

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

DETERMINAÇÃO E CORRELAÇÃO DO TEOR TOTAL DE ÓLEOS E GRAXAS POR MEIO DE DIFERENTES TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS E GRAVIMÉTRICA

Y. G. C. Queirós¹, M. D. Clarisse¹, R. S.Oliveira¹, B. D. Reis¹, A M.L. Travalloni² e E. F. Lucas¹

¹ Laboratório de Macromoléculas e Colóides na Indústria de Petróleo/Instituto de Macromoléculas/ Universidade Federal do Rio de Janeiro (LMCP/IMA/UFRJ)

CT, bloco J, C.P.68525, 21945-970, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, mclarisse@ima.ufrj.br, elucas@ima.ufrj.br

² CENPES/PETROBRAS, Ilha do Fundão, Quadra 7, Rio de Janeiro, anamaria@cnpes.petrobras.com.br

Resumo – O problema de monitoramento da poluição de águas contendo produtos derivados do petróleo não é somente o de monitorar esses tipos de poluições, mas também a caracterização dos contaminantes destas águas oleosas. A identificação destes compostos é interessante em função das transformações da fauna e da flora que podem ocorrer no local de descarte. Águas oleosas de duas concentrações (40 e 120 ppm) e três tipos de óleos com composições de asfaltenos e parafinas distintas foram utilizadas. Várias técnicas de quantificação (fluorimetria, gravimetria, colorimetria e espectrometria na região de infravermelho) foram utilizadas para obter o valor do teor de óleos e graxas (TOG) das alíquotas de água oleosa e a partir destes resultados foram estabelecidas correlações entre os valores de TOG das técnicas empregadas na caracterização das águas oleosas. A técnica de fluorimetria mostrou-se bastante satisfatória com relação às técnicas usualmente empregadas na rotina de caracterização de águas oleosas.

Palavras-Chave: Água oleosa, fluorescência, gravimetria, infravermelho, colorimetria

Abstract – The problem of monitoring the pollution of waters containing petroleum-related compounds is not restricted to the monitoring of the pollution itself; instead, the contaminants of such oily waters should be characterized. The identification of such compounds is interesting on the basis of the modifications observed in the flora and fauna at the site of the disposal. Oily waters at two concentrations (40 and 120 ppm) and three kinds of oils of different asphaltenes and paraffins were used. Several quantification techniques (fluorimetry, gravimetry, colorimetry and spectrometry in the infrared range) were used for obtaining the total oil and grease content (TOG) of the oily water aliquots. Based on the obtained results it was possible to establish correlations between the TOG figures for the various techniques utilized in the characterization of the oily waters. The fluorimetry technique has shown itself quite satisfactory relative to the techniques usually employed in the routine of oily waters characterization.

Keywords: Oily water, fluorescence, gravimetry, infrared, colorimetry

1. Introdução

O petróleo é uma mistura muito complexa de compostos e apresenta uma larga faixa de características físico-químicas. O petróleo bruto pode variar desde líquidos incolores até materiais viscosos e escuros, alguns dos quais são sólidos a temperatura ambiente (Ryder, 2002). O problema de monitoramento da poluição de águas contendo produtos derivados do petróleo não é somente o de monitorar esses tipos de poluições, mas também envolve a inspeção das transformações químicas de hidrocarbonetos de petróleo no meio ambiente (Karyakin e Galkin, 1995; Vorontsov et al, 1998). Estes poluentes podem ser monitorados por meio de diversas técnicas, tais como gravimetria, colorimetria, infravermelho e fluorescência. Esta situação pode ser atribuída à larga faixa de características físico-químicas dos componentes dentro dos óleos brutos e produtos associados. Os procedimentos analíticos podem ser divididos em duas classes: (1) os procedimentos integrais os quais envolvem a gravimetria, as técnicas espectroscópicas: de infravermelho (IV), colorimetria e fluorescência; e (2) os procedimentos diferenciais os quais envolvem a cromatografia gasosa, cromatografia gasosa combinada com espectrometria de massa e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (Minty et al, 2000). Cada uma destas técnicas pode analisar total ou parcialmente os constituintes existentes na água produzida das plataformas de petróleo *offshore*. Este trabalho tem como objetivo correlacionar os valores de teor de óleos e graxas (TOG) obtidos por meio destas técnicas, traçando assim parâmetros comparativos entre as mesmas, de modo a empregar a melhor técnica para minimização dos custos inerentes a esta rotina.

2. Experimental

2.1. Materiais

Polímeros anfífilos foram sintetizados no Laboratório de Macromoléculas e Colóides na Indústria de Petróleo e Gás (LMCP/IMA/UFRJ). Três tipos de petróleos com diferentes composições de parafinas e asfaltenos utilizados neste estudo foram doados pelo CENPES/PETROBRAS. Cloreto e sódio e cloreto de cálcio foram os sais empregados para o preparo da água salina.

2.2. Preparo da água oleosa sintética

Uma solução salina de 55000 ppm de concentração foi preparada contendo NaCl e CaCl₂ (10:1). O petróleo selecionado é adicionado a essa salmoura, utilizando agitador ultraturrax (modelo T-25) a 13000 rpm. A adição de óleo é feita com uma micro-seringa com haste longa, que assegura uma boa homogeneização do óleo na salmoura. Ao término da adição do óleo, a rotação do agitador é aumentada para 15000 rpm durante 15 minutos. À mistura oleosa são adicionados 600 mL de água salina previamente preparada, agitando-se no turrax, a 11000 rpm por 1 minuto. Foi utilizada água destilada e deionizada no preparo dessas águas oleosas sintéticas (Lopes et al, 1999).

2.3. Gravimetria com adsorção por sílica

A técnica de gravimetria compreende a extração por solventes da fase orgânica da fase aquosa utilizando n-hexano (Norma EPA, method 1664). Nesta etapa foram utilizadas parcelas de n-hexano: três de 30 mL para a extração de 400 mL de água oleosa e 20 mL para a rinsagem final. A fase orgânica foi drenada em um funil analítico contendo papel de filtro e 10 gramas de sulfato de sódio anidro umedecido com n-hexano e recolhido dentro de um erlenmeyer. O erlenmeyer com o extrato foi colocado sobre uma placa de agitação e sua coloração foi observada. O extrato apresentou uma coloração amarela pálida transparente, então, o Procedimento A foi adotado para dar prosseguimento na análise de gravimetria. O Procedimento A consiste das seguintes etapas: (1) O erlenmeyer foi colocado sob agitação magnética por 5 minutos com sílica gel (3,0 gramas). (2) Após este tempo, o extrato foi filtrado e recolhido em um balão de destilação pesado anteriormente. (3) Este balão foi instalado no evaporador rotatório da marca IKA, modelo RV 05 basic 1-B, para eliminar o solvente e depois foi deixado por 1 hora sob fluxo de gás nitrogênio. Após este período, o balão foi pesado novamente. (4) Ao final da extração, o teor de óleos e graxas foi calculado utilizando a Equação (1):

$$\text{TOG} = 1.000.000 \times (\text{massa final} - \text{massa inicial}) / \text{volume da amostra} \quad (1)$$

onde massa final = massa do balão após a extração; massa inicial = massa do balão vazio; volume da amostra = volume da amostra analisada.

2.4. Espectrometria na região do infravermelho

A metodologia de extração compreende a extração por solventes da fase orgânica da fase aquosa utilizando poli(triclorofluoretileno) - S-316 (Lopes et al, 1999). Nesta etapa foram utilizadas três parcelas de S-316: 40, 30 e 20 mL para a extração de 70 mL de água oleosa. A fase orgânica foi drenada em um funil analítico contendo papel de filtro e 10 gramas de sulfato de sódio anidro umedecido com S-316 e recolhido dentro de balão volumétrico de 100 mL. Uma vez realizada a etapa de extração, o teor de óleos e graxas (TOG) presentes na amostra foi calculado, utilizando o valor indicado no equipamento HORIBA, modelo OCMA-350 e os fatores de diluição utilizados durante a etapa de extração, através da Equação (2) ⁸¹:

$$C_{\text{solução}} = (\text{leitura} \times V_{\text{balão}} \times R_{\text{diluição}}) / V_{\text{amostra}} \quad (2)$$

onde $C_{\text{solução}}$ é a concentração da amostra analisada, mg/L; V_{amostra} é o volume original da amostra medido em proveta, mL; $V_{\text{balão}}$ é o volume do balão volumétrico utilizado (100 mL) e $R_{\text{diluição}}$ é a razão de diluição utilizada.

2.5. Colorimetria

A técnica de colorimetria compreende a extração por solventes da fase orgânica da fase aquosa utilizando clorofórmio (Manual PETROBRAS, 2000). Nesta etapa foram utilizadas parcelas de clorofórmio: uma de 20 mL e duas de 30 mL para a extração de 400 mL de água oleosa. A fase orgânica foi drenada em um funil analítico contendo papel de filtro e 10 gramas de sulfato de sódio anidro umedecido com clorofórmio e recolhido dentro de balão volumétrico de 100 mL de capacidade.

O equipamento foi zerado com uma parcela de clorofórmio limpo. A amostra foi colocada na cubeta e a leitura da concentração foi realizada diretamente no espectrofotômetro CELM, modelo E225D onde já estava inserida uma curva de calibração (concentrações = 5, 25, 50, 100 e 200 ppm) na faixa de comprimento de onda de 400nm. O valor de TOG foi calculado através da seguinte Equação (3):

$$\text{TOG (mg/L)} = \frac{\text{Leitura} \times \text{volume da amostra do balão volumétrico (mL)}}{\text{Volume da amostra do funil de separação (mL)}} \quad (3)$$

2.6. Espectrometria de fluorescência UV

Esta análise apresenta um resultado imediato das amostras de águas oleosas sintéticas, através de extração com n-hexano (Manual Turner Designs, 1997). Uma alíquota de 90 mL de água oleosa foi agitada vigorosamente a 10 mL de n-hexano. A fase orgânica, onde estão os óleos e graxas, foi analisada. As medidas no fluorímetro Turner Designs, modelo TD-360 foram realizadas em microcubetas, previamente rinsadas com n-hexano e em seguida com a fase orgânica. A cubeta contendo a solução orgânica foi colocada no compartimento do fluorímetro, onde o valor de sua concentração em ppm foi obtido imediatamente. A curva de calibração é composta de 2 pontos: um referente ao solvente puro n-hexano (branco) e outro referente à concentração tida como máxima da curva (225 ppm).

3. Resultados e discussões

A partir dos resultados gerados pelas técnicas acima descritas, foram obtidas Tabelas 1, 1.1, 2, 2.1, 3, 3.1, 4 e 4.1, que apresentam os resultados de TOG das amostras de óleo com solvente puro e de água oleosa sintética.

As Tabelas 1 e 2 apresentam os valores de TOG das soluções preparadas diretamente no solvente puro empregado em cada técnica de análise e das soluções de águas oleosas nas concentrações de 40 ppm, respectivamente. As Tabelas 1.1 e 2.1 apresentam os fatores de correlações referentes aos valores de TOG entre as diferentes técnicas apresentadas na Tabelas 1 e 2. As Tabelas 3 e 4 apresentam os valores de TOG das soluções preparadas diretamente no solvente puro empregado em cada técnica de análise e das soluções de águas oleosas nas concentrações de 120 ppm, respectivamente. As Tabelas 3.1 e 4.1 apresentam os fatores de correlações referentes aos valores de TOG entre as diferentes técnicas apresentadas na Tabelas 3 e 4.

Tomando como bases às técnicas de análises mais empregadas no setor de petróleo e gás (gravimetria e infravermelho), pode-se traçar uma comparação entre as demais técnicas (colorimetria e fluorimetria) que irá direcionar este trabalho. Comparando os resultados obtidos com as soluções preparadas diretamente pela diluição do óleo em solvente específico da análise, foram observados valores superiores aos encontrados, com soluções de mesmas concentrações, em águas oleosas sintéticas. Este fato é perfeitamente justificável pelas perdas que ocorrem durante as etapas de extração e purificação de cada análise da água oleosa.

Foi observado também que os valores de TOG obtidos para a colorimetria foram quase que em sua totalidade superiores aos encontrados por infravermelho, independente do tipo de óleo e da concentração analisada. Este fato nos levaria a crer que a metodologia de colorimetria estaria analisando outros compostos além dos compostos derivados do petróleo, tais como compostos contendo em sua estrutura o átomo de nitrogênio (nitratos, nitritos e azocompostos) que possuem energia de absorção em uma faixa de comprimento de onda de 310 a 360nm. Tomando por base o princípio do equipamento HORIBA que analisa compostos que absorvem energia em uma faixa limitada de 3,4 a 3,5 μm , isto é, compostos que apresentem somente ligações C–H. Desta forma, este equipamento é capaz de avaliar a composição do petróleo quase que em sua totalidade. No caso da colorimetria, são avaliados somente para os compostos capazes de absorver energia necessária para promover a excitação dos elétrons para estados mais excitados ($n \rightarrow \pi^*$) e ($\pi \rightarrow \pi^*$) num dado comprimento de onda. Neste caso, o comprimento de onda de 400nm pode ser capaz de excitar também outras moléculas, como as mencionadas anteriormente. Contudo, os valores de correlação para análises em solventes puros mostram uma similaridade na relação entre estas duas técnicas (Tabela 1.1 e 3.1), fato este não confirmado para a mesma relação em água oleosa (Tabela 2.1 e 4.1). Esta discrepância dos valores das correlações de solventes puros para as das águas oleosas pode ter sido causada pelas perdas na extração. Neste caso, seria necessário um estudo mais sistemático envolvendo estas duas metodologias com um maior número de concentrações afim de que pudesse ser realmente avaliado a influência ou não dos grupos nitro nas medidas de TOG e as perdas por extração.

Outro fato que merece atenção e ratifica uma maior necessidade de aprofundamento neste estudo, é que as correlações entre 40 e 120 ppm, tanto em solvente puro quanto em água oleosa, não apresentaram similaridade nos fatores de correlação, quando as técnicas de fluorimetria e gravimetria foram comparadas com a colorimetria. (Tabela 1.1 e 3.1, 2.1 e 4.1).

Analisando superficialmente os petróleos estudados em relação a alguns resultados obtidos pelas técnicas anteriormente mencionadas podem-se tirar algumas considerações a respeito da composição dos mesmos. Nos petróleos A e B, quando seus valores são observados a vista da técnica de colorimetria, estes apresentam valores absolutos bem superiores a do petróleo C, indicando assim, segundo considerações anteriores, que em suas constituições, haveriam maiores teores de compostos orgânicos associados a moléculas inorgânicas. No caso do petróleo C, observa-se claramente a partir das Tabelas 1, 2 e 4 que na técnica de fluorescência, são apresentados valor absoluto sempre superior aos outros dois óleos. Como esta técnica analisa principalmente o teor de aromáticos e poliaromáticos em uma mistura oleosa, pressupõe-se que este óleo seja mais rico em moléculas asfálticas do que em parafínicas. Fato este comprovado pela análise fornecida pela PETROBRAS, que indica um alto teor de parafinas para os petróleos A e B em relação ao petróleo C. Este comportamento não pode ter sido visualizado plenamente na Tabela 3, provavelmente devido a um erro de preparo desta amostra (Petróleo C, 120 ppm e solvente puro), onde não somente nesta técnica como também nas demais, os valores absolutos de TOG para esta amostra ficaram sempre abaixo dos demais óleos. Contudo, na análise fluorimétrica, onde deveriam existir altos valores de asfaltenos, este erro foi notado de maneira mais significativa. Apesar disto, estes valores ainda apresentam-se próximos aos valores encontrados para os petróleos A e B. Sendo assim, haveria a necessidade de um novo preparo desta amostra a fim de se retifica esta relação entre as composições dos diferentes petróleos.

A similaridade dos valores encontrados, tanto na colorimetria quanto na fluorimetria, para o petróleo A e B e a conseqüente diferença para o petróleo C, atestam a semelhança destes, visto que A e B foram extraídos do mesmo campo de exploração tendo por isso propriedades físico-químicas semelhantes. Já o petróleo C, extraído do um outro campo, seus constituintes diferem drasticamente dos anteriores. A que se notar que mesmo sendo extraídos de um mesmo campo, estes petróleos (A e B) diferem ainda sim em suas concentrações de constituintes (valores absolutos e correlações I/F). Desta forma, cada óleo de um poço tem propriedades e características distintas, tendo por isso correlações I/F igualmente diferenciadas.

A análise de gravimetria foi uma técnica muito trabalhosa e que requereu um grande tempo de análise, assim com, apresentou um elevado grau de cuidados quando na preparação do material e na análise da amostra final. Este procedimento não caracteriza a composição do óleo extraído e, também falha na quantificação das espécies hidrocarbônicas voláteis, as quais são perdidas na extração do solvente na rotaevaporação. Desta forma, valores mais baixos de TOG foram obtidos em relação aos teóricos principalmente quando concentrações mais baixas são analisadas (Tabela 2). Esta perda dos compostos voláteis pode ter interferido na correlação de gravimetria/fluorimetria e gravimetria/infravermelho onde não se pode alcançar uma relação mais confiável.

Pode-se observar que as correlações obtidas para valores de TOG em solventes puros nas concentrações de 40 ppm e 120 ppm aproximam-se (Tabela 1.1 e 3.1), dos valores de TOG em águas oleosas de mesmas concentrações (Tabela 2.1 e 4.1). Este fato é mais claramente observado nas correlações infravermelho/fluorimetria (I/F), visto que a mudança da concentração de óleo em água não causou uma variação significativa nestes fatores. No caso da fluorimetria, este equipamento excita as moléculas entre os comprimentos de onda de 360 ± 30 nm e, seu filtro para fluorescência observa este fenômeno em comprimento de onda $460\text{nm} \pm 30$ nm, estando apto a quantificar compostos aromáticos e poliaromáticos. Desta forma, uma relação constante seria apresentada entre os valores de TOG das duas técnicas.

Analisando este estudo de uma forma mais ampla, pode-se constatar que mesmo em variações drásticas de concentração (40 e 120 ppm – aumento percentual de concentração de 200%) os coeficientes de correlação I/F mantiveram-se próximos, indicando assim que a metodologia de fluorimetria pode ser adotada como alto grau de confiança, onde se deve sempre respeitar as características de cada óleo, pois cada tipo de óleo terá sua própria correlação.

A técnica de infravermelho apesar de mostrar-se altamente eficaz na dosagem de TOG apresenta limitações quanto ao preparo das soluções de calibração (soluções feitas diariamente), e no que diz respeito ao custo do solvente empregado na extração dos óleos e graxas das alíquotas de água oleosas. Tendo em vista, que este solvente (S-316) é o único solvente permitido pelas legislações internacionais para as análises de infravermelho no equipamento portátil HORIBA, e que seu custo é relativamente elevado para os padrões nacionais (US\$ 310.00/litro), faz-se necessário buscar uma metodologia que dentro das suas limitações instrumentais seja capaz de se correlacionar aos valores de TOG do HORIBA com razoável linearidade. O fluorímetro portátil utilizado neste estudo mostrou uma boa coerência nos resultados, pois foi capaz de utilizar um solvente de custo relativamente mais baixo (ex. n-hexano) e um tempo de análise mais curto. Esta técnica em função da redução dos custos operacionais mostra-se muito atraente para a aplicação em campo. Portanto, a técnica de infravermelho pode ser somente utilizada como referência para a técnica de fluorimetria, minimizando assim os custos e aumentando a eficiência das análises.

Como os contaminantes aromáticos (BTEX) e poliaromáticos são os que mais preocupam os órgãos ambientais, as agências reguladoras do meio ambiente de todo o mundo estão empregando legislações cada vez mais rigorosas com relação ao descarte de efluente contendo estes hidrocarbonetos do petróleo. Este pensamento de “descarte zero de contaminantes” ou “poluição zero” visa diminuir a deteriorização do local de descarte (fauna e flora) e pretende

garantir uma vida mais saudável para as gerações futuras. Com base nestas legislações, a técnica de fluorimetria atende com grande satisfação o controle desta classe de contaminantes no descarte de águas oleosas de plataformas marítimas.

Tabela 1. Teor de óleos e graxas na concentração de 40 ppm com solventes puros

Óleo	Infravermelho (I)	Colorimetria (C)	Fluorimetria (F)
Petróleo A	63,7	87,9	11,1
Petróleo B	49,78	87,1	12,38
Petróleo C	62,1	55,7	17,2

Tabela 1.1. Correlações dos valores de TOG obtidos pelas diferentes técnicas referentes à Tabela 1

Óleo	I/F	C/I	C/F
Petróleo A	5,74	1,38	7,92
Petróleo B	4,02	1,75	7,04
Petróleo C	3,61	0,90	3,24

Tabela 2. Teor de óleos e graxas na concentração de 40 ppm com água oleosa

Óleo	Infravermelho (I)	Colorimetria (C)	Fluorimetria (F)	Gravimetria (G)
Petróleo A	50,20	53,13	15,99	52,90
Petróleo B	34,80	67,20	12,29	15,13
Petróleo C	60,11	15,20	22,96	17,30

Tabela 2.1. Correlações dos valores de TOG obtidos pelas diferentes técnicas referentes à Tabela 3

Óleo	I/F	I/C	I/G	C/F	G/F	G/C
Petróleo A	3,14	0,94	0,95	3,32	3,31	1,00
Petróleo B	2,83	0,52	2,30	5,47	1,23	0,23
Petróleo C	2,62	3,95	3,47	0,66	0,75	1,14

Tabela 3. Teor de óleos e graxas na concentração de 120 ppm com solventes puros

Óleo	Infravermelho (I)	Colorimetria (C)	Fluorimetria (F)
Petróleo A	123	168,3	18,17
Petróleo B	100,01	154,3	21,99
Petróleo C	62,6	125	17,6

Tabela 3.1. Correlações dos valores de TOG obtidos pelas diferentes técnicas referentes à Tabela 2

Óleo	I/F	C/I	C/F
Petróleo A	6,77	1,37	9,26
Petróleo B	4,55	1,54	7,02
Petróleo C	3,56	2,00	7,10

Tabela 4. Teor de óleos e graxas na concentração de 120 ppm com água oleosa

Óleo	Infravermelho (I)	Colorimetria (C)	Fluorimetria (F)	Gravimetria (G)
Petróleo A	107,1	175	37,18	159
Petróleo B	109,8	98,09	36,67	71,3
Petróleo C	115,3	110,11	56,27	149

Tabela 4.1. Correlações dos valores de TOG obtidos pelas diferentes técnicas referentes à Tabela 4

Óleo	I/F	I/C	I/G	C/F	G/F	G/C
Petróleo A	2,88	1,63	0,67	4,71	4,28	0,91
Petróleo B	2,99	0,89	1,54	2,67	1,94	0,73
Petróleo C	2,05	0,95	0,77	1,96	2,65	1,35

5. Agradecimentos

ANP/FINEP/CTPETRO, FUJB E CNPq.

6. Referências

- KARYAKIN, A.V., GALKIN, A. V. Fluorescence of water-soluble components of oils and petroleum products forming the oil pollution of waters. *J. Anal. Chem.*, v. 50, n. 11, p. 1178-1180, 1995.
- LOPES, H. E., OLIVEIRA, R. C. G., TEIXEIRA, C. L. S. Procedimento operacional do analisador de teor de óleo em água HORIBA OCMA-350 e do recuperador de solventes SR-300,28 relatório parcial CENPES – Divisão de Exploração. 1999.
- MANUAL PETROBRAS. Manual do sistema de gestão da qualidade e SMS do GLAF. Determinação do teor de óleo e graxa por espectrofotometria de absorção molecular, 2000.
- MANUAL TURNER DESIGNS. Manual de operação da Turner Designs, Caracterização de óleos e graxas de água produzida. 1997.
- MINTY, B., RAMSEY, E. D., DAVIES, I. Development of an automated method for determining oil in water by direct aqueous supercritical fluid extraction coupled on-line with infrared spectroscopy. *Analyst*, v. 125, p. 2356-2363, 2000.
- NORMA EPA. Method 1664, Revision A: 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, 1995.
- RYDER, A.G. Quantitative analysis of crude oils by fluorescence lifetime and steady state measurements using 380nm excitation. *Appl. Spectrosc.*, v.56, n. 1, p. 107-116, 2002.
- VORONTSOV, A. M., NIKANOROVA, M. N., DOROKHOV, A. P., KATYKHIN, G. S., OBIDEÏKO, V. R., KHALATOV, A. N., SLUTSKIÏ, V. M. Assay methods for monitoring the contaminants of natural waters by petroleum products. *J. Opt. Technol.* V. 65, n. 5, p. 335-340, 1998.