



REVISÃO DE TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE ÓLEO EM ÁGUA PRODUZIDA

Thiago C. Silva¹; Pedro W. Bohrer¹; Amanda S. Callegari¹; Júlia T. Oliveira¹; Henrique A. Oliveira¹; André C. Azevedo¹.

¹*Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM), Departamento de Engenharia de Minas, PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Av. Bento Gonçalves 9500, Setor 6, Porto Alegre, RS, 91501-970, Brasil.*

thiago.cezar@ufrgs.br

Palavras-Chave: efluentes petrolíferos, validação analítica, monitoramento *offshore*, legislação.

Introdução

A determinação do teor de óleos e graxas (TOG) é um dos principais desafios analíticos associados ao monitoramento ambiental e ao controle de processos na indústria do petróleo, especialmente quando aplicada à água produzida (AP) (Wong et al., 2024). Esse desafio decorre da composição complexa da AP, que contém diversas frações distribuídas entre as fases dissolvida e emulsionada, dificultando a determinação representativa da fração oleosa. Dentre esses componentes, destacam-se os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), que constituem a fração de maior preocupação regulatória, exigindo maior sensibilidade e rigor analítico. (Dawoud et al., 2021; Neff et al., 2011; Adeniji, Okoh & Okoh, 2017).

A relevância desse desafio é ampliada pelos grandes volumes de AP gerados durante a produção de petróleo, os quais tendem a aumentar à medida que os reservatórios amadurecem (Fakhru'l-Razi et al., 2009; Burton, 2015; Veil, 2011). Adicionalmente, a quantificação da fase oleosa é agravada pela presença de aditivos químicos, alta salinidade e substâncias não petrogenicas. (Jiang et al., 2021; Oetjen et al., 2017).

Sob a ótica regulatória, a determinação de óleo em água produzida varia conforme o princípio analítico e a definição operacional adotados em cada jurisdição. No Brasil, a Resolução CONAMA nº 393/2007 estabelece o limite médio mensal de 29 mg/L para o descarte *offshore* de AP, determinado por gravimetria a 70°C. Assim como nos EUA, pelo método EPA 1664B, porém sob temperatura de 85°C. Em contraste, a OSPAR adota a cromatografia gasosa (GC-FID) para a determinação de óleo disperso na faixa C₇-C₄₀, com limite médio mensal de 30 mg/L. Na China, a norma HJ 637 estabelece a determinação de óleos por espectroscopia no infravermelho. Essas diferenças evidenciam que o teor quantificado não depende apenas da composição da amostra, mas também da fração detectada por cada metodologia (Yang, 2011).

A busca por metodologias mais eficientes para a determinação de óleo em água se intensificou nas últimas décadas, motivada pelas limitações dos protocolos convencionais (Wong et al., 2024). Na gravimetria, a concentração de óleos e graxas é expressa como material extraível em n-hexano, HEM (*n-Hexane Extractable Material*). A amostra é acidificada e submetida à extração líquido-líquido. Após a separação e a secagem da fase orgânica, o solvente é removido e o resíduo remanescente é determinado gravimetricamente. Como o HEM corresponde a todo o material não volátil recuperado pelo solvente, o resultado pode incluir



compostos não petrolíferos e não representa exclusivamente a concentração de hidrocarbonetos. (Burton, 2015; Brant et al., 2023).

Em contrapartida, a espectroscopia no infravermelho (IV) tornou-se amplamente utilizada no monitoramento operacional por proporcionar análises mais rápidas. Contudo, seu desempenho depende da eficiência da extração, da calibração e da composição do óleo analisado. Além disso, restrições ambientais ao uso de solventes halogenados têm incentivado o desenvolvimento de alternativas mais sustentáveis (Yang, 2011; Wong et al., 2024). Métodos ópticos, como fluorimetria e espectroscopia UV-Vis, também podem proporcionar análises rápidas e apresentam potencial de automação, embora a maioria das abordagens ainda dependa de preparo de amostra e calibração específica (Costa et al., 2013; Khorshid, Doroodmand & Abdollahi, 2021).

Dessa forma, evidencia-se que o conceito de TOG é operacional e depende do método analítico empregado, dificultando a correlação direta entre os resultados obtidos por diferentes técnicas (Stenstrom, Fam & Silverman, 1986; Yang, 2011; Wong et al., 2024; César et al., 2025; Brant et al., 2023). Em laboratório, a escolha da metodologia é geralmente orientada por requisitos relacionados ao desempenho analítico, como exatidão, repetibilidade, sensibilidade, calibração, consumo de solventes, custo e simplicidade operacional. Por outro lado, metodologias destinadas ao monitoramento *in-line* em unidades *offshore* devem atender a restrições associadas às condições de operação, incluindo disponibilidade de espaço, robustez e estabilidade do equipamento em campo, tempo de resposta, frequência e representatividade, além da capacidade de operação sob variações de vazão, temperatura, pressão e composição da AP. Assim, a seleção da metodologia deve considerar não apenas o desempenho analítico, mas também os requisitos operacionais, ambientais e regulatórios associados à finalidade da aplicação.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é realizar uma análise crítica das principais metodologias analíticas empregadas na determinação de TOG em águas produzidas, por meio da comparação entre técnicas espectroscópicas (IV, UV-Vis e fluorimetria) e não espectroscópicas (gravimetria e cromatografia gasosa), considerando seus princípios analíticos, limitações, requisitos de calibração, conformidade regulatória e aplicabilidade ao monitoramento da AP.

Material e Métodos

Este trabalho consiste em uma revisão bibliográfica e análise crítica da literatura científica e normativa referente às metodologias analíticas empregadas na determinação do TOG em AP no contexto *offshore*. O levantamento bibliográfico foi realizado nas bases Scopus, Web of Science e ScienceDirect, considerando artigos científicos, revisões e documentos normativos das agências EPA, ASTM, ISO e CONAMA.

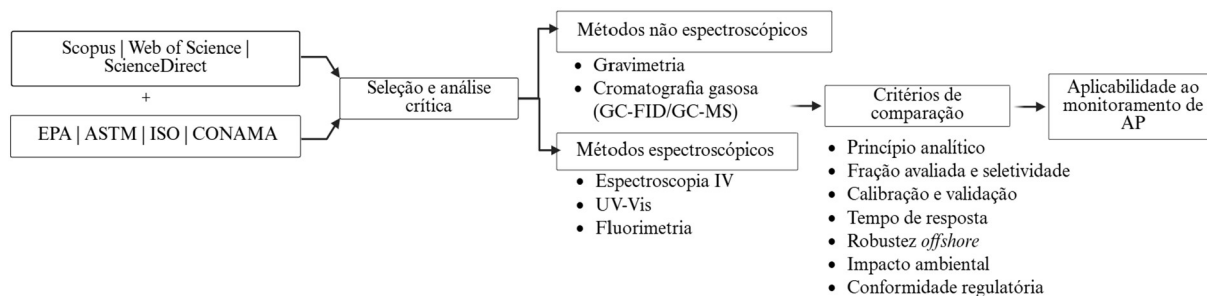
A análise comparativa foi estruturada a partir da classificação das técnicas analíticas em métodos não espectroscópicos e espectroscópicos. As metodologias selecionadas foram avaliadas considerando o princípio analítico, desempenho, limitações, requisitos operacionais e aplicabilidade ao monitoramento da AP. A Figura 1 apresenta a estratégia metodológica adotada neste trabalho para a comparação das técnicas analíticas.

Além dos aspectos analíticos, foram considerados fatores relacionados à aplicação prática em ambientes *offshore*, incluindo tempo de resposta, demanda operacional, robustez instrumental, potencial de automação e conformidade regulatória. A análise foi conduzida considerando a relevância operacional do parâmetro TOG no controle da qualidade da AP,



buscando identificar as vantagens e limitações de cada técnica para diferentes objetivos de monitoramento.

Figura 1. Estratégia metodológica utilizada na análise comparativa das técnicas analíticas empregadas na determinação de TOG em AP.

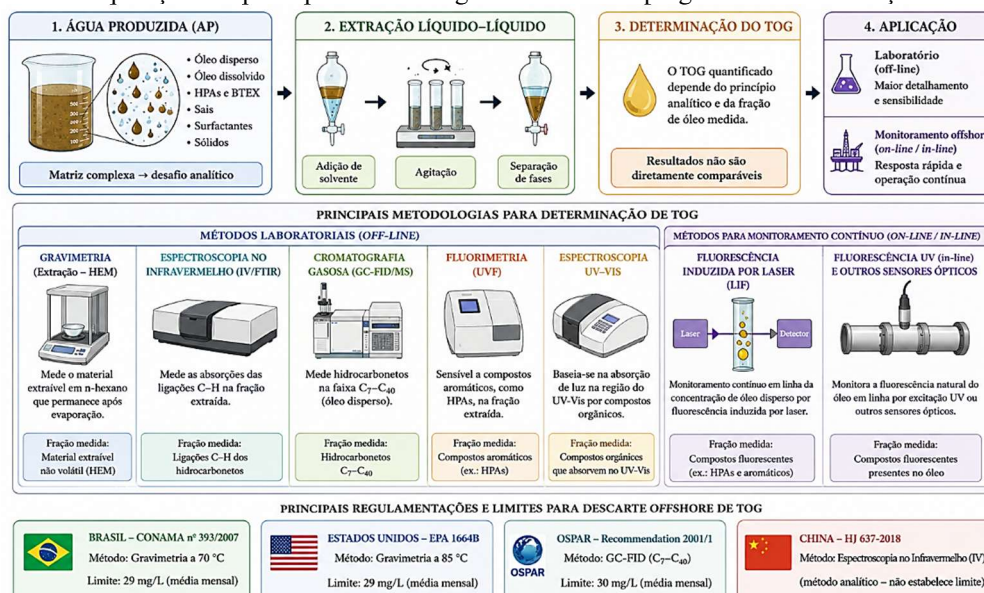


Resultados e Discussão

A. Classificação das metodologias analíticas

A revisão evidencia que o TOG em AP não representa uma propriedade química intrínseca da amostra, mas um parâmetro operacionalmente definido pelos princípios físicos e químicos de cada técnica analítica (da Silva et al., 2022; Yang, 2011; Costa et al., 2013; Khorshid et al., 2021). Dessa forma, diferentes metodologias podem apresentar respostas distintas para uma mesma amostra, uma vez que a fração de óleo detectada depende de fatores como eficiência de extração, seletividade molecular, resposta instrumental e composição da fase oleosa (Walsh, 2014). As técnicas disponíveis diferem quanto ao princípio de detecção, à fração de óleo quantificada, aos requisitos de preparo da amostra e à aplicabilidade em análises laboratoriais ou monitoramento contínuo, refletindo também as diferentes abordagens regulatórias adotadas internacionalmente. A Figura 2 sintetiza essas relações e contextualiza as principais metodologias discutidas nesta revisão.

Figura 2. Comparação das principais metodologias analíticas empregadas na determinação de óleo.



B. Avaliação crítica das metodologias analíticas aplicadas ao monitoramento de TOG

A Tabela 1 sintetiza as principais evidências experimentais reportadas na literatura, destacando indicadores de desempenho e aspectos críticos de aplicação para cada técnica.

Tabela 1. Principais evidências experimentais reportadas na literatura para as metodologias analíticas empregadas na determinação de TOG em AP.

<i>Método</i>	<i>Principais evidências da literatura</i>	<i>Aspectos críticos de aplicação</i>	<i>Referências</i>
Gravimetria	• Volatilização de até 32% a 70 °C • Recuperação de 11 para 90% com substituição do n-hexano por xileno • Superestimações de até 130% em matrizes de elevada salinidade	Referência regulatória	Burton (2015); da Silva et al. (2022); Queirós et al. (2005)
IV/FTIR	• RSD de ~4,0% e recuperação média de 105,2% • Comprimento de onda único subestima frações aromáticas • FTIR com extração livre de solvente – LOD de ~0,30 mg.L⁻¹	Monitoramento laboratorial rápido	Brant et al. (2023); Burton (2015); Wong et al. (2024)
GC-FID/ GC-MS	• Elevada seletividade molecular e sensibilidade, com limites de detecção entre 0,119 e 3,82 µg.L⁻¹ para compostos-traço	Especiação molecular e validação	Burton (2015)
UVF	• Resistente à alta salinidade • Recuperações próximas a 100%, em condições compatíveis com a calibração	Monitoramento operacional	Queirós et al. (2005); Da Silva et al. (2022);
UV-Vis	• Boa precisão analítica (RSD ≤ 5%) em sistemas livres de solventes • Emulsificações induzidas por gás apresentam limites de detecção de 0,30 µg.mL⁻¹ e elevada tolerância a interferentes	Triagem rápida	Costa et al. (2013); Khorshid et al. (2021)
LIF	• Quantificação na faixa de 1–250 mg.L⁻¹, com SD de até 22% devido às condições hidrodinâmicas	Monitoramento contínuo	Fan et al. (2018)

Entre os métodos não espectroscópicos, a gravimetria permanece como a principal abordagem de referência para determinação de TOG em matrizes aquosas, fundamentando



metodologias como a EPA 1664B e regulamentações ambientais, como a Resolução CONAMA 393/2007. Entretanto, sua exatidão depende do preparo da amostra, especialmente da volatilização de hidrocarbonetos leves durante a evaporação do solvente (Burton, 2015), da eficiência de extração (da Silva et al., 2022) e de interferências da matriz, como elevada salinidade, que favorece a coextração de compostos orgânicos não petrolíferos (Queirós et al., 2005). Além disso, o método não distingue adequadamente compostos dispersos e dissolvidos, pois hidrocarbonetos aromáticos polares e ácidos de baixo peso molecular particionam de forma ineficiente, ocultando parte da fração oleosa (Walsh, 2014; Ezeani, Ngobiri & Agbagwa, 2022).

Como alternativa aos métodos gravimétricos, técnicas baseadas em espectroscopia IV, padrão adotado pelo órgão regulamentar chinês (MEE), reduzem etapas críticas do preparo de amostra, uma vez que dispensam a evaporação do solvente antes da leitura (Brant et al., 2023). Entretanto, sua resposta depende da composição do petróleo e da calibração empregada. Métodos baseados em múltiplas bandas espectrais apresentam melhor desempenho do que abordagens de comprimento de onda único, especialmente para amostras contendo diferentes proporções de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos (Burton, 2015). Além disso, abordagens recentes baseadas em FTIR e extração livre de solventes representam uma alternativa promissora para reduzir o uso de solventes halogenados tradicionalmente empregados nessas análises (Wong et al., 2024).

A cromatografia gasosa (GC-FID) amplia a seletividade analítica ao separar os componentes da fase oleosa. Empregada em protocolos como os recomendados pela OSPAR, a técnica permite a determinação de hidrocarbonetos em faixas específicas, geralmente entre C7 e C40, reduzindo interferências associadas a compostos biogênicos. Além disso, técnicas hifenizadas como GC-MS possibilitam a identificação de compostos em concentrações traço, incluindo hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (Burton, 2015). Apesar da elevada capacidade analítica, a necessidade de instrumentação complexa, operadores especializados e maior tempo de análise reduzem sua aplicabilidade ao monitoramento contínuo em unidades *offshore* (Oetjen et al., 2017; Yang, 2011).

Métodos ópticos também vêm sendo desenvolvidos para monitoramento mais rápido e ambientalmente adequado. A fluorimetria de fluorescência ultravioleta (UVF) destaca-se pela sensibilidade à presença de compostos aromáticos e apresenta boa aplicabilidade em matrizes complexas, incluindo condições de elevada salinidade, nas quais métodos gravimétricos podem apresentar maiores interferências (Queirós et al., 2005), boa precisão instrumental e recuperações (da Silva et al., 2022). Técnicas baseadas em espectrofotometria UV-Vis também apresentam boa precisão analítica e baixo custo operacional, embora possam subestimar os valores de TOG devido à adesão de hidrocarbonetos insolúveis nas superfícies de mistura (Costa et al., 2013). De forma semelhante, novas estratégias de preparo de amostras livres de solventes tóxicos, em sistemas com nanoemulsões acopladas à espectrofotometria UV-Vis, têm ampliado o potencial de aplicação dessas metodologias (Pramanik et al., 2023; Khorshid, Doroodmand & Abdollahi, 2021).

Por fim, para aplicações de monitoramento contínuo, técnicas ópticas emergentes, como fluorescência induzida por laser (LIF) e microscopia de fluorescência confocal (CLFM), possibilitam a quantificação direta de gotículas de óleo em fluxo. Contudo, sua aplicação em condições reais ainda é limitada pela dinâmica da fase dispersa. Fenômenos como coalescência, variações de agitação e presença de bolhas de gás podem comprometer a estabilidade do sinal (Fan et al., 2018).



Conclusões

A análise crítica das metodologias analíticas demonstra que a quantificação de TOG em AP não representa uma grandeza química absoluta, mas um parâmetro operacional cuja determinação depende do princípio de medição empregado. As diferenças observadas entre as metodologias decorrem da seletividade molecular, da eficiência de extração e da resposta instrumental, evidenciando que técnicas distintas podem fornecer resultados diferentes para uma mesma amostra.

Cada metodologia apresenta vantagens e limitações associadas ao seu princípio analítico. A gravimetria permanece como método de referência para fins regulatórios devido à sua ampla aceitação normativa, embora apresente limitações relacionadas ao preparo da amostra e à influência da matriz. Em contrapartida, técnicas espectroscópicas e sensores ópticos oferecem maior rapidez, menor consumo de solventes e elevado potencial para monitoramento em tempo real, mas permanecem dependentes da composição do óleo e da calibração empregada. A cromatografia gasosa, por sua vez, destaca-se pela elevada seletividade e capacidade de caracterização molecular, porém requer instrumentação de maior complexidade, operadores especializados e maior tempo de análise, restringindo sua aplicação ao monitoramento rotineiro.

Dessa forma, não existe uma metodologia universalmente superior para a determinação de TOG em água produzida, uma vez que cada técnica apresenta vantagens e limitações associadas ao seu princípio analítico e à finalidade da análise. Assim, a escolha da técnica deve considerar o objetivo analítico, seja para conformidade regulatória, caracterização detalhada ou controle operacional. Nesse contexto, a integração entre métodos emergentes de monitoramento rápido e metodologias de referência para validação e conformidade regulatória representa uma estratégia robusta para o monitoramento de TOG em AP em sistemas *offshore*.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UFRGS, ao PPGE3M, à CAPES e ao CENPES/Petrobras pelo suporte institucional e financeiro das bolsas, e do custeio no âmbito do PROEX/PPGE3M, processo nº [88881.844968/2023-01].

Referências

- ADENIJI, A. O.; OKOH, O. O.; OKOH, A. I. Analytical methods for the determination of the distribution of total petroleum hydrocarbons in the water and sediment of aquatic systems: A review. *Journal of Chemistry*, 2017, artigo ID 5178937, 2017.
- BANAN KHORSHID, Z.; DOROODMAND, M. M.; ABDOLLAHI, S. UV-Vis. spectrophotometric method for oil and grease determination in water, soil and different mediate based on emulsion. *Microchemical Journal*, v. 160, 105620, 2021.
- BRANT, V. F.; CARVALHO, R. M.; MARTINS, M. O.; MARQUES, F. F. C.; FIDALGO-NETO, A. A. 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.
- BURTON, K. E. A study of methods used to analyze total oil and polycyclic aromatic hydrocarbons in produced water. *Dissertação (Mestrado em Química) – Memorial University of Newfoundland, St. John's*, 2015.



COSTA, J. A.; FARIAS, N. C.; QUEIRÓS, Y. G. C.; MANSUR, C. R. E. Determination of oil-in-water using nanoemulsions as solvents and UV visible and total organic carbon detection methods. *Talanta*, v. 107, p. 304-311, 2013.

DA SILVA, C. M. F.; DA SILVA, E. D.; MELCHUNA, A.; ARINELLI, L.; HORI, E. S.; LUCAS, E. F. 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. 49, p. 18243-18249, 2022.

FAN, J.; SAPPINGTON, E. N.; RIFAI, H. S.; RODRIGUES, D. F. Confocal microscopy as a new real-time quantification method for oil content in produced water. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 167, p. 54-63, 2018.

NEFF, J.; LEE, K.; DEBLOIS, E. M. Produced Water: Overview of Composition, Fates, and Effects. In: LEE, K.; NEFF, J. (Ed.). *Produced Water: Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies*. Nova York: Springer, 2011.

QUEIRÓS, Y. G. C.; CLARISSE, M. D.; OLIVEIRA, R. S.; REIS, B. D.; TRAVALLONI, A. M. L.; LUCAS, E. F. Determinação e correlação do teor total de óleos e graxas por meio de diferentes técnicas espectroscópicas e gravimétrica. In: 3º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 2005, Salvador. *Anais [...]*. Salvador: IBP, 2005.

STENSTROM, M. K.; FAM, S.; SILVERMAN, G. S. Analytical methods for quantitative and qualitative determination of hydrocarbons and oil and grease in water and wastewater. *Environmental Technology Letters*, v. 7, p. 625-636, 1986.

WONG, K.; RIPMEESTER, M.; THACKER, D.; DUFORD, D. A. Solvent-free quantification and composition/source analysis of total oil and grease in cooling water. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 102, p. 2197-2206, 2024.

YANG, M. Measurement of Oil in Produced Water. In: LEE, K.; NEFF, J. (Ed.). *Produced Water: Environmental Risks and Advances in Mitigation Technologies*. Nova York: Springer, Cap. 2, p. 57-87, 2011.

DAWOUD, H. D.; SALEEM, H.; ALNUAIMI, N. A.; ZAIDI, S. J. Characterization and Treatment Technologies Applied for Produced Water in Qatar. *Water*, v. 13, 3573, 2021.

JIANG, W.; et al. A Critical Review of Analytical Methods for Comprehensive Characterization of Produced Water. *Water*, v. 13, 183, 2021.

OETJEN, K.; et al. Emerging analytical methods for the characterization and quantification of organic contaminants in flowback and produced water. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, v. 15, p. 12-23, 2017.

PRAMANIK, B. K.; et al. Component analysis of fat, oil and grease in wastewater: challenges and opportunities. *Analytical Methods*, v. 15, 5112, 2023.

WALSH, J. M. Applications: Dissolved & Water Soluble Organics. In: WALSH, J. M. *Produced Water Volume 2. Petro Water Technology*, 2014. Cap. 21, p. 1-21.