



EFEITO DE SURFACTANTE ZWITERIÔNICO NA DETERMINAÇÃO DE TOG POR ESPECTROSCOPIA IV EM ÁGUA PRODUZIDA SIMULADA: ADAPTAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE EXTRAÇÃO

Luís E. F. Rosa¹; Thiago C. Silva¹; Júlia T. Oliveira¹; Henrique A. Oliveira¹; André C. Azevedo¹.

¹Laboratório 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.
00332798@ufrgs.br

Palavras-Chave: emulsão oleosa, EOR, extração líquido-líquido.

Introdução

A água produzida (AP) é um subproduto da extração de petróleo. Devido aos elevados volumes gerados durante a produção, especialmente em operações *offshore*, a AP constitui o maior efluente da indústria petrolífera. Sua composição varia ao longo da vida produtiva do poço e depende fortemente da localização e da idade do reservatório, bem como do histórico de injeção de água (Pawar & Vidic, 2024; Dudek et al., 2020). Sua matriz complexa pode ser composta por óleos dissolvidos e dispersos, graxas, metais, produtos químicos (como surfactantes), sólidos de formação, sais, gases dissolvidos e produtos de incrustação (Walsh, 2014).

À medida que os reservatórios de petróleo atingem estágios mais maduros, métodos de Recuperação Avançada de Petróleo (*Enhanced Oil Recovery*, EOR) têm sido amplamente empregados para aumentar a eficiência da extração de óleo, incluindo estratégias baseadas na utilização de surfactantes, os quais atuam na redução da tensão interfacial e na modificação das propriedades interfaciais óleo/água (O/A), favorecendo a mobilização do óleo e o aumento da recuperação. Entretanto, a presença residual desses compostos na AP pode alterar a estabilidade das emulsões O/A, modificando suas propriedades físico-químicas e dificultando etapas subsequentes de separação e análise (Malozyomov et al., 2023; Wang et al., 2017; Ribeiro et al., 2026).

Nesse contexto, a AP deve ser submetida a tratamento antes do descarte, uma vez que o armazenamento em plataformas *offshore* demanda elevada disponibilidade de espaço, altos custos operacionais e uma logística de transporte complexa (Dudek et al., 2020). No Brasil, o lançamento desse efluente em corpos hídricos é regulamentado pela Resolução CONAMA nº 393/2007, a qual estabelece limites máximos para o teor de óleos e graxas (TOG) de 29 mg.L⁻¹ como média mensal e 42 mg.L⁻¹ como valor máximo diário. Portanto, a determinação de TOG é essencial para o monitoramento ambiental de AP.

Embora métodos gravimétricos sejam empregados em procedimentos normativos (CONAMA, 2007), técnicas baseadas em espectroscopia no infravermelho (IV) são amplamente empregadas na rotina industrial devido à sua rapidez analítica, simplicidade operacional e capacidade de processamento de amostras. Esses métodos geralmente envolvem uma etapa inicial de extração líquido-líquido (ELL), na qual os compostos oleosos são transferidos da fase aquosa para uma fase orgânica, permitindo sua posterior quantificação (Yang, 2011; Brant et al., 2023).



Apesar da ampla aplicação da espectroscopia no infravermelho (IV) em AP, ainda são escassos os estudos que avaliam a influência de surfactantes residuais na determinação do TOG. Embora diversos estudos demonstrem que esses compostos reduzem a tensão interfacial e aumentam a estabilidade das emulsões O/A, seu impacto sobre o desempenho das metodologias empregadas na quantificação de TOG permanece pouco investigado. Em particular, o aumento da estabilidade dessas emulsões pode reduzir a eficiência da etapa de ELL, dificultando a transferência dos compostos oleosos para a fase orgânica, etapa crítica da determinação por IV, comprometendo a recuperação dos compostos oleosos e, consequentemente, a representatividade dos resultados obtidos (Jing et al., 2024; Liu et al., 2023; Huang et al., 2025).

Neste contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito de surfactantes residuais na determinação do teor de óleos e graxas (TOG) por espectroscopia no infravermelho (IV) em água produzida simulada (APS), investigando seu impacto nas diferentes etapas do procedimento analítico e propondo possíveis estratégias para mitigação das interferências, de modo a contribuir para o monitoramento ambiental de águas produzidas.

Material e Métodos

Água deionizada (DI), obtida a partir de água de abastecimento fornecida pelo Departamento Municipal de Água e Esgotos (DMAE, Porto Alegre, RS), foi purificada por osmose reversa, resina de troca iônica e filtração em carvão ativado, apresentando condutividade inferior a 3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e pH 5,5.

A solução salina foi preparada em água DI utilizando sais comerciais da Vetec Química®, contendo Cl^- (44,78 g.L^{-1}), K^+ (1,11 g.L^{-1}), Na^+ (24,83 g.L^{-1}), Ca^{+2} (2,33 g.L^{-1}), Mg^{+2} (5,22 g.L^{-1}) e SO_4^{2-} (0,25 g.L^{-1}). A água produzida simulada (APS) foi obtida pela emulsificação de petróleo cru (densidade relativa de 0,70–0,98 a 15 °C) na solução salina, utilizando um homogeneizador de bancada Ultra-turrax®. O petróleo foi adicionado por gotejamento (12 gotas. L^{-1} , em intervalos de 12 segundos) sob agitação de 14.000 RPM por 10 minutos e separação da fase livre por decantação durante 10 min. O surfactante zwitteriônico, quando empregado, foi adicionado nos 2 min finais da emulsificação.

O teor de óleos e graxas (TOG) foi determinado por espectroscopia no infravermelho (IV), conforme o *Standard Methods 5520 C* (APHA, 2017), utilizando tetracloroetileno (C_2Cl_4 - Dinâmica Química®) como solvente. As amostras foram previamente acidificadas (pH < 2) com ácido clorídrico (HCl - 37%; Neon®), submetidas à extração líquido-líquido (ELL), centrifugadas e secas com sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4 , Dinâmica Química®) antes da leitura no analisador de óleo Horiba® OCMA-350 (Japão), conforme descrito por Oliveira et al. (2025) e Scharnberg et al. (2023). A quantificação foi realizada utilizando uma curva de calibração feita com petróleo cru empregado neste trabalho, sendo a concentração de TOG determinada a partir da absorção de energia no espectro do IV na faixa de comprimento de onda entre 3,5 e 3,6 μm . O ajuste de pH foi realizado com HCl.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os registros fotográficos da APS inicial, contendo diferentes concentrações do surfactante zwitteriônico.



Figura 1. Registros fotográficos da APS inicial contendo: (a) 0 mg.L⁻¹; (b) 11 mg.L⁻¹; (c) 22 mg.L⁻¹; (d) 44 mg.L⁻¹; (e) 87 mg.L⁻¹; (f) 131 mg.L⁻¹; e (g) 174 mg.L⁻¹ de surfactante zwitteriônico.

Conforme observado na Figura 1, a adição do surfactante zwitteriônico promove a formação de espuma, cuja espessura aumenta progressivamente com a concentração do reagente, especialmente na concentração de 174 mg.L⁻¹ (Figura 1g), sugerindo maior estabilização da emulsão óleo/água (O/A), decorrente da redução da coalescência das gotas de óleo, comportamento previamente observado para sistemas estabilizados por surfactantes, nos quais a adsorção na interface O/A dificulta a drenagem do filme líquido e aumenta a estabilidade das emulsões e favorece a formação de espuma (Langevin, 2019; Huang et al., 2025; Ribeiro et al., 2026). Vale destacar que a formação de espuma é particularmente relevante para aplicações EOR, nas quais surfactantes são empregados justamente para promover espumas estáveis e controlar a mobilidade do gás durante a recuperação avançada de petróleo (Memon et al., 2021; Malozyomov et al., 2023; Wang et al., 2017). A APS sem adição de surfactante apresentou valores iniciais de TOG entre 100 e 150 mg.L⁻¹ e foi utilizada como matriz de referência para avaliar a interferência do surfactante zwitteriônico na determinação analítica. O aumento da estabilidade da emulsão influenciou diretamente a etapa de ELL, essencial para a determinação de TOG por espectroscopia no IV, conforme ilustrado na Figura 2.



Figura 2. Registros fotográficos da ELL da APS contendo concentrações de surfactante ≥ 44 mg.L⁻¹: (a) amostra coletada da emulsão inicial pós centrifugação; (b) emulsão após primeira extração; (c) filtração da fase orgânica em sulfato de sódio anidro; e (d) filtro após a etapa de secagem com o sal.

Os registros fotográficos da Figura 2 evidenciam que durante a etapa de extração observou-se baixa definição da interface entre as fases aquosa e orgânica (C₂Cl₄) (Figura 2b), dificultando a recuperação quantitativa da fase orgânica (Figura 2c). Esse comportamento foi

observado para todas as amostras contendo concentrações de surfactante iguais ou superiores a 44 mg.L^{-1} , sendo visualmente mais pronunciado com o aumento da concentração do reagente até 174 mg.L^{-1} . Além disso, verificou-se a persistência de uma emulsão interfacial, sugerindo que parte do surfactante zwitteriônico permaneceu associada às gotículas de óleo dispersas durante a extração. Essa emulsão persistiu mesmo após sucessivas etapas de extração e comprometeu a etapa de secagem com sulfato de sódio anidro, ocasionando a obstrução do sistema de filtração (Figura 2d). Em contraste, a APS sem adição de surfactante não apresentou dificuldades durante a etapa de extração nem na recuperação da fase orgânica. Como consequência, as amostras contendo maiores concentrações do reagente apresentaram subestimação dos valores de TOG, com erros de aproximadamente 45–46% em relação à APS sem o reagente.

Diante das dificuldades observadas durante a ELL, foi proposta uma adaptação do procedimento analítico, consistindo no pré-aquecimento da APS a 40°C , seguido da adição de álcool isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ – Neon[®]), com o objetivo de promover a desestabilização da emulsão e facilitar a separação das fases (Figura 3).



Figura 3. Registros fotográficos da ELL da APS contendo concentrações de surfactante $\geq 44 \text{ mg.L}^{-1}$: (a) amostra coletada da emulsão inicial pós centrifugação; (b) emulsão após aquecimento a 40°C ; (c) emulsão após primeira extração; (d) emulsão após a adição de 1 mL de $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$; (e) emulsão pós remoção do $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ com água DI; (f) filtração da fase orgânica em sulfato de sódio anidro; e (g) filtro após a etapa de secagem com o sal.

Conforme ilustrado na Figura 3, o aquecimento a 40°C favoreceu a coalescência das gotas de óleo e reduziu a estabilidade da emulsão (Figura 3b), comportamento também observado por Langevin (2019), que atribui esse efeito à redução da viscosidade da fase contínua e ao aumento da drenagem do filme líquido entre gotas adjacentes. Como consequência, observou-se melhor definição da interface entre a fase aquosa e o C_2Cl_4 (Figura 3c). Em seguida, a adição de álcool isopropílico promoveu a ruptura da emulsão remanescente, proporcionando melhor definição entre as fases e facilitando a recuperação da fase orgânica (Figura 3d). Antes da determinação por IV, a fase orgânica foi lavada com água DI para remover o álcool residual e evitar interferências na leitura espectroscópica (Figura 3e). Além disso, após a etapa de secagem, pela filtração da fase orgânica com o sulfato de sódio anidro, verificou-se maior recuperação da fase orgânica (Figura 3f) bem como a filtração da fase orgânica sem obstruções (Figura 3g), quando comparadas à metodologia padrão (Figuras 2c e 2d).

Portanto, a adaptação proposta minimizou as interferências causadas pelo surfactante zwitteriônico durante a etapa de ELL, restabelecendo a recuperação da fase orgânica e a confiabilidade da determinação de TOG por espectroscopia no IV. Após a adaptação, os valores de TOG obtidos permaneceram entre $100\text{--}150 \text{ mg.L}^{-1}$, compatíveis com a concentração inicial da APS (Figura 4).

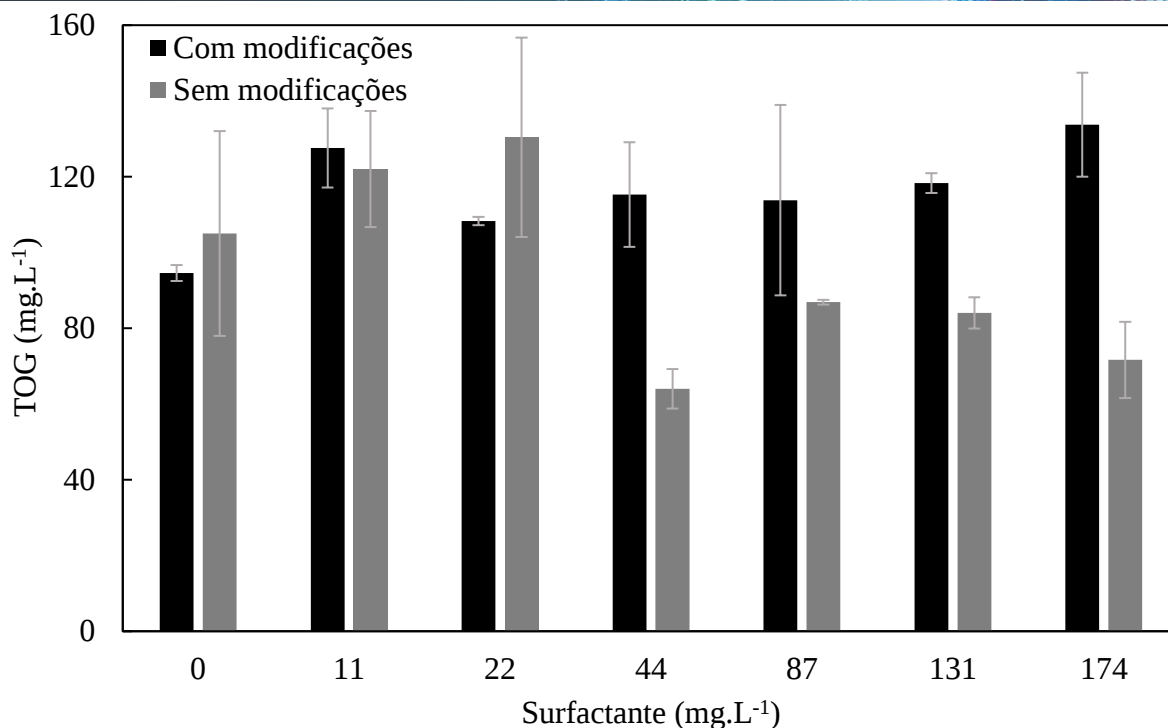


Figura 4. Resultados de análise de TOG em APS contendo diferentes concentrações de surfactante antes e após adaptação do método de análise utilizando aquecimento (40 °C) e adição de álcool isopropílico na etapa de EEL.

Conforme apresentado na Figura 4, para concentrações do surfactante iguais ou superiores a 44 mg.L⁻¹, a adaptação metodológica restabeleceu a eficiência da ELL, resultando em valores de TOG compatíveis com a concentração inicial da APS (100–150 mg.L⁻¹). Em contraste, o procedimento convencional apresentou subestimação do TOG, com valores entre aproximadamente 24 e 46% inferiores aos obtidos pelo método adaptado.

Esse comportamento confirma que, a partir dessa concentração de surfactante, a estabilização da emulsão compromete a separação das fases durante a ELL, reduzindo a recuperação do óleo para o solvente extrator. Para as concentrações de 11 e 22 mg.L⁻¹, ambos os procedimentos forneceram resultados semelhantes, indicando que, nessa faixa de concentração, o surfactante zwitteriônico não promove interferência significativa na etapa de extração. Embora pequenas diferenças entre os resultados obtidos com o procedimento modificado tenham sido observadas, os valores de TOG permaneceram dentro da variabilidade experimental inerente ao preparo da APS, indicando que a adaptação foi eficaz em minimizar a interferência do surfactante e restabelecer a confiabilidade da determinação de TOG.

Conclusões

Este estudo demonstrou que surfactantes residuais associados a processos EOR podem comprometer significativamente a determinação de TOG por espectroscopia no infravermelho ao estabilizar emulsões óleo/água e reduzir a eficiência da etapa de extração líquido-líquido. Os resultados indicam que a interferência observada está relacionada principalmente à etapa de extração, sugerindo que metodologias analíticas também baseadas nesse princípio podem apresentar limitações na determinação de TOG em amostras contendo surfactantes residuais. A adaptação proposta, baseada no pré-aquecimento da amostra e na adição de álcool isopropílico, mostrou-se eficaz para restabelecer a eficiência da extração líquido-líquido, promovendo a



adequada separação das fases e recuperando a confiabilidade da determinação analítica. Considerando a crescente aplicação de métodos de EOR em campos maduros, o procedimento desenvolvido apresenta-se como uma alternativa simples e promissora para aprimorar o monitoramento de águas produzidas contendo surfactantes residuais.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UFRGS, ao PPGE3M 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

- BRANT, V. F., CARVALHO, R.M. DE, MARTINS, M. DE O., MARQUES, F.F. DE 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**, 8, 26317–26324, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c02718>
- CONAMA. **Resolução nº 393, de 8 de agosto de 2007**. Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural e dá outras providências. Diário Oficial da União: seção 1, Brasília, DF, 9 ago. 2007.
- DUDEK, M., VIK, E.A., AANESEN, S.V., ØYE, G. 2020. Colloid chemistry and experimental techniques for understanding fundamental behaviour of produced water in oil and gas production. **Advances in Colloid and Interface Science**, 102105, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102105>
- HUANG, B., CHEN, H., HUANG, K., ZHANG, W., FU, C. 2025. Study on the coalescence characteristics of oil droplets and molecular mechanism of oil film drainage in alkali-surfactant-polymer flooding produced water. **Process Safety and Environmental Protection**, 203, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2025.107772>
- JING, J., SHAN, Y., WANG, N., SUN, J., JIANG, C., CAO, L., SONG, X. The Influencing Factors and Mechanism of Anionic and Zwitterionic Surfactant on Viscosity Reduction in Heavy O/W Emulsions. **ACS Omega**, 9, 39259–39276, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c07009>
- LANGEVIN, D. Coalescence in foams and emulsions: Similarities and differences. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, 44, 23–31, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2019.09.001>
- LIU, W., FU, H., BAO, M., SUN, X., HA, X., LI, Y., LU, J. The emulsions stabilized by Dodecylbenzenesulfonic acid/asphaltene/hydrolyzed polyacrylamide: Emulsion morphology, stability, and rheology. **Journal of Molecular Liquids**, 388, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122777>
- MALOZYOMOV, B. V., MARTYUSHEV, N. V., KUKARTSEV, V. V., TYNCHENKO, V.S., BUKHTOYAROV, V. V., WU, X., TYNCHEKO, Y.A., KUKARTSEV, V.A. 2023. Overview of Methods for Enhanced Oil Recovery from Conventional and Unconventional Reservoirs. **Energies (Basel)**, 16, 4907, 2023. DOI: <https://doi.org/10.3390/en16134907>
- MEMON, M.K., ELRAIES, K.A., AL-MOSSAWY, M.I.A. Surfactant screening to generate strong foam with formation water and crude oil. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, 11, 3521–3532, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s13202-021-01251-w>
- OLIVEIRA, H., ÁVILA, S., SEGAT, L., COSTA, B., WESCHENFELDER, S., CUNHA, M. F. R., & AZEVEDO, A. Rapid flocculation of emulsified oil in produced water using natural tannin and cationic polyacrylamide for efficient flotation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 727, 2025. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2025.138362>
- PAWAR, R., VIDIC, R.D. Impact of surfactants used in oil and gas extraction on produced water treatment by membrane distillation. **Desalination**, 586, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2024.117906>
- RIBEIRO, J.A.E., OLIVEIRA, L.B. DE S., DE OLIVEIRA, G.V.B., DA SILVA, D.C., WANDERLEY NETO, A. DE O., RODRIGUES, M.A.F. Technological advances and operational challenges of the FAWAG (Foam-



Assisted Water Alternating Gas) method in advanced oil recovery: a comprehensive review of principles, applications, and future perspectives. **Geoenergy Science and Engineering**, 257, 214206, 2026. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2025.214206>

SCHARNBERG, A. R. A., OLIVEIRA, H. A., WESCHENFELDER, S. E., RUBIO, J., & AZEVEDO, A. C. Flocculation of emulsified oil-in-water with dodecylbenzene sulfonate and polyacrylamide and floc separation by dissolved air flotation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 669, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131496>

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.

WANG, L., TIAN, Y., YU, X., WANG, C., YAO, B., WANG, S., WINTERFELD, P.H., WANG, X., YANG, Z., WANG, Y., CUI, J., WU, Y.S. Advances in improved/enhanced oil recovery technologies for tight and shale reservoirs. **Fuel**, 210, 425-445, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.095>

YANG, M. Measurement of Oil in Produced Water. In: Lee, K., Neff, J. (eds) Produced Water. **Springer Ltda**, New York, NY, 2011. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4614-0046-2_2