub>	2,030
K <sup>+</sup>	KCl	810
Sr <sup>2+</sup>	SrCl <sub>2</sub>	430
Ba <sup>2+</sup>	BaCl <sub>2</sub>	30
SiO <sub>2</sub>		25
ácido acético		300
concentração total		91,065

Adaptada de: DA SILVA (2022).

Os sulfatos e nitratos podem interferir no sinal de fluorescência durante a análise (DA SILVA, 2022), pois podem atuar como extintores de fluorescência, favorecendo o processo de *Quenching*. Este refere-se a um processo no qual a intensidade de fluorescência de um fluoróforo é reduzida ou “extinta” por interações com outras moléculas presentes na amostra, que favorece a desativação por processo não-radiativos, levando a uma diminuição no sinal de fluorescência.

A preparação da água oleosa sintética demandou uma elevação na temperatura até 80°C de ambos o óleo e a salmoura, separadamente (DA SILVA, 2022). Embora o cenário ideal fosse a abstenção do aquecimento para evitar eventuais perdas de propriedades do óleo durante esse processo térmico, tal prática se mostrou, imprescindível devido à alta viscosidade do óleo à temperatura ambiente, relacionada ao seu baixo grau API.

A determinação de TOG por gravimetria segue o método padrão SM 5520B, previamente descrito neste trabalho na seção sobre Gravimetria (p. 30), como referência. Uma consideração inicial diz respeito aos solventes empregados na análise. Embora o método padrão indique o uso de n-hexano, além deste considerou-se o uso de xileno como solvente.

Adicionalmente, o artigo menciona a utilização de uma mistura de solventes alternativa para determinadas concentrações de óleo, composta por 80% de n-

hexano e 20% de éter metil-terc-butílico (MTBE), sugerida na 19ª edição do SM 5520B, ilustrados na Figura 33.

Figura 33– Solventes utilizados nas análises: n-Hexano em ambas as técnicas; xileno e MTBE apenas em gravimetria



Fonte: Autoria própria.

Dependendo do tipo de óleo, a utilização de MTBE pode ser vantajosa devido à presença de um átomo de oxigênio, que confere certa polaridade à mistura, influenciando a solubilidade de componentes com propriedades semelhantes no óleo analisado. Essas interações podem envolver diversos fatores, como ligação de hidrogênio, forças de dispersão e interações polares, os quais impactam a dissolução do óleo pesado no MTBE e a eficiência do processo de extração.

Entretanto, a versão mais recente do SM 5520B exclui essa mistura de solventes como parte do procedimento padrão, em vez disso, sugere a utilização de discos adsorventes em fase sólida como uma alternativa ao procedimento de extração líquido-líquido (BAIRD, 2017).

O método de extração utilizado na gravimetria, como no SM 5520B, foi feito por extração líquido-líquido com o respectivo solvente de análise e envolveu a evaporação do solvente de extração em diferentes temperaturas, com o n-hexano evaporado a 70 °C e o xileno a 85 °C, devido aos seus pontos de ebulição distintos.

Para a determinação de TOG por fluorimetria, o primeiro aspecto abordado é a instrumentação utilizada na análise, a qual empregou um fluorímetro de bancada. As análises foram conduzidas com comprimentos de onda de excitação variando de 300 a 400 nm e comprimentos de onda de emissão de 410 a 600 nm. O segundo aspecto discutido é a calibração do equipamento, que emprega o n-hexano como branco e exige o uso de uma solução contendo 225 ppm de óleo em n-hexano.

O comprimento de onda de excitação utilizado na análise justifica a exclusão do uso do xileno, utilizando apenas o n-hexano como solvente. Os compostos que apresentarão sinal na fluorimetria são predominantemente compostos aromáticos, compostos com estruturas rígidas e compostos que não possuem elementos com pares isolados de elétrons  $n$ , entre outros. Por possuir uma estrutura aromática, o xileno é um fluoróforo com vários elétrons  $\pi$  disponíveis para fluorescer. Segundo Da Silva e outros (2022), o xileno absorve na faixa de comprimento de onda do óleo, de 410-500 nm. Como resultado, este atuaria como um interferente na análise, fazendo com que os sinais do xileno se sobrepusessem aos da amostra, tornando impossível distingui-los.

O método de extração utilizado na fluorimetria também consistiu em uma extração líquido-líquido, sendo o extrato orgânico analisado diretamente no equipamento. Neste caso, nenhuma etapa do processo envolveu elevação da temperatura, sendo esta etapa conduzida à temperatura ambiente.

Ambos os processos de medição por gravimetria e fluorimetria foram realizados em duplicata, e os resultados apresentados no artigo correspondem à média aritmética dos valores obtidos em cada análise (DA SILVA, 2022).

Na parte de resultados e discussão, o primeiro aspecto abordado é a faixa de concentração utilizada na análise, variando de 10 a 100 ppm. Contudo, ao considerarmos essa questão de forma mais abrangente, pode-se falar sobre a relação entre concentração e técnica empregada.

Na gravimetria, detectar concentrações inferiores a 10 ppm é uma tarefa desafiadora (ALMEIDA, 2013), diferentemente da fluorimetria, caracterizada por uma alta sensibilidade, capaz até mesmo de detectar uma única molécula, resultando em um limite de detecção consideravelmente mais baixo (SKOOG, 2006). No contexto oposto, no que diz respeito à concentração máxima que pode ser medida sem ocorrerem desvios de linearidade, na fluorimetria, esse aspecto se torna relevante em concentrações significativamente elevadas, onde a absorvância excede 0,05 (SKOOG, 2006), alcançando um ponto de emissão máxima, que a partir dele há desvios de linearidade. Na gravimetria, por ser uma técnica clássica, essa questão é dependente da aparelhagem utilizada, limite máximo de pesagem da balança, solubilidade do analito no solvente utilizado e outros fatores.

O resultado das análises por gravimetria e por fluorimetria é mostrado na Figura 34. Com exceção de um dado na fluorimetria, pode-se notar que, em ambas as técnicas e solventes empregados, os valores de TOG experimentais foram inferiores aos valores teóricos.

Na gravimetria, o n-hexano, Figura 34.a, apresentou resultados próximos ao teórico na faixa de concentração de 20 a 60 ppm e linearidade de 0,9995. O xileno, por outro lado, apresentou valores experimentais satisfatórios de 20 a 100 ppm e linearidade de 0,9957, Figura 34.b. Esses resultados evidenciam a maior afinidade do óleo analisado com o xileno em comparação com o n-hexano, o qual não é tão eficaz em extrair o óleo da água, o que conseqüentemente afeta sua detecção pelo método. Adicionalmente, a mistura solvente alternativa hexano:MTBE (80:20 v-v) apresentou resultado similar ao n-hexano puro, isso sugere que, para o óleo analisado, a adição de MTBE foi praticamente insignificante.

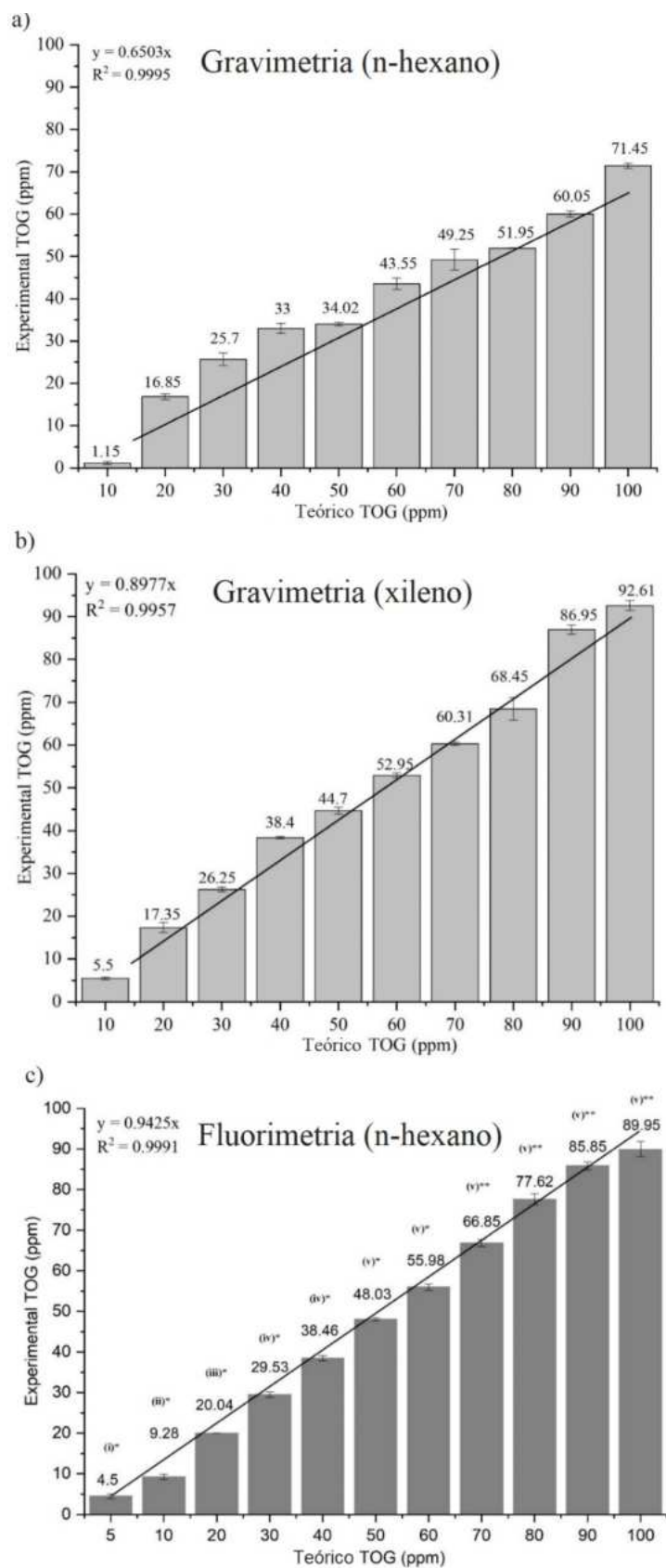
Na fluorimetria, Figura 34.c., mesmo utilizando o n-hexano como solvente, de modo geral foram apresentados resultados mais consistentes com os valores teóricos, observando-se uma diferença significativa em relação aos resultados da gravimetria. Além disso, nota-se a detecção da concentração em 5 ppm, que embora o artigo não expresse explicitamente qual é o limite de detecção, fica evidente que este é bastante baixo, o que comprova a alta sensibilidade da fluorimetria. Isso contrasta com a gravimetria, em que a concentração de 5 ppm não pôde ser utilizada devido ao limite de detecção da técnica.

Ao correlacionar os resultados da gravimetria utilizando n-hexano como solvente com os da fluorimetria também utilizando n-hexano, bem como os resultados da gravimetria utilizando xileno com os da fluorimetria utilizando n-hexano, Da Silva e e outros (2022) observaram, de forma geral, uma correlação significativa entre os métodos, como representado na Figura 35.

A partir desses resultados, é possível destacar algumas diferenças experimentais entre os métodos. Por exemplo, na fluorimetria, o método de extração foi conduzido à temperatura ambiente, enquanto na gravimetria houve a evaporação do solvente de extração em diferentes temperaturas dependendo do solvente empregado. Essa evaporação implicou em perdas de componentes na amostra, o que influenciou o resultado final da análise, principalmente utilizando como solvente n-hexano, sendo uma das desvantagens da gravimetria.

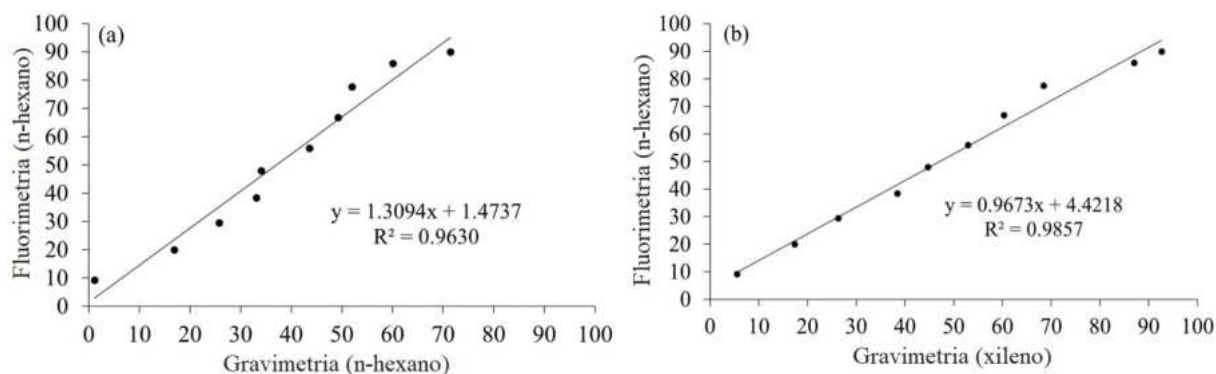


Figura 34 - Resultado da análise gravimétrica em (a) utilizando n-hexano e (b) utilizando xileno e (c) fluorimétrica utilizando n-hexano como solvente



Adaptada de: DA SILVA (2022).

Figura 35– Correlação entre os métodos fluorimétrico e gravimétrico, com (a) ambos utilizando n-hexano como solvente e (b) gravimetria utilizando xileno correlacionada com fluorimetria utilizando n-hexano



Adaptada de: DA SILVA (2022).

Em relação ao solvente, o n-hexano tem uma maior capacidade de solvatação em frações não polares da amostra, como parafinas e outros componentes similares, ao passo que a eficiência de extração para compostos polares, como aromáticos, pode ser mais baixa e para asfaltenos, praticamente nula, conforme discutido na seção sobre o método SARA. Por outro lado, o xileno possui uma propensão para extrair a fração que pode conter aromáticos, asfaltenos, resinas e também alguns compostos polares, entretanto sua estrutura molecular com anel aromático central e dois grupos metila distribuídos em diferentes configurações, confere-lhe uma afinidade também com substâncias não polares.

Assim, em termos de eficiência de extração, devido à sua maior compatibilidade e afinidade com o óleo analisado, e em consonância com a caracterização de um alto teor de asfaltenos, compostos aromáticos, era natural esperar que o xileno se revelasse um solvente eficaz. De fato, o xileno demonstrou ser eficiente nesse papel, ao extrair uma ampla gama de compostos solubilizados, potencialmente melhorando a precisão das medições de TOG pelo método gravimétrico em comparação com o uso de n-hexano para o óleo em questão.

Como conclusão, o método de fluorimetria, utilizando n-hexano como solvente de extração, representou uma alternativa mais simples e potencialmente mais rápida para determinar o TOG em amostras de água oleosa deste óleo específico. Os resultados obtidos se mostraram mais próximos da concentração real de óleo em

comparação com a gravimetria. Uma correlação estatística significativa, com um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,9630, foi estabelecida entre os métodos que utilizam n-hexano como solvente, conforme demonstrado pela relação:

$$TOG_{fluorimétrico_{n-hexano}} = (1,3094 \times TOG_{gravimétrico_{n-hexano}}) + 1,4737$$

## 5.2.2 AS APLICAÇÕES EM ESPECTROFOTOMETRIA NO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Nesta seção, foram revisados dois estudos que abordaram a análise de óleos e graxas utilizando o método de espectrofotometria na região ultravioleta-visível. No primeiro estudo, foi investigado um novo método de medição de óleos e graxas por espectrofotometria UV-Vis, utilizando o monitoramento da turbidez de uma emulsão em amostras sintéticas e reais (KHORSHID, 2021). No segundo estudo, foi realizada uma comparação entre os métodos de medição de óleos e graxas por métodos gravimétrico e espectrofotométrico UV, em relação ao método gravimétrico, em amostras sintéticas e reais (KICH e BOCKEL, 2017).

### 5.2.2.1 Análise do artigo publicado por KHORSHID, et al. (2021)

Khorshid e colaboradores (2021) estudaram um novo método espectrofotométrico UV-Vis para a determinação de óleos e graxas em diversas amostras, tanto reais, como água, solo e outros meios, quanto sintéticas, utilizando óleos parafínicos, em forma de emulsão. Nesse método, a turbidez da emulsão foi acompanhada por meio de espectrofotometria UV-Vis em comprimentos de onda específicos.

A emulsão analisada era composta por óleo, água e  $\text{CHClF}_2$ . O estudo destaca a ampla faixa de resposta linear do método, sua sensibilidade de calibração, limite de detecção e seletividade. Além disso, são enfatizadas a simplicidade, sensibilidade e aspectos ambientalmente favoráveis do processo analítico.

O clorodifluormetano ( $\text{CHClF}_2$ ), também conhecido como  $\text{R}_{22}$ , de acordo com sua Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ), é um fluido refrigerante não-tóxico e não-inflamável (FRIGELAR, 2014). Neste estudo, foi utilizado pela primeira vez como a fase dispersora de uma emulsão, ou seja, o

CHClF<sub>2</sub> foi incorporado na emulsão para auxiliar na dispersão da fase de óleo dentro da fase aquosa. Ao utilizá-lo como fase dispersora, os pesquisadores conseguiram criar uma emulsão estável onde as fases de óleo e água permaneceram misturadas, o que foi crucial para garantir a homogeneidade e estabilidade da emulsão, o que é essencial para a determinação precisa e confiável de óleo e graxa utilizando espectrofotometria UV-Vis.

Na seção experimental, descreveu-se a preparação da emulsão óleo-em-água utilizando um óleo parafínico leve composto por uma mistura de isooctano (2,2,4-trimetilpentano), hexadecano e benzeno, com proporções volumétricas de 40,0%, 35,0% e 25,0%, respectivamente. Foram então pesados 40,0 ± 0,1 mg desse óleo tratado com R<sub>22</sub> e misturados com 10,0 mL de água triplamente destilada. Após agitação e adição de água, a emulsão resultante foi sonicada por 30 segundos. Essa emulsão padrão, com um teor de óleo de 400,0 mg L<sup>-1</sup>, equivalente a 400 ppm, foi então diluída para preparar diferentes emulsões padrão com concentrações variando entre 0,9 e 400,0 ppm.

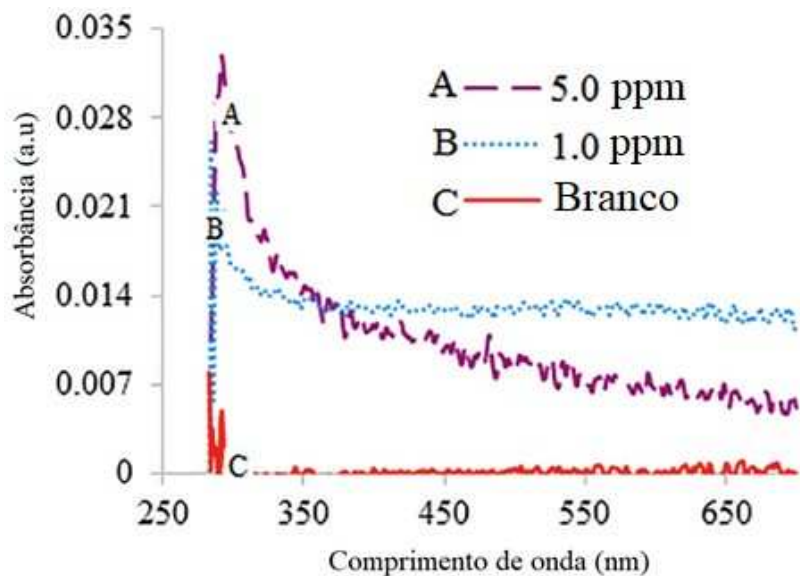
A cada análise, as soluções de diferentes concentrações foram transferidas para uma cubeta de quartzo de caminho ótico padrão de 1 cm por meio de uma pipeta. Em seguida, os dados de absorvância de cada solução foram medidos separadamente na faixa de comprimento de onda de 293 a 299 nm utilizando um espectrofotômetro UV-Vis.

A seleção desta faixa de comprimento de onda foi baseada no espectro de varredura obtido para a emulsão analisada, Figura 36, que demonstrou uma absorção máxima na faixa de comprimento de onda mencionada, tornando-a a escolha adequada para as medições de óleos e graxas.

Outro aspecto a salientar na seção experimental é a ausência de extração prévia do óleo antes da análise. Em vez disso, os óleos e graxas foram analisados através do monitoramento da turbidez das soluções conforme suas concentrações.

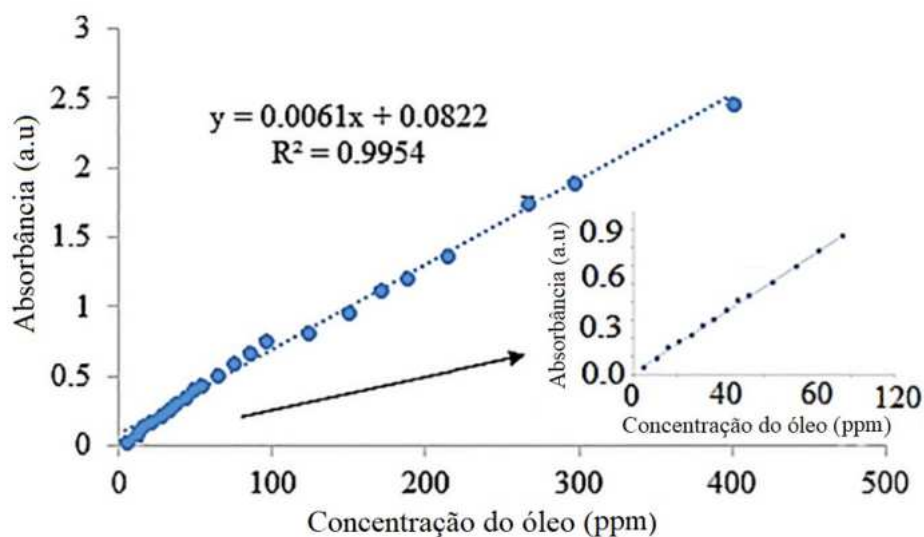
Foi elaborada uma curva de calibração, com variação de concentração de 1,0 a 400,0 ppm, conforme representado na Figura 37. Nessa curva, é perceptível o desvio da linearidade prevista pela Lei de *Lambert-Beer*, conforme discutido anteriormente. Nota-se que a relação linear se mantém até uma absorvância de 0,5, porém, acima desse valor, há um desvio da linearidade à medida que a concentração aumenta.

Figura 36– Espectro UV-Vis da amostra de óleo-em-água nas concentrações de 1,0 e 5,0ppm em contraste com o Branco



Adaptada de: KHORSHID (2021).

Figura 37– Curva de calibração da amostra de óleo-em-água nas concentrações de 1,0 a 400,0 ppm. A imagem adicionada mostra a linearidade dos valores de absorbância a baixas concentrações



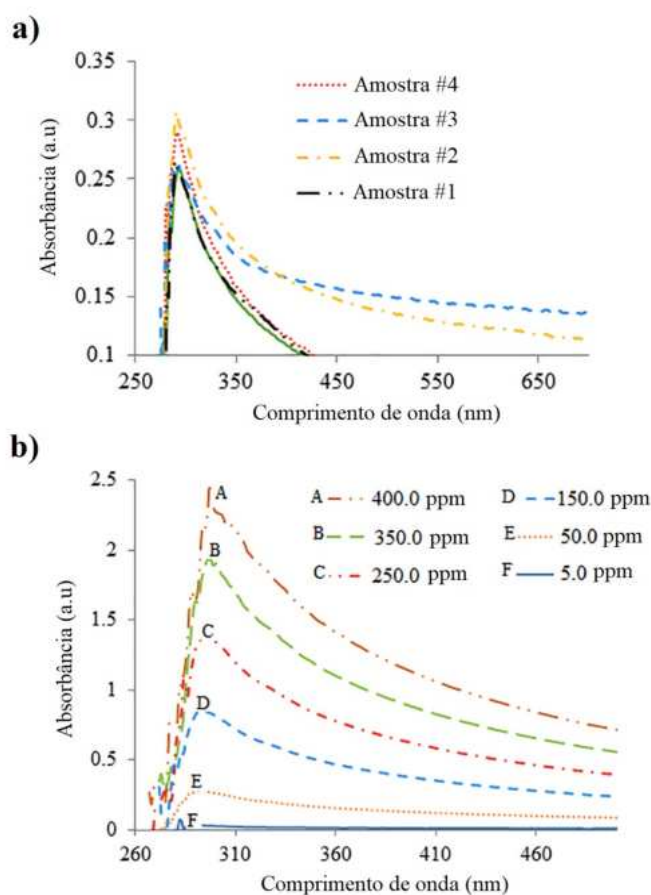
Adaptada de: KHORSHID (2021).

Para as soluções óleo-em-água, foram analisadas concentrações de 5, 50, 100, 150, 250, 350 e 400 ppm, acompanhadas pelos respectivos espectros de UV-Vis na Figura 38.b.

A reprodutibilidade e a precisão intermediária do método foram avaliadas por meio da realização de análises replicadas da solução óleo-em-água 50 ppm, Figura 38.a, submetidas a análises em diferentes intervalos de tempo, contudo estes foram omitidos.

Ao utilizar a equação da reta obtida na curva de calibração, pode-se estimar um valor de absorvância de aproximadamente 0,39 para a concentração de 50 ppm. No entanto, conforme demonstrado na Figura 38.b, o valor experimental de absorvância encontrado para essa concentração foi de cerca de 0,25, e os resultados das análises replicadas foram relativamente próximos a esse valor. Embora a curva de calibração apresente um  $R^2$  significativamente alto, é importante considerar que ela abrange uma faixa muito ampla de concentrações e isso compromete a linearidade da Lei de Lambert-Beer. Portanto, provavelmente o valor de 0,39 não seria tão suscetível de ser observado experimentalmente.

Figura 38– Espectros UV-Vis encontrados para (a) um experimento em quadruplicata de uma amostra na concentração de 50 ppm e (b) concentrações de 5 a 400 ppm



Adaptada de: KHORSHID (2021).

Khorshid e colaboradores (2021) observaram desvios padrão relativos para reprodutibilidade e precisão intermediária de 11,1% e 7,4%, respectivamente. Esses resultados ressaltam a consistência e a confiabilidade do método para análise da solução em diferentes intervalos de tempo. Além disso, o limite de detecção identificado pelos pesquisadores foi de 0,3 ppm para a concentração de óleos e graxas.

Embora os autores tenham concluído que o método apresenta confiabilidade, demonstrada por figuras de mérito satisfatórias, como um coeficiente de determinação robusto ( $R^2= 0,9954$ ) e um limite de detecção extremamente baixo, indicando que não é necessário realizar etapas de extração, a disponibilidade apenas dos espectros de absorção restringe a avaliação das concentrações de óleos e graxas. Isso impossibilita a obtenção de valores numéricos para comparação com as concentrações teóricas mencionadas, afetando a reprodutibilidade do método. Além disso, há uma questão de aplicabilidade, já que, sem a etapa de extração, o espectrofotômetro pode detectar possíveis interferentes além dos óleos e graxas em uma matriz complexa, como a água produzida, por exemplo. Quanto ao tipo de óleo analisado, trata-se de uma mistura composta por 75% de óleo parafínico e 25% de óleo aromático. Essa fração aromática é particularmente sensível ao método descrito no artigo. No entanto, a falta de dados quantitativos torna desafiadora tanto a análise das informações relacionadas a essa fração quanto a avaliação adequada da eficácia do método proposto.

#### 5.2.2.2 Análise do artigo publicado por KICH e BÖCKEL (2017)

Kich e Böckel (2017) conduziram um estudo sobre o emprego da espectrofotometria na região do ultravioleta como uma alternativa viável para a determinação de óleos e graxas em amostras de efluentes de postos de lavagens de carros e de oficinas mecânicas, comparando os resultados com o método gravimétrico, considerado o método oficial pela Resolução CONSEMA nº 355/2017, do Rio Grande do Sul. Além disso, os pesquisadores ressaltaram a relevância da análise desse parâmetro em efluentes visando à preservação ambiental, evidenciando os efeitos adversos desses contaminantes relacionados à descartes inadequados para os ecossistemas aquáticos.

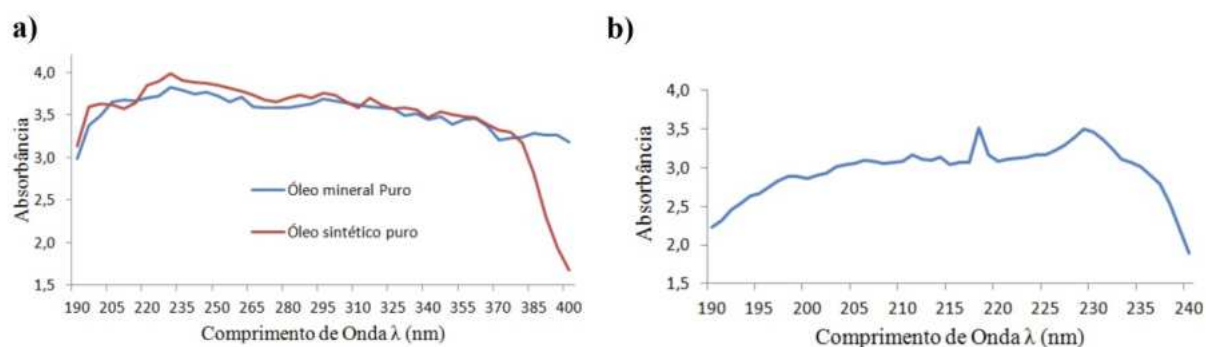
Na seção experimental, é destacado que foram examinadas amostras sintéticas, óleos lubrificantes mineral e sintético adquiridos em estabelecimentos locais, e amostras reais, obtidas de uma oficina mecânica.

As amostras sintéticas foram preparadas com o objetivo de estabelecer uma curva de calibração para o método espectrofotométrico ultravioleta, para posterior análise das amostras reais. Os óleos e graxas encontrados nos efluentes de oficinas mecânicas e postos de lavagem, as amostras reais, são originários de óleos lubrificantes que consistem em uma combinação de óleos minerais e sintéticos, sendo os óleos minerais os mais prevalentes, constituídos principalmente por hidrocarbonetos derivados do petróleo refinado. Portanto, na elaboração das amostras sintéticas, ambos os tipos de óleo foram empregados no experimento.

O solvente empregado na preparação das soluções sintéticas foi o clorofórmio. Para melhor comparação das técnicas o ideal seria ter utilizado o mesmo solvente em ambas, o n-hexano, porém os autores mencionaram que este não era adequado para análise pois em testes preliminares apresentou desvios da Lei de Lambert-Beer ao ser utilizado com o óleo em questão.

Na etapa inicial da análise, cada óleo lubrificante foi submetido a uma varredura espectral individual na faixa de 190 a 400 nm. Isso permitiu identificar a região de absorção máxima, para construção da curva analítica, que foi de 242 nm para ambos, Figura 39.a. Além disso, foi realizada a mesma varredura no clorofórmio, o qual apresentou um máximo de absorção em 229 nm, Figura 39.b.

Figura 39– Espectro de UV para (a) óleos lubrificantes sintético e mineral puros e (b) clorofórmio puro



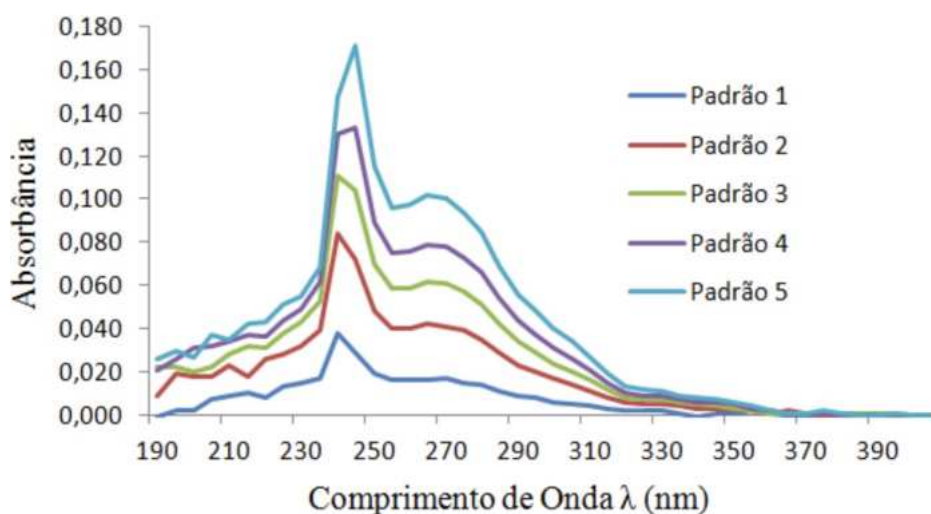
Adaptada de: KICH e BÖCKEL (2017).

Uma vez que a absorção máxima foi a mesma para ambos os óleos, os autores optaram por utilizar apenas o óleo mineral como padrão na análise, dada a sua predominância na composição dos óleos lubrificantes e, conseqüentemente, maior probabilidade de ser encontrado nas amostras reais.

Os autores selecionaram concentrações de 60,60; 121,20; 242,40 e 303,00 mg/L para a análise da curva, obtendo-se uma curva de equação  $y = 0,0007x + 0,0019$  e  $R^2 = 0,9985$ . A escolha dessas concentrações para construção da curva baseou-se nos resultados típicos encontrados para esse tipo de efluente, considerando a legislação que estabelece um limite de 10 mg/L. No entanto, os valores específicos dos resultados comumente encontrados não foram mencionados pelos autores.

Uma outra lacuna foi que, ao exibirem o espectro obtido para realização da curva na Figura 40, as concentrações utilizadas não são explicitamente identificadas, mas sim referidas como soluções padrão numeradas. É intuitivo, pela relação diretamente proporcional entre concentração e absorbância da Lei de *Lambert-Beer*, que 'Padrão 1' se refira a solução de menor concentração e a 'Padrão 5' a de maior concentração. Além disso, há uma concentração adicional na análise que não foi mencionada previamente.

Figura 40– Espectro de UV para as soluções padrão para construção da curva de calibração analítica



Fonte: KICH e BÖCKEL (2017).

Após a elaboração da curva, procedeu-se à preparação de uma amostra sintética do efluente em questão neste artigo. Para isso, foi preparada uma solução estoque contendo 5.510,00 mg/L de óleo lubrificante mineral em clorofórmio. A partir desta solução estoque, foi retirado 1,00 mL e adicionado a um funil de separação contendo 500 mL de água deionizada acidificada com 2 mL de HCl. Para calcular a concentração teórica desta amostra, inicia-se com a quantidade de óleo mineral dissolvido, que é de 5.510,00 mg/L x 1,00 mL, totalizando 5,51 mg. Em seguida, divide-se pelo volume total da solução, que é de 501,00 mL, ou 0,501 L (desconsiderando o volume de ácido clorídrico, pois não foi mencionado), resultando em uma concentração teórica de aproximadamente 11,00 mg/L. Então realizou-se uma extração líquido-líquido utilizando-se 25,00 mL de clorofórmio como solvente extrator. Após todas as etapas da ELL, a amostra foi submetida à análise em um espectrofotômetro no comprimento de onda de 242 nm para determinação dos óleos e graxas. A análise foi conduzida em triplicata.

Embora não seja explicitamente mencionado na seção experimental do artigo, na seção de resultados é apresentado um resultado de concentração da amostra sintética obtido por meio da gravimetria. Conforme mencionado na introdução, uma instituição credenciada realizou as análises por gravimetria, o que pode ser a explicação para este resultado.

Para a análise da amostra real, efluente oriundo de uma oficina mecânica, um laboratório credenciado realizou a coleta. Para sua preparação, 630 mL do efluente foram medidos em uma proveta e, a partir deste volume, os autores consideraram um fator de diluição de 20, provavelmente para que evitar desvios da Lei de Lambert-Beer, calculando assim 31,5 mL de clorofórmio como necessários para a extração líquido-líquido. O volume da amostra foi transferido para um funil de separação e, em partes, o clorofórmio foi adicionado à proveta e à frascaria de coleta da amostra para evitar perdas de resíduos, e então adicionado ao funil. Foram adicionados também 2 mL de ácido clorídrico para facilitar a quebra da emulsão e a solubilização do óleo no clorofórmio. Após a etapa de ELL, a amostra foi analisada no espectrofotômetro ultravioleta em 242 nm, em triplicata.

O efluente também passou por análise gravimétrica e, conforme mencionado, este não foi conduzido pelos autores, mas sim por um laboratório credenciado. Conforme as referências do artigo, o método gravimétrico empregado foi o SM

5520D, que utiliza extração por meio do método Soxhlet. De forma resumida, nesse método, a amostra é filtrada e o material retido no filtro passa por extração utilizando o equipamento Soxhlet, usando o n-hexano como solvente extrator. Após a extração, este é evaporado, restando apenas os óleos e graxas no recipiente, cuja determinação é feita da mesma maneira que no método 5520B, pela diferença de peso. O método padrão 5520D é preferido quando a analito possa conter frações de petróleo relativamente pesadas e muito polares (BAIRD, 2017).

Na seção de resultados, foram apresentadas as médias aritméticas dos valores obtidos a partir das triplicatas para a medição de óleos e graxas, tanto para as amostras sintéticas, Tabela 5, quanto para as amostras reais, Tabela 6.

Tabela 5– Resultados obtidos para a medição de óleos e graxas em ambos os métodos espectrofotométrico e gravimétrico, juntamente com erro relativo associado

<b>Resultados encontrados para Óleos e Graxas na Amostra Sintética</b>	
Concentração Teórica	11,00 mg/L
Espectrofotométrico UV	12,53 ± 0,13 mg/L
Gravimétrico	11,02 mg/L
Erro relativo	13,70%

Adaptada de: KICH e BÖCKEL (2017);

Tabela 6– Resultados obtidos para a medição para óleos e graxas em ambos os métodos espectrofotométrico e gravimétrico, juntamente com erro relativo associado

<b>Resultados encontrados para Óleos e Graxas na Amostra Real</b>	
Espectrofotométrico UV	3,91 ± 0,07 mg/L
Gravimétrico	4,35 mg/L
Erro relativo	10,11%

Adaptada de: KICH e BÖCKEL (2017).

Na Tabela 5, observa-se que o método gravimétrico produziu um resultado praticamente idêntico ao teórico, com um ínfimo erro relativo de apenas 0,18%. Em contraste, o método espectrofotométrico exibiu um erro de 13,70% em relação ao

gravimétrico. Além disso, o valor obtido foi superior ao teórico, sugerindo a possibilidade de interferências na análise devido à complexa composição do óleo lubrificante mineral analisado, que pode conter compostos aromáticos sensíveis à radiação ultravioleta. No entanto, do ponto de vista da análise estatística, o número de amostras é insuficiente, sendo apenas uma, o que impede qualquer inferência confiável sobre a população em geral. Para isso, os autores deveriam ter utilizado um maior número de amostras.

Na Tabela 6, ao contrário do que observado nas amostras sintéticas, o resultado do método espectrofotométrico foi inferior ao do gravimétrico, apresentando um erro relativo de 10,11%. Essa diferença pode estar relacionada ao tipo de óleo presente na amostra real. Como se trata de um efluente, não é possível ter certeza sobre sua composição, mas é possível que o óleo presente não seja tão sensível à técnica espectrofotométrica, ou seja, pode conter menos compostos aromáticos que interajam com a radiação ultravioleta no comprimento de onda selecionado, em comparação com a composição do óleo na amostra sintética. Outra possibilidade é que tenham ocorrido perdas durante a transferência da amostra ao longo da análise. Mesmo com a lavagem com o solvente, é possível que alguns resíduos de óleo tenham ficado aderidos ao funil ou ao frasco de coleta.

Segundo Kich e Böckel (2017), com estes erros relativos, a recuperação de óleo em ambas as amostras real e sintética foi de 89,89% e 86,30%, respectivamente, atendendo aos limites estabelecidos pelo método padrão de 85-115% de recuperação de óleo. Isso sugere que o método espectrofotométrico, apesar de apresentar um erro maior em comparação com o gravimétrico, ainda é eficaz para a medição de óleos e graxas em concentrações mais baixas. Isso se deve à sua maior rapidez, praticidade e menor número de etapas em comparação com o método gravimétrico.

Esta obra adere ao *Creative Commons Attribution International 4.0*.

### 5.2.3 AS APLICAÇÕES EM ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Dois artigos foram analisados a respeito da técnica de espectroscopia de IV. Um deles trata de um estudo de caso realizado em um campo de petróleo, onde foram analisadas amostras reais. No outro artigo, foi utilizado um óleo específico para criar amostras de água oleosa sintética. Em ambos os estudos, o método por

infravermelho foi considerado como uma alternativa ao método gravimétrico para aplicações *offshore*.

#### 5.2.3.1 Análise do artigo publicado por CARRAPATEIRA e FILHO (2019)

Carrapateira e Filho (2019) realizaram um estudo de caso na Bacia de Campos, mais especificamente no Campo de Peregrino, para comparar os métodos de análise gravimétrica e espectrofotométrica para medição de TOG na água produzida no Campo em questão. Sendo assim, neste estudo foram analisadas amostras reais de água de produção da indústria de óleo e gás.

Os métodos de referência mencionados no estudo foram o Método EPA 1664, para análise gravimétrica, que utiliza n-hexano como solvente extrator (EPA, 2010), e o Método ASTM D3921, para análise espectrofotométrica por infravermelho, que emprega o 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano (ASTM INTERNATIONAL, 2011), também conhecido como Freon-113, como solvente para extração dos óleos e graxas.

Uma vez que as amostras reais de água de produção foram analisadas, não há um valor conhecido de óleos e graxas na amostra. Portanto, os métodos foram comparados, com os resultados do método espectrofotométrico sendo avaliados em relação ao método gravimétrico, que é considerado a referência pela legislação CONAMA 393/2007.

O estudo se concentrou na comparação dos resultados obtidos por ambos os métodos ao longo do período de 2015 a 2018, durante o qual houve o descarte contínuo de água produzida, totalizando 1183 dias. Isso implicou, naturalmente, na análise de TOG por ambos os métodos em todos os meses desse período.

Na Tabela 7, foram registrados as médias e os desvios padrão anuais dos valores de TOG obtidos por ambos os métodos. Esses dados foram representados em um gráfico de barras na Figura 41, onde é evidente que os desvios padrão se sobrepõem para os resultados de ambas as técnicas. Isso sugere que os métodos apresentam resultados matematicamente similares, indicando que, para o tipo de óleo analisado, o método espectrofotométrico tem se mostrado uma alternativa eficaz para uso em operações *offshore*.

Outro aspecto importante discutido no artigo foi a constatação de que, na maioria dos casos analisados ao longo dos 1183 dias de amostragem de água

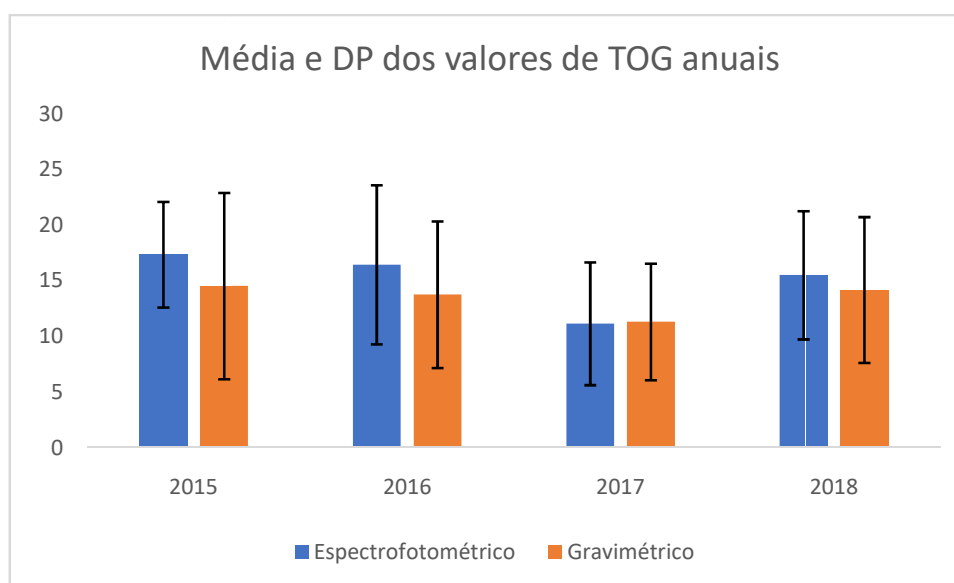
produzida, aproximadamente 70% dos resultados do método espectrofotométrico foram iguais ou superiores aos obtidos pelo método gravimétrico. Essa observação é positiva, uma vez que, na prática, é mais relevante que o resultado gravimétrico seja inferior em comparação ao espectrofotométrico. Tal constatação reforça a eficácia deste método como uma alternativa viável para a medição do óleo em questão.

Tabela 7–Determinação de TOG em 2015-2018, pelos métodos gravimétrico e espectrofotométrico

Ano	Média TOG Espect. (ppm)	Desvio Padrão Espect.	Média TOG Grav. (ppm)	Desvio Padrão Grav.
2015	17,34	4,75	14,52	8,37
2016	16,44	7,15	13,75	6,59
2017	11,14	5,51	11,31	5,23
2018	15,5	5,76	14,17	6,55

Adaptada de: CARRAPATEIRA e FILHO (2019);

Figura 41–Determinação de TOG em 2015-2018, pelos métodos gravimétrico e espectrofotométrico



Adaptada de: CARRAPATEIRA e FILHO(2019).

De maneira geral, algumas lacunas foram identificadas no artigo. Primeiramente, destaca-se a omissão do tipo específico de óleo produzido no Campo de Peregrino, possivelmente devido à confidencialidade mantida pela

operadora. Contudo, do ponto de vista da pesquisa acadêmica, essa lacuna é relevante, pois limita a capacidade de aprofundar a discussão sobre o desempenho dos solventes utilizados para o tipo de óleo analisado. Além disso, os limites de detecção das técnicas empregadas não foram mencionados.

#### 5.2.3.2 Análise do artigo publicado por FERRAÇO BRANT, et al. (2023)

Neste estudo, os pesquisadores investigaram o uso da técnica de infravermelho como um método alternativo para ambientes *offshore*, estabelecendo uma correlação com o método gravimétrico ao analisar amostras sintéticas de água oleosa contendo óleo P52 e, para isso, ambos os métodos foram empregados no estudo. Contudo, os autores não oferecem detalhes sobre o tipo ou composição específica do óleo P52, sua origem ou qualquer outra informação além do nome pelo qual é conhecido.

As amostras padronizadas de água oleosa foram desenvolvidas para que pudessem ser empregadas na validação de metodologias analíticas para a determinação de TOG, especialmente no contexto do monitoramento ambiental e conformidade com entidades regulatórias na indústria petrolífera.

O preparo da água oleosa é abordado logo na seção experimental do artigo. Os pesquisadores avaliaram duas técnicas de preparo para os padrões sintéticos de água oleosa. Na abordagem inicial, alíquotas de óleo foram medidas e colocadas em um recipiente de polietileno de alta densidade. Em seguida, 900 mL de uma solução de NaCl a 3,5% foram adicionados, além de HCl redução do pH a 2. O sistema foi homogeneizado utilizando um misturador de ultra-turrax. Na segunda abordagem, uma camada de 31,5g de NaCl foi disposta em um cadinho de porcelana, seguido pela medição das massas de óleo sobre essa superfície salina. Posteriormente, esse conteúdo foi transferido de forma quantitativa para um recipiente de vidro âmbar contendo previamente 900 mL de água, acidificada com HCl até alcançar um pH de 2. Em seguida, ocorreu a homogeneização deste sistema utilizando uma mesa agitadora. Os resultados foram listados na Tabela 8.

O artigo adotou uma abordagem metodológica distinta, não mencionando um método gravimétrico convencional. Descreveu-se o seguinte procedimento: Os padrões sintéticos de TOG foram transferidos para um funil de separação de 1.000 mL, onde foram submetidos a três extrações utilizando 30 mL de n-hexano. Após

cada extração, uma cama de sulfato de sódio anidro foi empregada para eliminar resíduos aquosos, e os extratos foram transferidos para frascos de vidro com peso constante. Posteriormente, os óleos e gorduras foram completamente secos em um banho-maria a 70°C e pesados até atingirem estabilidade. Vale ressaltar que, principalmente, o método diverge do padrão quanto ao volume da amostra (900 mL em vez de 1.000 mL) e à temperatura de extração (70°C em vez de 85°C).

Tabela 8– Resultados da determinação de TOG pelo método gravimétrico nas diferentes abordagens de preparação de água oleosa sintética, uma usando o recipiente polimérico e outra utilizando a cama de NaCl

padrões de TOG	massa de óleo utilizada para preparar os padrões (mg)	massa de óleo recuperada na extração (mg)	recuperação de óleo (%)	média de recuperação de óleo (%)	coeficiente de variação (%)
Recipiente polimérico					
1	36,333	10,355	28,5	37,04	17,8
2	36,444	15,051	41,3		
3	36,222	16,191	44,7		
4	36,548	11,805	32,3		
5	36,222	13,909	38,4		
Cama de NaCl					
1	36,258	30,602	84,4	84,86	3,3
2	36,222	29,774	82,2		
3	36,485	31,742	87,0		
4	36,333	29,902	82,3		
5	36,521	32,285	88,4		

Adaptada de: FERRAÇO BRANT (2023).

Ao analisar os dados apresentados na Tabela 8, pode-se avaliar a eficácia dos métodos de preparação de amostras utilizados. No método do recipiente polimérico, uma perda considerável de óleo é observada, resultando em uma recuperação média de apenas 37,04%. Essa disparidade é atribuída principalmente à aderência do óleo às paredes do recipiente e ao homogeneizador utilizado durante o processo. Além disso, os resultados exibem uma inconsistência significativa, com um coeficiente de variação de aproximadamente 17,8%, cerca de cinco vezes superior ao registrado no outro método.

Por outro lado, no método da cama de NaCl, a perda decorrente da aderência é contornada, uma vez que o óleo é diretamente introduzido no sal e, ao ser transferido para a solução, não há necessidade de adição de qualquer dispositivo para homogeneização ao se utilizar a mesa agitadora. Como resultado, os dados revelam uma recuperação média de óleo de aproximadamente 85%, com um coeficiente de variação de apenas 3,3%. Isso indica que este é mais consistente e promissor em comparação ao primeiro método de preparação de água oleosa utilizado.

Adicionalmente, para validação do método gravimétrico, foram conduzidas análises abrangendo uma gama mais ampla de concentrações, variando de 5 a 70 mg/L. Esta abordagem permitiu avaliar a quantidade de óleo presente no extrato de n-hexano após evaporação, em comparação com a massa inicial de óleo contida na amostra, como demonstrado na Tabela 9.

É possível observar que, para concentrações até 30 mg/L, as taxas de recuperação atingiram cerca de 85%, enquanto para concentrações de 40 a 70 mg/L, as taxas foram de aproximadamente 73%. Isso pode ser explicado pela etapa de evaporação do solvente, na qual ocorre perdas pela volatilização de compostos mais leves. Esses compostos, solvatados por moléculas de n-hexano, são carregados junto com o solvente evaporado, levando a uma diminuição na recuperação desses componentes durante a análise.

Por outro lado, compostos de alto peso molecular presentes na amostra de óleo, que são mais pesados e menos voláteis, podem não ser recuperados de maneira eficiente em extrações líquido-líquido. As técnicas de extração líquido/líquido são comumente utilizadas para isolar e extrair compostos específicos de uma mistura com base em sua solubilidade em diferentes solventes. No entanto, esses compostos de alto peso molecular podem ter solubilidade limitada no solvente de extração, no caso o n-hexano, ou podem formar complexos que são desafiadores de extrair efetivamente, resultando em taxas de recuperação mais baixas para esses compostos durante o processo de extração.

Para o método infravermelho, foi utilizado o método padrão ASTM 8193. Este aborda a determinação do teor de óleos e graxas que pode ser extraído de amostras de água ou águas residuais por meio de ciclo-hexano, medido por espectroscopia de infravermelho não-dispersiva na faixa de 1370-1380  $\text{cm}^{-1}$  (ASTM INTERNATIONAL,

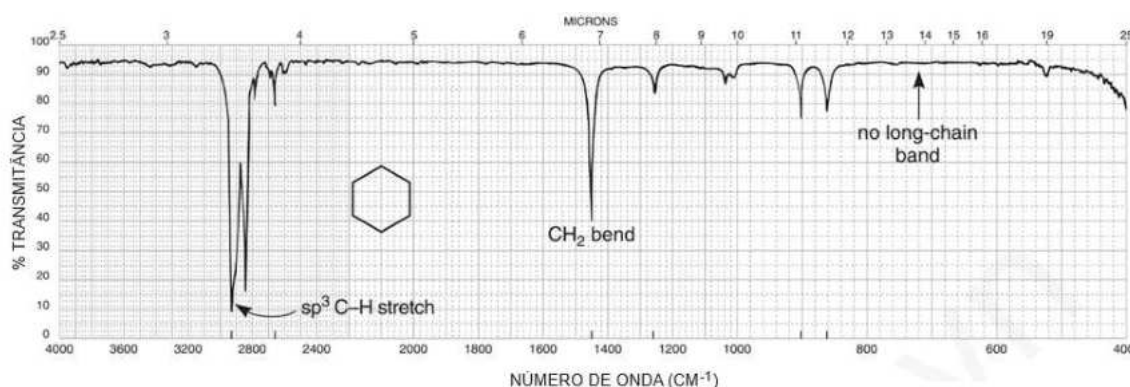
2018). Essa faixa do espectro infravermelho é crucial, pois é onde os principais componentes de óleos e graxas absorvem a luz. Mais especificamente, ela revela as vibrações de deformação angular das ligações C-H, principalmente dos grupos metil e metilenos. É por este motivo que o ciclohexano pode ser utilizado na análise, já que não absorve nessa faixa por não conter grupamentos CH<sub>3</sub>, onde pode-se notar que não há banda na região de 1370-1380 que seriam referentes às vibrações de deformação angular de grupamentos CH<sub>3</sub>, como observado em seu espectro de IV na Figura 42 (PAVIA, 2010).

Tabela 9– Resultado da avaliação de exatidão e precisão na preparação de padrões de água oleosa do procedimento desenvolvido

concentração teórica de TOG (mg/L)	recuperação média de óleo (%)	coeficiente de variação (%) (n=5)
5	85,0	7,1
10	83,0	11,0
30	87,0	5,0
40	75,0	6,2
60	73,0	3,8
70	70,0	5,9

Adaptada de: FERRAÇO BRANT (2023).

Figura 42– Espectro de infravermelho do ciclohexano



Fonte: PAVIA (2010).

Para fins de estudo comparativo ao método gravimétrico, foram preparadas cinco amostras de água oleosa contendo o óleo P52, todas com a mesma concentração teórica de 40 mg/L para análise pelo método por absorção no

infravermelho, ASTM D8193. A escolha deste método específico foi fundamentada na intenção de utilizar um equipamento *offshore* cujo funcionamento está alinhado a este procedimento padrão.

Por ser um método indireto, os pesquisadores criaram uma curva de calibração abrangendo uma faixa de concentrações de 12 a 220 mg/L. A equação resultante da regressão linear foi  $y = 0,2966x + 0,1203$ , com um coeficiente de determinação de 0,9968, o que sugere resultados bastante confiáveis para esse método. Segundo os autores, as concentrações de TOG pelo método infravermelho foram calculadas a partir desta curva.

A determinação da recuperação de óleo foi realizada como descrito no método padrão, que envolve a comparação da concentração de TOG encontrada no extrato de ciclohexano com a concentração inicial da amostra, fixada em 40 mg/L. Os resultados correspondentes estão detalhados na Tabela 10.

Tabela 10– Resultados de recuperação de óleo obtidos nas amostras sintéticas preparadas com óleo P52 após determinação do TOG pelo método ASTM 8193 com quantificação feita pela curva de calibração preparada com padrões sintéticos de água oleosa

réplicas	recuperação de óleo (%)	recuperação média (%)	coeficiente de variação (n=5) (%)
1	107,7		
2	108,5		
3	100,6	105,2	4,0
4	108,5		
5	100,6		

Adaptada de: FERRAÇO BRANT (2023).

De acordo com o método ASTM D8193, são esperados resultados de recuperação de óleo entre 70-130%. Este intervalo leva em conta o desafio de assegurar que todas as alíquotas da amostra tenham o mesmo valor exato de concentração, dada a propensão do analito em aderir às superfícies. Caso a recuperação estivesse fora desta faixa, significaria que a matriz está sendo um interferente de análise (ASTM, 2018).

Na Tabela 10, é possível notar que o valor médio de recuperação de óleo foi de 105,2%, o que fornece um resultado mais restrito e está dentro da margem estimada pelo método padrão. Os resultados da análise pelo método de IV indicam que ele foi eficaz na determinação do TOG do óleo P52, mostrando-se semelhante ao valor teórico, o que estabelece a aceitação da validação da correlação entre os métodos.

Além disso, em relação à composição do óleo, de acordo com Pavia e colaboradores (2010), as ligações C=C, características dos compostos aromáticos, geralmente apresentam absorções moderadas a intensas na faixa de 1600 a 1450  $\text{cm}^{-1}$ , sugerindo a frequentemente a presença de um anel aromático. Ao considerar a frequência de IV selecionada pelo método ASTM D8193 para análise, que está entre 1370 e 1380  $\text{cm}^{-1}$ , e os altos percentuais de recuperação de óleo obtidos pela técnica, é razoável presumir que o óleo P52 possa ser de caráter parafínico, uma vez que é a fração química alvo desta faixa de frequência de infravermelho.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diferentes técnicas foram avaliadas, Figura 43, por meio dos resultados de alguns estudos disponíveis na literatura sobre a aplicação de métodos de determinação de TOG em efluentes oleosos, como a água de produção.

Figura 43 - Ilustração que mostra a comparação entre os diferentes métodos de determinação de TOG abordados no trabalho

<b>Gravimetria</b>	<b>Fluorimetria</b> 	<b>Infravermelho</b> 	<b>UV-Vis</b> 
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Método clássico</li> <li>- Não pode ser utilizado <i>offshore</i></li> <li>- Métodos padrão:               <ul style="list-style-type: none"> <li>- SM 5520 B</li> <li>- EPA 1664A</li> </ul> </li> <li>- Determinação por diferença de peso</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Método instrumental espectrométrico</li> <li>- Pode ser utilizado <i>offshore</i></li> <li>- Até o momento, não possui um método padrão;</li> <li>- Após excitação eletrônica, mede a emissão de luz</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Método instrumental espectrométrico</li> <li>- Pode ser utilizado <i>offshore</i></li> <li>- Métodos padrão:               <ul style="list-style-type: none"> <li>- SM 5520 C</li> <li>- ASTM D8193</li> </ul> </li> <li>- Mede vibrações e rotações moleculares</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Método instrumental espectrométrico</li> <li>- Pode ser utilizado <i>offshore</i></li> <li>- Até o momento, não possui um método padrão;</li> <li>- Mede transições eletrônicas entre níveis</li> </ul>

Fonte: Autoria própria.

Considerando o panorama geral, os métodos baseados na espectrometria na região do infravermelho e gravimétrico apresentaram melhor desempenho na determinação de TOG em águas contendo óleos de caráter parafínico, enquanto as técnicas de fluorimetria e ultravioleta-visível se mostraram mais adequadas para óleos de caráter aromático. Essas diferenças podem ser atribuídas aos princípios fundamentais de cada técnica, que explicam sua adequação a determinados tipos de óleo.

Dessa forma, sugere-se um importante potencial, na indústria de óleo e gás, do emprego das técnicas espectrométricas de fluorescência e de ultravioleta-visível para a análise de TOG em águas produzidas/oleosas provenientes da produção óleos de caráter aromático. Já para águas produzidas/oleosas contendo óleos parafínicos, as técnicas de infravermelho e de gravimetria se mostram mais adequadas.

Como limitação das técnicas, pode-se ressaltar a possibilidade de interferentes de análise presentes na água de produção, a exigência do uso de solventes particulares assim como a necessidade de equipamentos específicos para tal.

Além disso, ao longo deste estudo, foi notada uma carência significativa de estudos científicos específicos sobre determinação de óleos e graxas aplicadas a água de produção/oleosa, uma questão de grande relevância ambiental global. Especificamente neste contexto, há uma lacuna de estudos que adotam a fluorimetria como método alternativo, onde apenas um artigo adequado ao tema foi encontrado. Além disso, é frequente a omissão por parte dos autores em relação à especificação do tipo de óleo analisado, com pouca ou nenhuma informação sobre esse aspecto em diversos artigos analisados. Essa lacuna compromete a possibilidade de realizar comparações entre os métodos, avaliar o desempenho dos solventes utilizados e a eficácia de ambos para cada tipo de óleo, bem como garantir a reprodutibilidade dos estudos sobre a temática.

Um trabalho comparativo com os resultados obtidos pelas mesmas amostras, em diferentes técnicas faz-se necessário para avaliar se os diferentes métodos fornecem resultados significativamente semelhantes com 95% de confiança. Uma sugestão pertinente é que o setor da indústria de óleo e gás intensifique seus investimentos em pesquisas neste tema. Apesar da transição energética em curso,

este setor continuará a desempenhar um papel significativo na produção de petróleo e gás por muitos anos, resultando em uma considerável geração de água produzida.

Portanto, além das limitações e potencialidades das técnicas abordadas, esses resultados reforçam a necessidade de mais estudos sobre o tema em específico, incluindo uma análise comparativa das diferentes técnicas de quantificação de TOG e alternativas de disposição de água produzida, como a reinjeção.

## REFERÊNCIAS

ABBAS, A. et al. **Oilfield-produced water characteristics and treatment technologies: a mini review**. In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, p. 012063, 2021.

ALBANI, J. R. **Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy**. John Wiley & Sons, 2007.

ALMEIDA, C. M. M. et al. **Optimization and validation of FTIR method with tetrachloroethylene for determination of oils and grease in water matrices**. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 24, p. 1403-1413, 2013.

ANP. **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural**. Superintendência de Desenvolvimento e Produção - SDP, 2020. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/boletins-anp/boletins/arquivos-bmppgn/2020/2020-02-boletim.pdf>>. Acesso em: 26 set. 2023.

ASHTON, C.; DUFFIE, D. **Crossed wires: the hall effect in substance use disorder**. MOJ Addict Med Ther, v. 7, n. 1, p. 1-2, 2022.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Practices for General Techniques of Ultraviolet-Visible Quantitative Analysis**. ASTM E169 – 16, Estados Unidos, 2022. Disponível em: <<https://ctech.repligen.com/wp-content/uploads/2021/03/ASTM-Std-Practices-for-General-UV-VIS-Quantitative-Analysis-1.pdf>>. Acesso em: 6 mar. 2024.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Method for Oil and Grease and Petroleum Hydrocarbons in Water**. ASTM D3921-96 (Reapproved 2011), Estados Unidos, 2011. Disponível em: <<https://cdn.standards.iteh.ai/samples/77160/b97c4751e31b431094c57fdef2406d74/ASTM-D3921-96-2011-.pdf>>. Acesso em: 9 abr. 2024.

ASTM INTERNATIONAL. **Standard Test Method for Oil and Grease and Petroleum Hydrocarbons in Water**. ASTM D 8193-18, Estados Unidos, 2018. Disponível em: <<https://cdn.standards.iteh.ai/samples/102116/f602b72fb98943d68ff604d7ceea0f61/ASTM-D8193-18.pdf>>. Acesso em: 16 abr. 2024.

ATKINS, P. et al. **Princípios de Química-: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. Bookman Editora, 2018.

BAIRD, R. et al. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23. ed. Washington, Dc: American Public Health Association, 2017.

BRASIL. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução no 393, 8 de Agosto de 2007**. Ministério do Meio Ambiente. Publicada no DOU no 153, Seção 1, páginas 72-73, 9 de agosto de 2007.

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

CAMPOS, J. C. et al. **Oilfield wastewater treatment by combined microfiltration and biological processes**. Water Research, v. 36, n. 1, p. 95-104, 2002.

CARDOSO, M.R.G. et al. **Análise de Conteúdo: Uma Metodologia de Pesquisa Qualitativa**. Cadernos da FUCAMP, v. 20, n. 43, 2021.

CARRAPATEIRA, C. G.; FILHO, J. G. D. **Análise do teor de óleo e graxa da água produzida – estudo de caso na Bacia de Campos**. XXIII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos (ISSN 2318-0358), 2019. Disponível em: <<http://abrh.s3.amazonaws.com/Eventos/Trabalhos/107/XXIII-SBRH1553-2-20190812-221126.pdf>>. Acesso em 02 mai. 2023.

CEOLIN, M. **Pré-sal: como este recurso nacional está sendo aproveitado?**, Abr.2022. Disponível em: <<https://www.politize.com.br/pre-sal/>>. Acesso em 30 jul. 2023.

CLAYDEN, J. et al. **Organic Chemistry**. 2. ed. Estados Unidos: Oxford University Press, 2012.

DA SILVA, C. M.F. et al. **Correlation between Methods to Determine Total Oil and Grease in Synthetic Oily Water Using Heavy Oil: Gravimetry vs Fluorimetry**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 61, n. 50, p. 18243-18249, 2022.

DAMASCENO, H. **Tudo são ondas: espectro eletromagnético**. CienTech-USP, 2021. Disponível em: <<https://www.parquecientec.usp.br/passeio-virtual/tudo-sao-ondas/o-espectro-eletromagnetico>>. Acesso em: 28 fev. 2024.

DEAN, J. R. **Methods for Environmental Trace Analysis**. John Wiley and Sons, 2003.

EPA. **Method 1664, Revision B: n-Hexane Extractable Material (HEM; Oil and Grease) and Silica Gel Treated n-Hexane Extractable Material (SGT-HEM; Non-polar Material) by Extraction and Gravimetry**. Environmental Protection Agency, EPA 1664, Revisão B, Estados Unidos, 2010. Disponível em: <[https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-08/documents/method\\_1664b\\_2010.pdf](https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-08/documents/method_1664b_2010.pdf)>. Acesso em 9 abr. 2024.

ESHELMAN, E. et al. **Detecting aromatic compounds on planetary surfaces using ultraviolet time-resolved fluorescence spectroscopy**. Planetary and Space Science, v. 151, p. 1-10, 2018.

FAHIM, M. A. et al. **Fundamentals of Petroleum Refining**. Amsterdam, Elsevier, 2010.

FAN, T. et al. **Evaluating crude oils by SARA analysis**. In: SPE Improved Oil Recovery Conference. SPE, 2002. p. SPE-75228-MS.

FERRAÇO BRANT, V. et al. **Development of Synthetic Aqueous Oil and Grease Standards for Determination of TOG in Produced Water: Evaluation of Alternative Methods for Application in an Offshore Environment**. ACS omega, v. 8, n. 29, p. 26317-26324, 2023.

FINGAS, M. **The Chemistry of Oil and Petroleum Products**. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2022.

FRIGELAR. **Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ)**. R-22, Clorodifluormetano, 2014. Disponível em: <<https://eos.com.br/suaempresa/wp-content/uploads/2015/09/FISPQ-R-22.pdf>>. Acesso em: 16 abr. 2024.

G1. **Petrobras firma acordo com Ibama para mudança no descarte de água das plataformas e pagará R\$ 100 milhões para reparar danos**. 26 fev. 2018. Disponível em: <<https://g1.globo.com/economia/noticia/petrobras-firma-acordo-com-ibama-para-mudanca-no-descarte-de-agua-das-plataformas-e-pagara-r-100-milhoes-para-reparar-danos.ghtml>>. Acesso em 14 ago. 2023.

GABARDO, I. T. **Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar**. Tese (Doutorado) – Curso em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2007. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/17801/1/IreneTG.pdf>>. Acesso em 14 ago. 2023.

GALLANT, T. **“How to accurately measure water in crude oil and why is it so important.”**. Petrochemical, Chemical & Energy, 2024. Disponível em: <<https://www.petro-online.com/news/analytical-instrumentation/11/ech-scientific/how-to-accurately-measure-water-in-crude-oil-and-why-is-it-so-important/53682#:~:text=The%20accurate%20analysis%20of%20a>>. Acesso em: 3 maio. 2024.

GOBBI, L. C. A. **Tratamento de Água Oleosa por Eletrofloculação**. Tese (Doutorado) – Curso em Energia, Centro Universitário Norte do Espírito Santo, Espírito Santo, 2013. Disponível em:

<[https://sappg.ufes.br/tese\\_drupal//tese\\_6753\\_LorenaGobbi.pdf](https://sappg.ufes.br/tese_drupal//tese_6753_LorenaGobbi.pdf)> Acesso em: 3 mai. 24.

GOMES, P. A. P. **Gestão Ambiental da Água Produzida na Indústria De Petróleo: Melhores Práticas e Experiências Internacionais**. Dissertação (Mestrado) – Curso de Ciências Em Planejamento Energético, COPPE, Rio de Janeiro, 2014. Disponível em:

<[http://www.ppe.ufrj.br/images/publica%C3%A7%C3%B5es/mestrado/Ana\\_Paula\\_Pereira\\_Gomes.pdf](http://www.ppe.ufrj.br/images/publica%C3%A7%C3%B5es/mestrado/Ana_Paula_Pereira_Gomes.pdf)>. Acesso em 08 ago. 2023.

GUEDES, I. **GoConqr– PETRÓLEO**, [s.d]. Disponível em:

<[https://www.goconqr.com/p/12474567/note\\_page/657731](https://www.goconqr.com/p/12474567/note_page/657731)>. Acesso em: 30 out. 2023.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2017.

HEDAR, Y. et al. **Pollution Impact and Alternative Treatment for Produced Water**. E3S Web Conference v.31, n. 03004, p 1-12, 2018. Disponível em:

<[https://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/pdf/2018/06/e3sconf\\_icenis2018\\_03004.pdf](https://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/pdf/2018/06/e3sconf_icenis2018_03004.pdf)>. Acesso em 26 abr. 2023.

HIGGINS, F. **Environmentally friendly oil in water analysis by FTIR spectroscopy based on ASTM D7678-11**. Agilent Technologies, Danbury, CT, USA, 2012.

Hill, T. et al. **Handbook of sample preparation**. Estados Unidos: John Wiley and Sons, Inc. p. 39-51, 2010.

HORIBA SCIENTIFIC. **“What is Fluorescence Spectroscopy?”**, [s.d.]. Disponível em: <<https://www.horiba.com/cze/scientific/technologies/fluorescence-spectroscopy/what-is-fluorescence-spectroscopy/>>. Acesso em 04 mai. 2023.

HORIBA STORE. **Solvent S-316 #5200100690**. [s.d.]. Disponível em: <<https://store.eu.horiba.com/products/s-316>>. Acesso em: 8 mar. 2024.

JAFARI, M. J. **Application of Vibrational Spectroscopy in Organic Electronics**. Tese (Doutorado) – Curso em Ciência e Tecnologia. Linköping University Electronic Press, 2017.

JAMESON, D.M. **Introduction to fluorescence**. Estados Unidos: Taylor & Francis Group, 2014.

JEFFERY, G. H.; et al. **Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis**. 5. ed. Estados Unidos: Longman Scientific & Technical, 1989.

JOHNSON, B. M. et al. **Chemical, physical, and risk characterization of natural gas storage produced waters**. Water, air, and soil pollution, v. 191, p. 33-54, 2008.

KAREVAN, A. et al. **Automated High-Performance Liquid Chromatography for SARA Analysis (SARA-HPLC)**. Energy & Fuels, v. 35, n. 21, p. 17642-17650, 2021.

KAREVAN, A. et al. **Standardized High-performance liquid chromatography to replace conventional methods for determination of saturate, aromatic, resin, and asphaltene (SARA) fractions**. ACS omega, v. 7, n. 22, p. 18897-18903, 2022.

KHORSHID, Z. B., et al. **UV-Vis. spectrophotometric method for oil and grease determination in water, soil and different mediates based on emulsion**. MicrochemicalJournal, v. 160, p. 105620, 2021.

KICH, M.; BÖCKEL, W. J. **Análise de óleos e graxas em efluentes por espectrofotometria**. Estação Científica (UNIFAP), v. 7, n. 3, 2017.

KORPI-STEINER, N. L. et al. **Comparative analysis of fecal fat quantitation via nuclear magnetic resonance spectroscopy (1H NMR) and gravimetry**. ClinicaChimica Acta, Elsevier, v. 400, n. 1-2, p. 33-36, 2009.

LAKE, L. W. **Petroleum engineering handbook**. Edition-in-chief, Society Of Petroleum Engineers, University of Texas, Austin, 2006.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. Boston, MA: Springer, Estados Unidos, 2006.

LEE, K; NEFF, J. **Produced water: Environmental Risks and Advances In Mitigation Technologies**. Springer Science & Business Media, 2011.

LEITE, D. O.; PRADO, R. J. **Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o Ensino Médio**. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 34, p. 2504, 2012.

LIN, S. Y. **Ultraviolet spectrophotometry**. Methods in lignin chemistry. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1992. p. 217-232, 1992.

LIU, Q. et al. **A visual measurement of water content of crude oil based on image grayscale accumulated value difference**. Sensors, v. 19, n. 13, p. 2963, 2019.

MANGONI, A. **Spettroscopia UV: Fondamenti di Spettroscopia Molecolare**. 2008. Apresentação do PowerPoint. Disponível em: <<https://www.docenti.unina.it/webdocenti-be/allegati/materiale-didattico/6569>>. Acesso em: 5 mar. 2024.

MARTINHO, J. M. G. **Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível**. Revista QUÍMICA, Vol. 52, p. 44, 1994.

MEASURLABS. **UV-Visible Spectroscopy - UV-Vis**. 2023. Disponível em: <<https://measurlabs.com/methods/uv-visible-spectroscopy/#:~:text=The%20primary%20limitation%20of%20UV>>. Acesso em 14 ago. 2023.

MEGALE, B.; TALENTO, A. **“Ibama acusa Petrobras de fraude ambiental”**. O Globo, n. 30863, 05 fev. 2018. País, p. 3. Disponível em: <<https://oglobo.globo.com/politica/ibama-acusa-petrobras-de-fraude-ambiental-2-22364076>>. Acesso em: 21 fev. 2024.

MOHAJER, K. **Determining Moisture Content in Crude Oil: Karl Fischer vs. Distillation vs. Centrifuge**. KAM CONTROLS, INC., Estados Unidos, 2019.

MORAES, R. **Análise de Conteúdo**. Revista Educação, Porto Alegre, v. 22, n. 37, p. 7-32, 1999.

MRC. **All You Need To Know About UV-Vis Spectrophotometer**. Disponível em: <<https://www.mrclab.com/all-you-need-to-know-about-uv-vis-spectrophotometer#:~:text=Advantages%20and%20Disadvantages%20of%20UV%20DVis%20spectroscopy&text=You%20can%20use%20it%20to%20identify%20and%20quantify%20substances%20in>>. Acesso em 14 ago. 2023.

NARESH, K. **Applications of fluorescence spectroscopy**. Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences, v. 974, p. 2115, 2014.

NEFF, J.; et al. **Produced Water: Overview of Composition, Fates, and Effects**. Produced Water, Springer Science p. 3–54, 2011.

NEPSTAD, R. et al. **An impact-based environmental risk assessment model toolbox for offshore produced water discharges**. Marine Pollution Bulletin, v. 191, p. 114979–114979, 1 jun. 2023.

NG, L. M.; SIMMONS, R. **Infrared spectroscopy**. Analytical chemistry, v. 71, n. 12, p. 343-350, 1999.

PASSOS, M.; SARAIVA, M. L. **Detection in UV-visible spectrophotometry: Detectors, detection systems, and detection strategies**. Measurement, v. 135, p. 896-904, 2019.

PASSOS, N. C. S. T. **Análise de procedimentos numéricos para simulação de fluxo bifásico em meios porosos heterogêneos**. Dissertação (Mestrado) – Curso de Engenharia Civil, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: <[https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/23193/23193\\_1.PDF](https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/23193/23193_1.PDF)>. Acesso em 30 abr. 2023.

PAVIA, D. et al. **Introdução à espectroscopia: Tradução da 4ª edição norteamericana**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PERKINELMER. **Determination of Aromatic, Paraffinic, and Naphthenic Compounds in Petroleum Oils by Supercritical Fluid Chromatography**, [s.d.]. Disponível em: <https://resources.perkinelmer.com/corporate/cmsresources/images/determination%20of%20aromatic,%20paraffinic%20and.pdf>. Acesso em: 26 set. 2023.

PILLING, S. **Físico-Química Experimental II: Introdução à espectrofotometria e Lei de Lambert-Beer**. Bacharelado em Química e Engenharia Química, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, São Paulo, 2021. Disponível em: < <https://docplayer.com.br/7107921-Fisico-quimica-experimental-ii-bacharelado-em-quimica-engenharia-quimica.html>> Acesso em: 3 nov. 2023.

PROGRAMA ÁGUA AZUL. **Óleos e Graxas**, 2015. Disponível em: <[http://programaaguaazul.ct.ufrn.br/indicadores/indicadores\\_ambientais/?id=15](http://programaaguaazul.ct.ufrn.br/indicadores/indicadores_ambientais/?id=15)>. Acesso em: 10 dez. 2023.

PROLAB. **Espectrofotômetro Digital Faixa de 190 a 1100nm UV-VIS Automático e Largura de Banda de 2nm**. Prolab Loja, [s.d.]. Disponível em: <<https://www.lojaprolab.com.br/espectrofotometro-digital-faixa-de-190-a-1100nm-uv-vis-automatgico-e-largura-de-banda-de-2nm-80350>>. Acesso em: 4 mar. 2024.

RIAZI, M. R. **Characterization and Properties of Petroleum Fractions**. ASTM international, 2005.

ROCHA, F. R. P. **Métodos instrumentais de análise química**. Universidade de São Paulo, 2020. Apresentação de Power Point. Disponível em: <[https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5663651/mod\\_resource/content/1/Espectrofotometria%20UV-vis.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5663651/mod_resource/content/1/Espectrofotometria%20UV-vis.pdf)>. Acesso em: 16 de jun 2024.

SADEGHBEIGI, R. **Fluid catalytic cracking handbook: An expert guide to the practical operation, design, and optimization of FCC units**. Butterworth-Heinemann, 2020.

SANTOS, R. G. et al. **An Overview of Heavy Oil Properties and Its Recovery and Transportation Methods**. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 31, n. 03, p. 571–590, 2014.

SANTOS, V. B. et al. **Rgb-led-photometer and the digital image-based method using a smartphone for chemistry and physics teaching**. Química Nova, v. 46, p. 924-930, 2023.

SILVA, P. M. R. T. S. **Reinjeção de água produzida: qualificação da água e inovações tecnológicas**. TCC (Graduação) – Curso de Engenharia de Petróleo, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2015. Disponível em: <<https://app.uff.br/riuff/handle/1/807?locale-attribute=en>> Acesso em 26 abr. 2023.

SILVA, S. S. **Integração dos processos de Flotação e Foto-Feton para Redução de Óleos e Graxas de Água Produzida em Campos de Petróleo**. Tese (Doutorado) - Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

SILVERSTEIN, R. M. et al. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7. ed. Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc., 2005.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**, 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2006.

SKOOG, D. A. et al. **Principles of Instrumental Analysis**, 7. ed. Estados Unidos: Cengage learning, 2016.

SOMMER, L. **Analytical absorption spectrophotometry in the visible and ultraviolet: the principles**. Elsevier, 1989.

SOUSA, R. "**Pré-sal no Brasil**", Brasil Escola, 2023. Disponível em: <<https://brasilecola.uol.com.br/brasil/presal.htm>> Acesso 31 jul. 2023.

SPEIGHT, J. G. **Environmental Organic Chemistry for Engineers**. Butterworth-Heinemann, 2016.

SPLABOR. "**O que é um Espectrofotômetro e para que ele é usado?**", 2024. Disponível em: <<https://www.splabor.com.br/blog/espectrofotometro-2/o-que-e-um-espectrofotometro-e-para-que-ele-e-usado/>>. Acesso em: 4 mar. 2024.

STUDY.COM. "What is the difference in absorbance spectra observed for molecules compared to atoms?", 2024. Disponível em: <<https://homework.study.com/explanation/what-is-the-difference-in-absorbance-spectra-observed-for-molecules-compared-to-atoms.html>>. Acesso em: 29 fev. 2024.

THOMAS, O.; BURGESS, C. **UV-Visible Spectrophotometry of Waters and Soils**. 3. ed. Elsevier, 2023.

TISSUE, B. M. **Ultraviolet and Visible Absorption Spectroscopy**. Characterization of Materials, 2012.

TOM, J. **UV-Vis Spectroscopy: Principle, Strengths and Limitations and Applications**. 17 mai. 2023. Disponível em: <<https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/uv-vis-spectroscopy-principle-strengths-and-limitations-and-applications-349865>>. Acesso em 14 ago. 2023.

TURGEON, A.; MORSE, E. **Petroleum**, National Geographic Society. 2023. Disponível em: <<https://education.nationalgeographic.org/resource/petroleum/>>. Acesso em 7 ago. 2023.

VECTEEZY. **Download Offshore oil drilling scene for free**. Disponível em: <<https://www.vecteezy.com/vector-art/2131379-offshore-oil-drilling-scene>>. Acesso em 03 ago. 2023.

WALTERS, C. **Petroleum**. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, p. 1-44, 2020.