

**UNIVERSIDADE SANTA CECÍLIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SUSTENTABILIDADE DE**  
**ECOSSISTEMAS COSTEIROS E MARINHOS**

**GUILHERME MENDES DE ANDRADE**

**Desenvolvimento de metodologia para análise de óleo  
lubrificante e diesel em águas salinas por espectroscopia  
Raman**

**SANTOS/SP**

**2022**

**GUILHERME MENDES DE ANDRADE**

**Desenvolvimento de metodologia para análise de óleo  
lubrificante e diesel em águas salinas por espectroscopia  
Raman**

Dissertação apresentada à  
Universidade Santa Cecília como parte  
dos requisitos para obtenção de título  
de Mestre em Ecologia, no Programa  
de Pós-Graduação em  
Sustentabilidade de Ecossistemas  
Costeiros e Marinhos, sob a orientação  
da Profa. Dra. Luciana Lopes  
Guimarães e coorientação do Prof. Dr.  
Landulfo Silveira Junior.

**SANTOS/SP**

**2022**

**Autorizo a reprodução parcial ou total deste trabalho, por qualquer que seja o processo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos.**

665.5385 Andrade, Guilherme Mendes de.  
A567d Desenvolvimento de metodologia para análise de óleo lubrificante e diesel em águas salinas por espectroscopia Raman. /

Guilherme Mendes de Andrade –  
2022.  
87f.

Orientadora: Profa. Dra. Luciana Lopes Guimarães.  
Coorientador: Prof. Dr. Landulfo Silveira Junior.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Santa Cecília, Programa de Pós-Graduação em Sustentabilidade de Ecossistemas Costeiros e Marinheiros, Santos, SP, 2022.

1. Monitoramento de água. 2. Poluição por óleo. 3. Poluente aquático.  
4. Contaminação por óleo.  
I. Lopes Guimarães, Luciana. II. Silveira Jr., Landulfo.  
III. Desenvolvimento de metodologia para análise de óleo lubrificante e diesel em águas salinas por espectroscopia Raman.

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos os meus familiares e amigos que me apoiaram incondicionalmente durante essa importante etapa da minha vida.

## **AGRADECIMENTOS**

Esse momento é muito especial para mim, pois é onde posso ter a honra de mencionar as pessoas que estiveram ao meu lado e me ajudaram a concretizar esse trabalho e sonho. Se fui capaz de chegar até aqui é porque subi em ombros de gigantes, como disse Isaac Newton.

Agradeço a Deus, pela oportunidade da vida, pois sem Ele nada do que feito se faria. A minha família por todo apoio e incentivo dado durante essa jornada e por ter compreendido as minhas horas ausentes devido muito estudo e dedicação a esse trabalho.

A minha orientadora Profa. Dra. Luciana Lopes Guimarães pelo apoio, ensino e principalmente pela atenção as necessidades, acompanhando o desenvolvimento do trabalho desde o primeiro dia até o último, apostando na minha capacidade, dando bases sólidas para construir um grande futuro profissional.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Landulfo Silveira Jr que me proporcionou muitos ensinamentos durante disciplina ministrada, as orientações específicas dentro do laboratório onde me incentivou em seguir em frente, orientando e dedicando seu tempo para ajudar a realizar esse trabalho e por estar sempre disposto.

Ao Centro de Inovação, Tecnologia e Educação - CITÉ, Universidade Anhembí Morumbi - UAM, Parque Tecnológico de São José dos Campos, e a Universidade Santa Cecília de Santos, que disponibilizaram os Laboratórios de Pesquisa para a realização das análises, bibliotecas, professores e funcionários que de uma maneira ou de outra colaboraram para a realização desta pesquisa.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

## EPÍGRAFE

*“Veja as cores resplandecentes nas bolhas de sabão! Por que o mar é azul?  
O que torna o diamante brilhante! O que torna Hubli tão especial?  
Faça as perguntas certas e a natureza abrirá as portas para seus segredos “*

*Chandrasekhara Venkata Raman*

## RESUMO

O petróleo e seus derivados altamente poluentes são responsáveis por grandes impactos negativos nos oceanos. Os oceanos são de suma importância para a existência de todas as espécies de vida na Terra. Dos mais variados resíduos e poluentes nas águas dos oceanos poucos causam tantos problemas e impactos negativos quanto o petróleo e seus derivados. Existem diferentes métodos analíticos para análise de óleos e graxas no qual podem ser separados em duas classes: procedimentos integrais e procedimentos diferenciais. Cada um desses métodos analíticos pode analisar totalmente ou parcialmente os poluentes nas águas oriundas de um acidente envolvendo derivados de petróleo, alguns demandam muito tempo, geram muitos resíduos, alto custo por amostra quando comparada a uma análise por espectroscopia óptica. O presente estudo teve como objetivo avaliar uma metodologia baseada na técnica de espectroscopia Raman para análise e quantificação de óleo lubrificante sintético e óleo combustível diesel em águas salinas visando a preservação e recuperação da qualidade da água do meio ambiente. A metodologia utilizada por meio da técnica de espectroscopia Raman foi capaz de detectar a presença de óleo lubrificante sintético em águas salinas nas concentrações de 25,6 mg/L a 307,4 mg/L, com intensidade Raman de 9,1 a 246,4 unidade arbitrária, e picos Raman  $1.442\text{ cm}^{-1}$  a  $1.444\text{ cm}^{-1}$ , com equação de regressão linear  $y = 0,8466.x - 11,001$  e  $R^2 = 0,9981$ , e também, de óleo combustível diesel S 10 nas concentrações 16,8 mg/L a 205,4 mg/L, com intensidade Raman de 6,9 a 163,4 unidade arbitrária, e picos Raman  $1.441\text{ cm}^{-1}$  a  $1.446\text{ cm}^{-1}$ , com equação de regressão linear  $y = 0,816.x - 3,2316$  e  $R^2 = 0,9984$ . A metodologia se mostrou adequada para as análises de óleo lubrificante sintético e óleo combustível diesel S10 em águas salinas sendo possível comparar com o limite de 20 mg/L para óleos de origem mineral e de até 100 mg/L para as substâncias solúveis em hexano (óleos e graxas) conforme as condições e padrões de lançamento de efluentes preconizados pela resolução do CONAMA nº 430/2011. Os resultados obtidos nesse trabalho abrem novas perspectivas para a utilização da espectroscopia Raman em análises ambientais.

**Palavras-chave:** Monitoramento de água. Poluição por óleo. Poluente aquático. Contaminação por óleo.

## ABSTRACT

### **Development of methodology for analysis of lubricant oil and diesel in saline water by Raman spectroscopy**

Oil and its highly polluting derivatives are responsible for major negative impacts on the oceans. The oceans are of paramount importance for the existence of all species of life on Earth. Of the most varied residues and pollutants in ocean waters, few cause as many problems and negative impacts as oil and its derivatives. There are different analytical methods for analyzing oils and greases which can be separated into two classes: integral procedures and differential procedures. Each of these analytical methods can fully or partially analyze the pollutants in the water from an accident involving oil derivatives, some are time-consuming, generate a lot of waste, high cost per sample when compared to an analysis by optical spectroscopy. The present study aimed to evaluate a methodology based on the Raman spectroscopy technique for the analysis and quantification of synthetic lubricating oil and diesel fuel oil in saline waters, aiming at the preservation and recovery of the water quality of the environment. The methodology used through the Raman spectroscopy technique was able to detect the presence of synthetic lubricating oil in saline water at concentrations from 25.6 mg/L to 307.4 mg/L, with Raman intensity from 9.1 to 246, 4 arbitrary unit, and Raman peaks  $1,442\text{ cm}^{-1}$  to  $1,444\text{ cm}^{-1}$ , with linear regression equation  $y = 0.8466.x - 11.001$  and  $R^2 = 0.9981$ , and also of diesel fuel oil S 10 at concentrations 16.8 mg/L to 205.4 mg/L, with Raman intensity from 6.9 to 163.4 arbitrary units, and Raman peaks from  $1,441\text{ cm}^{-1}$  to  $1,446\text{ cm}^{-1}$ , with linear regression equation  $y = 0.816.x - 3.2316$  and  $R^2 = 0.9984$ . The methodology proved to be adequate for the analysis of synthetic lubricating oil and S10 diesel fuel oil in saline waters, being possible to compare with the limit of 20 mg/L for oils of mineral origin and of up to 100 mg/L for substances soluble in hexane (oils and greases) according to the conditions and standards of effluent discharge recommended by CONAMA resolution nº 430/2011. The results obtained in this work open new perspectives for the use of Raman spectroscopy in environmental analysis.

**Keywords:** Water monitoring. Oil pollution. Water pollutant. Oil contamination.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	The Water Cycle.....	06
Figura 2.	Configuração típica de uma jazida de petróleo.....	08
Figura 3.	Frações de petróleo são separadas em torres de destilação, sob pressão atmosférica e a vácuo.....	10
Figura 4.	Exemplos de hidrocarbonetos aromáticos.....	11
Figura 5.	Exemplos de hidrocarbonetos parafínicos.....	11
Figura 6.	Exemplos de hidrocarbonetos naftênicos.....	11
Figura 7.	Modelo esquemático da estrutura química do óleo lubrificante e óleo diesel.....	12
Figura 8.	Processos de intemperismo.....	13
Figura 9.	Constituintes do petróleo: Hidrocarbonetos e não Hidrocarbonetos.....	16
Figura 10.	(a) CVR (1888 – 1970) e (b) Espectrógrafo construído por CVR.....	29
Figura 11.	Diagrama esquemático da configuração experimental para obter os espectros Raman.....	30
Figura 12.	Espalhamento Elástico ( <i>Rayleigh Scattering</i> ).....	31
Figura 13.	Dispersão Raman de espalhamento <i>Stoke</i> ( <i>Stokes Raman Scattering</i> ).....	32
Figura 14.	Dispersão Raman com espalhamento <i>anti-Stoke</i> ( <i>anti-Stokes Raman Scattering</i> ).....	32
Figura 15.	Raman Scattering, as linhas <i>Stokes</i> , <i>anti-Stokes</i> e a <i>Rayleigh Scattering</i> .....	33
Figura 16.	Esquema da dispersão de luz após a exposição a laser.....	33
Figura 17.	Modelo de espectro com deslocamento Raman com pico de $1.445,9 \text{ cm}^{-1}$ .....	34
Figura 18.	Átomo submetido a energia eletromagnética de uma fonte externa e a transição do elétron até emitir outro fóton de mesma energia.....	36
Figura 19.	Laser e CCD em diagrama esquemático da configuração da plataforma Raman... ..	37
Figura 20.	Ruídos de um espectro Raman obtido de uma mistura de etanol (espalhador) e café (absorvedor) com tempo de aquisição de 1s e temperatura de $-75 \text{ }^\circ\text{C}$ .....	38
Figura 21.	Esquema para padronização da concentração da massa do óleo e diesel.....	43
Figura 22.	Sistema Raman dispersivo portátil utilizado no estudo.....	44
Figura 23.	(a) Porta amostras de alumínio e (b) Posição da sonda Raman em relação à amostra.....	45
Figura 24.	Esquema para obtenção dos espectros dos óleos em águas salinas.....	46
Figura 25.	Espectro Raman da água salina.....	52
Figura 26.	Gráfico de Dispersão Raman e linha de tendência para o OLS em águas salinas... ..	53
Figura 27.	(a) Espectro Raman do OLS puro, (b) Espectro Raman do OLS em águas salinas de 25,6 mg/L, (c) Espectro Raman do OLS em águas salinas de 51,4 mg/L, (d) Espectro Raman do OLS em águas salinas de 77,2 mg/L, (e) Espectro Raman do OLS em águas salinas de 154,2 mg/L e (f) Espectro Raman do OLS em águas salinas de 307,4 mg/L.....	54
Figura 28.	(a) Número de PC's vs RMSEcv por PCR para o OLS e (b) Número de LV's vs RMSEcv por PLS para o OLS.....	55
Figura 29.	(a) Diluição do OLS pelo método PCR e (b) Diluição do OLS pelo método PLS.....	56
Figura 30.	Gráfico de Dispersão Raman e linha de tendência para o OCD em águas salinas	58
Figura 31.	(a) Espectro Raman do OCD puro, (b) Espectro Raman do OCD em águas salinas de 16,8 mg/L, (c) Espectro Raman do OCD em águas salinas de 34 mg/L, (d) Espectro Raman do OCD em águas salinas de 51,2 mg/L, (e) Espectro Raman do OCD em águas salinas de 103 mg/L e (f) Espectro Raman do OCD em águas salinas de 205,4 mg/L.....	59
Figura 32.	(a) Número de PC's vs RMSEcv para o OCD por PCR e (b) Número de LV's vs RMSEcv para o OCD por PLS.....	60
Figura 33.	(a) Diluição do OCD pelo método PCR e (b) Diluição do OCD pelo método PLS.....	60
Figura 34.	(a) Espectro Raman do OLS puro, (b) Espectro Raman do OCD puro, (c) Espectro Raman do OLS 307.4 mg/L em água salina e (d) Espectro Raman do OCD 205.4 mg/L em água salina.....	65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Análise elementar do óleo cru típico (% em peso).....	09
Tabela 2.	Intemperismo de óleos em ambiente marinho.....	13
Tabela 3.	Estudos sobre os impactos ambientais do derramamento de óleo no solo e sedimentos.....	17
Tabela 4.	Estudos sobre os impactos ambientais do derramamento de óleo na fauna e flora....	18
Tabela 5.	Estudos sobre os impactos ambientais do derramamento de óleo na água.....	20
Tabela 6.	Estudos sobre os impactos do derramamento de óleo na saúde humana: impactos físicos.....	21
Tabela 7.	Estudos sobre os impactos do derramamento de óleo na saúde humana: impactos psicológicos.....	22
Tabela 8.	Massa e volume do OLS 5W30 API SN.....	43
Tabela 9.	Massa e volume do OCD S 10.....	44
Tabela 10.	Dados para a obtenção do Gráfico de Dispersão e linha de tendência para o OLS em águas salinas.....	53
Tabela 11.	Análise dos PC's de 1 a 5 e erro por PCR e PLS para o OLS em águas salinas.....	57
Tabela 12.	Dados para a obtenção do Gráfico de Dispersão e linha de tendência para o OCD em águas salinas.....	57
Tabela 13.	Análise dos PC's de 1 a 5 e erro por PCR e PLS para o OCD em águas salinas.....	61
Tabela 14.	Resultados dos cálculos das concentrações do óleo lubrificante sintético e óleo combustível diesel pela da técnica 5520-B Método Líquido-Líquido, Partição-Gravimétrica .....	61

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	–	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
API	–	Instituto Americano de petróleo - American Petroleum Institute
BASESTOCK	–	Óleo de base para o lubrificante.
BTEX	–	Grupo de compostos formado pelos hidrocarbonetos: benzeno, tolueno, etil-benzeno e os xilenos
CCD	–	Dispositivos de Carga Acoplada - Charge Coupled Devices
CETESB	–	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CLS	–	Mínimos Quadrados Clássicos - Classical Least Squares
CONAMA	–	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CVR	–	Chandrasekhara Venkata Raman
DNA	–	Ácido desoxirribonucleico - deoxyribonucleic acid
EUA	–	Estados Unidos da América
HPAs	–	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
IPBES	–	Painel Intergovernamental para Biodiversidade e Serviços Ecosistêmicos - Intergovernmental Science-Policy Platform on Biodiversity and Ecosystem Services
ISO	–	Organização Internacional de Normalização - International Organization for Standardization
LASER	–	Amplificação de luz por emissão estimulada de radiação - Light amplification by stimulated emission of radiation
LV's	–	Variáveis Latentes
MCR-ALS	–	Métodos de Resolução de Curvas Multivariadas por Mínimos Quadrados Alternados - Multivariate Curve Resolution Alternating Least Squares
MCU	–	Movimento circular uniforme
NBR	–	Norma brasileira
OCD	–	Óleo combustível diesel
OD	–	Oxigênio Dissolvido
ODS	–	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável - Summary for Policy Makers
OLS	–	Óleo lubrificante sintético
ONU	–	Organização das Nações Unidas
PAL2v	–	Lógica Paraconsistente Anotada de dois valores - The Paraconsistent Annotated Logic with annotation of two values
PC's	–	Componentes principais
PCA	–	Análise dos Componentes Principais - Principal Component Analysis
PCR	–	Regressão por Componentes Principais - Principal Components Regression
PLS	–	Mínimos Quadrados Parciais - Partial Least Squares
PNUMA	–	Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
RE	–	Ruído de escuro
RL	–	Ruído de leitura
RMSEcv	–	Erro Quadrático Médio da Validação Cruzada - Root Mean Square Error of Cross Validation
SABESP	–	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
SAE	–	Sociedade de Engenheiros Automotivos - Society of Automotive Engineers
SD	–	Sólidos Dissolvidos
SIEQ	–	Sistema de Informações sobre Emergências Químicas
SPM	–	Sumário para os Formuladores de Políticas
SS	–	Sólidos Suspensos
UNESCO	–	Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura

## LISTA DE SÍMBOLOS

Al	–	Alumínio
As	–	Arsênio
Ba	–	Bário
c	–	Velocidade da luz no vácuo
C	–	Carbono
°C	–	graus Celsius
Cd	–	Cádmio
cm	–	Centímetro
Co	–	Cobalto
Cr	–	Cromo
Cu	–	Cobre
°F	–	graus Fahrenheit
Fe	–	Ferro
h	–	Constante de Plack
H	–	Hidrogênio
HCl	–	Ácido clorídrico
Kg	–	Quilograma
L	–	Litro
$\lambda$	–	Comprimento de onda
mg	–	Miligrama
mL	–	Mililitro
Mn	–	Manganês
Mo	–	Molibdênio
mW	–	Miliwatt
N	–	Nitrogênio
n°	–	Número
Na	–	Sódio
Ni	–	Níquel
nm	–	Nanômetro
O <sub>2</sub>	–	Oxigênio
P	–	Fósforo
Pb	–	Chumbo
pH	–	Potencial Hidrogeniônico
ppt	–	Partes por mil
R <sup>2</sup>	–	Coefficiente de determinação
r.p.m.	–	Rotações por minuto
S	–	Enxofre
$\mu$ L	–	Microlitro
$\nu_0$	–	Frequência do fóton incidente
$\nu_s$	–	Frequência do fóton espalhado
V	–	Vanádio
vs	–	Versus
W	–	Watt, unidade de potência
Zn	–	Zinco

$\Delta E$	–	Varição de energia dos estados vibracionais
>	–	Maior
<	–	Menor
=	–	Igual
$\pm$	–	Aproximadamente

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	01
1.1 AÇÕES ANTRÓPICAS E O MEIO AMBIENTE .....	04
1.2 A IMPORTÂNCIA DA ÁGUA DO PLANETA .....	06
<b>2. PETRÓLEO</b> .....	08
2.1 CLASSIFICAÇÃO DO PETRÓLEO E SEUS DERIVADOS .....	09
2.2 O COMPORTAMENTO DO ÓLEO NO MAR .....	12
2.3 ASPECTOS LEGAIS PARA PREVENÇÃO, O CONTROLE E A FISCALIZAÇÃO DA POLUIÇÃO NO MEIO AMBIENTE .....	14
<b>2.3.1 Impactos dos Óleos no Meio Ambiente e na Saúde Humana</b> .....	16
2.4 ÓLEOS LUBRIFICANTES .....	23
2.5 ÓLEO DIESEL .....	25
2.6 TÉCNICAS PARA ANÁLISE DE ÓLEOS E GRAXAS POR MEIO DO <i>STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER 2015</i> .....	27
<b>3. ESPECTROSCOPIA RAMAN</b> .....	29
3.1 LASER E O DISPOSITIVO DE CARGA ACOPLADA .....	35
3.2 RUÍDOS GERADOS PELO CCD E A RELAÇÃO AO SINAL ÚTIL .....	37
3.3 VANTAGENS E DESVANTAGENS DA ESPECTROSCOPIA RAMAN...	39
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	42
4.1 PADRONIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA MASSA E VOLUME DO ÓLEO.....	42
4.2 CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA RAMAN .....	44
4.3 PROCEDIMENTO PARA A OBTENÇÃO DOS ESPECTROS DOS ÓLEOS VIA RAMAN.....	45
<b>4.3.1 Obtenção dos Espectros do Óleo Lubrificante Sintético em Águas Salinas</b> .....	47
<b>4.3.2 Obtenção dos Espectros do Óleo Combustível Diesel em Águas Salinas</b> .....	48
4.4 ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS POR PCR E PLS.....	49
4.5 ANÁLISE E QUANTIFICAÇÃO DOS ÓLEOS POR METODOLOGIA GRAVIMÉTRICA.....	50
<b>5. RESULTADOS</b> .....	52
5.1 ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS DE ÓLEO LUBRIFICANTE SINTÉTICO EM ÁGUAS SALINAS.....	52
5.2 ESPECTROS RAMAN DAS AMOSTRAS DE ÓLEO COMBUSTÍVEL DIESEL S 10 EM ÁGUAS SALINAS.....	57
5.3 QUANTIFICAÇÃO DO ÓLEO LUBRIFICANTE SINTÉTICO E ÓLEO COMBUSTÍVEL DIESEL S 10 PELA TÉCNICA 5520-B MÉTODO LÍQUIDO-LÍQUIDO, PARTIÇÃO-GRAVIMÉTRICA .....	61
<b>6. DISCUSSÃO</b> .....	63
<b>7. CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	72
<b>8. TRABALHO SUBMETIDO PARA PUBLICAÇÃO</b> .....	73
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	74

## 1. INTRODUÇÃO

A partir do século XX, o meio ambiente tornou-se o foco de discussões a respeito do aquecimento global, a extinção de diversas espécies, poluição e contaminação das águas, dos solos e sedimentos, a exploração de organismos, a introdução de espécies invasoras e esgotamento dos recursos naturais devido às ações antrópicas (D'ELIA, ARRUDA e BULBOVAS, 2020; PÖRTNER *et al.*, 2021).

Nesse ano de 2021, cientistas do mundo todo responderam aos comentários de governos sobre o Sumário para os Formuladores de Políticas (SPM – *Summary for Policy Makers*) por meio do Painel Intergovernamental para Biodiversidade e Serviços Ecossistêmicos (IPBES – *Intergovernmental Science-Policy Platform on Biodiversity and Ecosystem Services*) o Relatório de Avaliação Global sobre a biodiversidade e mudanças climáticas<sup>1</sup>. O SPM mostra as principais descobertas e opções políticas, onde foi divulgado publicamente na sede da Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (UNESCO) em Paris, no dia 6 de maio de 2021 (PÖRTNER *et al.*, 2021).

Os avanços tecnológicos nos permitem alcançar melhores padrões de vida em média, mas a forte desigualdade econômica tem contribuído para o crescimento de populações humanas em todo o mundo, mas ao custo de aumentar o consumo de energia e material por meio da extração de recursos da natureza de modo acelerado e não sustentável (DORIGATI e LUZ, 2019).

A UNESCO estabeleceu 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), que devem ser alcançados por todos os países até 2030. O Objetivo 14 da Agenda 2030, Vida na Água, visa conservar e promover o uso sustentável dos oceanos, dos mares e dos recursos marinhos (BRASIL, 2017; MOREIRA e SANTOS, 2020).

Os oceanos são de suma importância para a existência de todas as espécies de vida na Terra, cobrem dois terços de sua superfície, geram quase todo o oxigênio que respiramos, regulam o clima, fornecem alimentos, matéria prima para medicamentos e outros segmentos, fonte de renda de várias pessoas, além de possuir a maior biodiversidade do planeta, e importante na herança de muitas culturas e uma fonte de inspiração, recreação, rejuvenescimento e descobertas (BRASIL, 2017; BARRADAS, 2020).

Dos mais variados resíduos e materiais poluentes nas águas dos oceanos poucos causam tantos problemas e impactos negativos quanto o petróleo e seus

derivados. Muito valorizado e visado por países do mundo inteiro o petróleo é um tipo de óleo extremamente agressivo por conta da sua composição química (PENA *et al.*, 2020).

Monitorar os efeitos da poluição na água salina é um desafio, pois os impactos ambientais do derramamento de óleo no meio ambiente têm colocado em risco os solos e sedimentos, a fauna e flora, as águas de rios e oceanos, resultando na morte de milhares de animais e plantas, sem contar que esses impactos acarretam em danos físicos e psicológicos aos seres humanos, como perdas financeiras e culturais (NRIAGU *et al.*, 2016; IFELEBUEGU *et al.*, 2017; HARVILLE *et al.*, 2018; ORTAMARTÍNEZ *et al.*, 2018; LEE *et al.*, 2019).

O derramamento de petróleo se dá através de acidentes nas plataformas de petróleo, navios-petroleiros, e principalmente, por operações corriqueiras de transporte de óleo, embarcações flutuantes, poluição difusa, e efluentes lançados ao meio ambiente sem devido tratamento prévio e com o crescimento das cidades e falta de planejamento urbano acarretam para esse agravamento (MOREIRA e SANTOS, 2020). A poluição marinha é um problema cada vez mais grave em todo o mundo, à medida que aumenta sistematicamente todos os anos por conta da falta de consciência ambiental e medidas sustentáveis (BURGOS-NÚÑEZ *et al.*, 2017).

Existem diferentes métodos para análise de óleos e graxas no qual podem ser separados em duas classes: (1) os procedimentos integrais que compõe os métodos gravimétricos e espectroscópicos (infravermelho, colorimetria e fluorescência); (2) os procedimentos diferenciais que compõe os métodos por cromatografia gasosa, cromatografia gasosa combinada com espectrometria de massa e cromatografia líquida de alta eficiência (MINTY, RAMSEY e DAVIES, 2000).

Cada um desses métodos analíticos pode analisar totalmente ou parcialmente os poluentes nas águas oriundas de um acidente envolvendo derivados de petróleo. Os procedimentos integrais, por exemplo, por gravimetria, os equipamentos necessários são de fácil acesso, baixo custo por amostra, mas requer uma grande demanda de tempo, muito trabalhosa, gera muitos resíduos, falha na quantificação das espécies hidrocarbônicas voláteis de baixo peso molecular, as quais são perdidas na extração do solvente, e muitas etapas (STENSTROM, FAM e SILVERMAN, 1986; CIENFUEGOS, 2000; QUEIRÓS *et al.*, 2005; KICH e BÖCKEL, 2017). Já os procedimentos diferenciais apesar de mais precisos, demandam muito tempo, exige um nível mais alto de habilidade técnica, além do alto custo por amostra

(STENSTROM, FAM e SILVERMAN, 1986; QUEIRÓS *et al.*, 2005).

Estudos fornecem dados que a geração de novas técnicas de análise para a descoberta de contaminantes nas águas que demandam o menor tempo possível e que não gere resíduos é um desafio nos dias atuais e muito importante para a preservação dos recursos naturais a fim de reverter esse quadro de impactos antrópicos negativos (QUEIROZ *et al.*, 2005; CÓRDULA, NASCIMENTO e LUCENA, 2018).

A tecnologia tem evoluído em diversos campos nas últimas décadas e com isto permitiu a melhoria na eficiência e na redução dos custos envolvidos dos componentes utilizados para medidas ópticas, o que possibilitou que as técnicas espectroscópicas fossem abundantemente usadas para a caracterização de materiais de diversos tipos (SANTOS *et al.*, 2019). Entre estas técnicas a espectroscopia Raman se mostra promissora na análise comparativa destes materiais, pois é considerada uma técnica entre as mais modernas no qual não há necessidade do pré-tratamento ou preparação da amostra, tem um sistema mais rápido de análise, não gera resíduos, possui custo baixo e pode produzir diagnóstico em tempo real (BUTLER *et al.*, 2016).

A espectroscopia Raman é baseada no espalhamento inelástico da luz por determinada substância, onde a luz incidente polariza as moléculas da substância e a interação da vibração molecular com a luz incidente (durante a polarização) resulta em espalhamento com comprimento de onda diferente do incidente (BETTIGNIES, 2020). Esta radiação espalhada, o sinal Raman, pode ser detectada por um espectrômetro Raman ao medir a distribuição de intensidade e comprimento de onda da luz espalhada, tornando possível deduzir informações sobre a estrutura vibracional da substância irradiada (TSUKADA e FUJII, 2020).

O cenário atual da poluição marinha é catastrófico, mas é possível ser revertido ou, pelo menos, amenizado através de medidas mais responsáveis do ponto de vista ambiental. O presente estudo teve como objetivo desenvolver uma metodologia para analisar óleos lubrificantes e óleo combustível diesel em águas salinas por meio da técnica de espectroscopia Raman para a obtenção de resultados em curto intervalo de tempo, que não gere resíduos, visando a preservação e recuperação da qualidade da água do meio ambiente.

## 1.1 Ações antrópicas e o meio ambiente

Ações antrópicas são aquelas exercidas pelos seres humanos na interação com o meio ambiente. Nos últimos anos essas ações no meio ambiente têm causado grandes modificações, e cientistas, pesquisadores e grupos ligados a proteção do meio ambiente alertam para esse cenário (D'ELIA, ARRUDA e BULBOVAS, 2020). Essas ações antrópicas acontecem no ar, solo, água e até mesmo em volta do planeta Terra como o problema do lixo espacial, assim, essas ações resultam em impactos que podem ser classificados como positivos ou negativos (CÓRDULA, NASCIMENTO e LUCENA, 2018).

As ações antrópicas negativas têm crescido muito nos últimos 250 anos, desde da Revolução Industrial que alterou completamente o panorama mundial e tornou essas ações cada vez mais recorrentes e agressivas ao planeta (POTT e ESTRELA, 2017). Revolução essa iniciada na Inglaterra no século XVIII abrangeu o mundo com implementação das indústrias, interferindo no desenvolvimento do capitalismo, mostrando um novo jeito de produzir visando lucro, alterando os padrões de consumo, originou novos comportamentos sociais, novas formas de fabricação de produtos em massa, e interagindo de tal forma com o meio ambiente de modo a provocar alterações trágicas devido a obtenção de matéria prima, energia e descartes irregulares (DORIGATI e LUZ, 2019).

“A primeira Revolução Industrial transformou a vida dos Homens a ponto de torná-los irreconhecíveis, destruindo seus antigos estilos de vida, deixando-os livres para descobrir ou criar novos modos de viver, se soubessem ou pudessem” (HOBBSAWM, 1983, p.75).

Hobsbawm (1983) faz uma reflexão sobre de como o comportamento humano mudou nesses últimos anos, quanto precisamos refletir sobre nossas interações com o meio à nossa volta, pois com a crescente produção industrial de modo insustentável, maior é a tendência de consumo acarretando no aumento da extração de matéria-prima e uso de energia. Muitos produtos possuem baixa vida útil, e assim, conseqüentemente as ações antrópicas negativas como desflorestamento, contaminação e poluição de águas doces e salinas, esgotos urbanos e industriais, uso agrotóxicos, enfraquecimento do solo, poluição do ar, aquecimento global, extinção de diversas espécies da fauna e flora são fatores que degradam e prejudicam cada vez mais o meio ambiente (POTT e ESTRELA, 2017; MOREIRA e SANTOS, 2020).

Visando um planeta habitável para próximas décadas, países do mundo inteiro se reúnem para discutir essa gravidade das ações antrópicas negativas na busca de mudanças a fim de proteger o meio ambiente firmando protocolos, leis, tratados, conferências de ordem mundial, pois a degradação está tornando o planeta insustentável, para o qual precisamos encontrar soluções (PÖRTNER *et al.*, 2021).

Em 1972, Estocolmo, na Suécia, governos e líderes mundiais participaram da Primeira Conferência Mundial sobre o Meio Ambiente realizada pela Organização das Nações Unidas (ONU) que serviu como um disparador para muitas outras conferências por todo o mundo firmando ações a fim de se diminuir a degradação do meio ambiente (D'ELIA, ARRUDA e BULBOVAS, 2020).

Com o objetivo de apresentar mudanças fundamentais para preservação do meio ambiente e um desenvolvimento socioeconômico mais sustentável, em 1987, a ONU criou por meio da sua Comissão de Meio Ambiente o relatório Nosso Futuro Comum, e poucos anos depois criou o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA), com o propósito de monitorar o meio ambiente global, alertar os povos sobre práticas de risco ao meio ambiente e recomendar medidas para melhoria da qualidade da população, resguardando as gerações futuras (ONU, 2021).

Para que as ações antrópicas positivas se sobressaem das negativas a UNESCO estabeleceu 17 ODS que precisam ser praticados e concretizados por todos os países por meio do plano de ação para as pessoas, planeta e prosperidade, que busca fortalecer a paz universal, a Agenda 2030 (BRASIL, 2017).

Exemplos de ações antrópicas positivas que ajudam a reverter o atual cenário e busca solucionar os problemas no meio ambiente é a coleta seletiva, o reflorestamento de áreas que foram desmatadas, a reciclagem do lixo, o uso de fontes renováveis de energia, a preservação da biodiversidade, o estabelecimento de leis de conservação do meio ambiente, não poluição e contaminação de rios, lagos e mares, incentivo de políticas ambientais, uso de filtro que diminuam a emissão de gases tóxicos pelas indústrias, uso consciente dos recursos hídricos e de energia, e a geração de novas técnicas de análise para a descoberta e monitoramento de contaminantes são apenas alguns exemplos de como podemos colaborar com o meio ambiente (BRASIL, 2017; ONU, 2021).

## 1.2 A importância da água do planeta

Estima-se que 97,5% da água existente no mundo é salgada e se concentram nos oceanos, e 2,5% é de água doce, sendo que boa parte desses 2,5% estão divididas entre em geleiras, água subterrâneas (armazenadas em aquíferos), rios e lagos sem contar o difícil acesso a essa fração (ANA, 2018).

O planeta Terra é verdadeiramente um planeta com abundância em água. A água é necessária para sustentar a vida na Terra e ajuda a unir as terras, oceanos e atmosfera em um sistema integrado (NASA, 2017).

Os fenômenos de vapor vulcânico, infiltração, absorção, nevoeiro, precipitação, evaporação, escoamento superficial, congelamento, derretimento, condensação são algumas das partes do ciclo hidrológico, um processo global sem fim de circulação de água das nuvens para a terra, para o oceano e de volta para as nuvens (FANDEI, BRESHEARS e MCMAHON, 2018).

A Figural 1 mostra uma representação do ciclo global da água, mas não com estimativas quantitativas, e com ausência de impactos antrópicos.

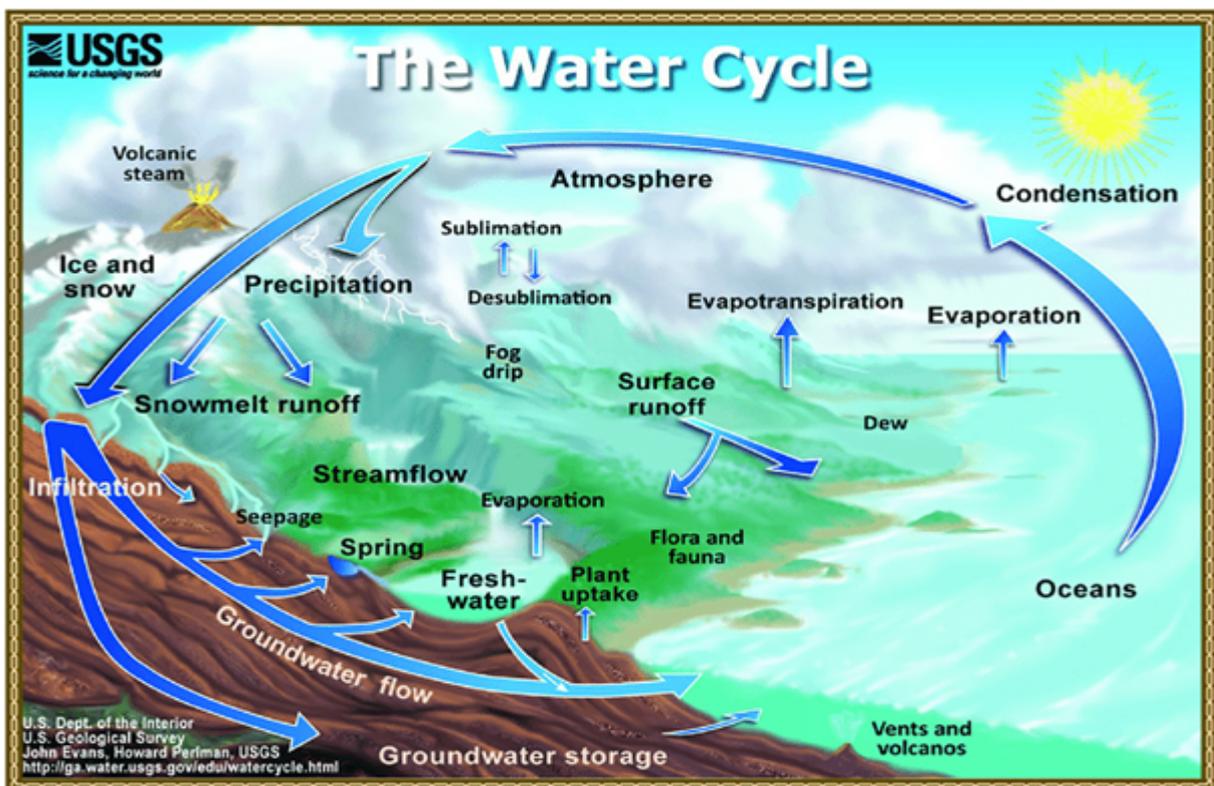


Figura 1. *The Water Cycle*.

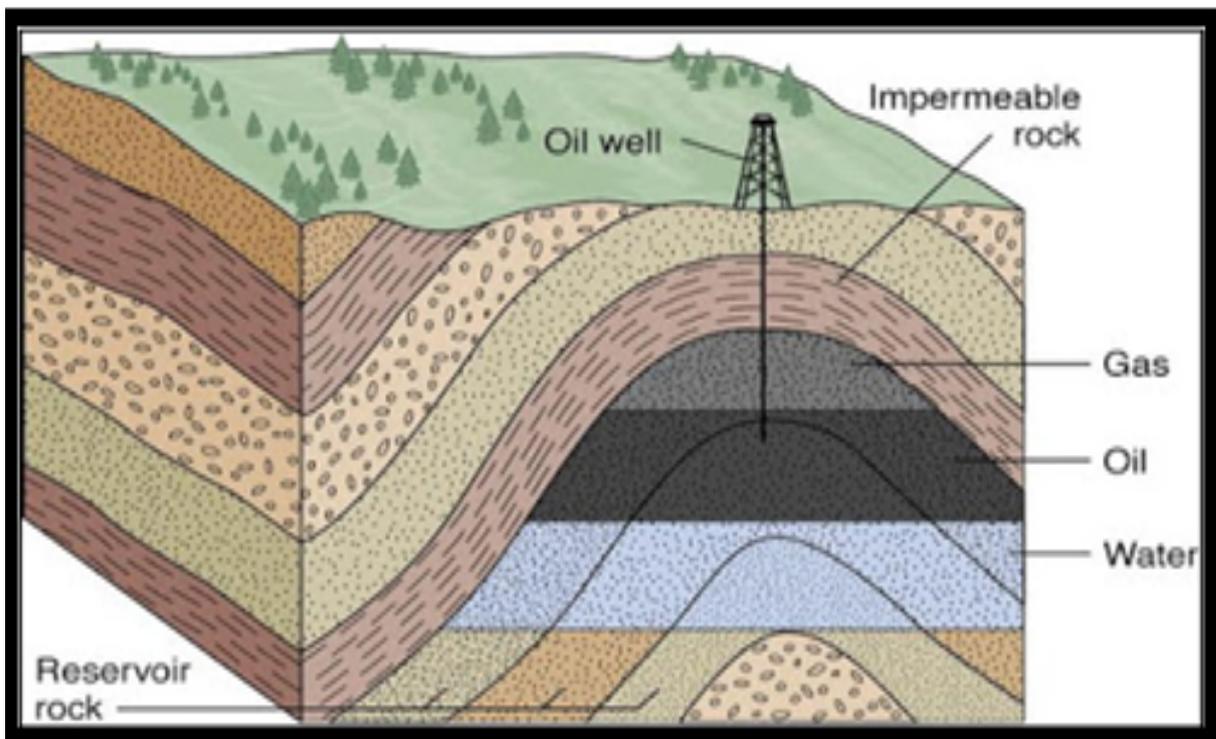
Fonte: FANDEI, BRESHEARS e MCMAHON (2018, p.5).

Esse ciclo da água da Figura 1 mostra que ela está intimamente ligada às trocas de energia entre a atmosfera, o oceano e a terra, no qual determinam o clima do planeta e causam grande parte da variabilidade climática natural. Os impactos das mudanças climáticas e da variabilidade na qualidade de vida humana ocorrem principalmente por meio de mudanças no ciclo da água (NASA, 2017).

No ritmo que estão as ações antrópicas negativas faz necessário mostrar a importância da água para o planeta, dos ambientes costeiros e oceânicos, o que torna urgente a adoção de medidas protetivas, de conscientização da população, e de pesquisas ligadas a técnicas de monitoramento cada vez mais eficientes e rápidas visando a preservação e recuperação da qualidade da água do meio ambiente (BARRADAS, 2020; PÖRTNER *et al.*, 2021).

## 2. PETRÓLEO

O petróleo é um óleo constituído pela decomposição de matérias orgânicas e minerais das ações de bactérias, e revestido por sedimentos que ficam aterrados no fundo dos oceanos, lagos e terrenos sedimentares, e após alguns anos essas matérias orgânicas e minerais se transformam em hidrocarbonetos (ALMEIDA, 2006; PENA *et al.*, 2020). Quando toda a geologia é propícia esses hidrocarbonetos ficam combinados entre várias camadas de rochas e se transformam em grandes jazidas de petróleo e gás natural. Os reservatórios convencionais de hidrocarbonetos consistem em três partes principais: a rocha geradora, a rocha reservatório e a rocha de cobertura, Figura 2 (DONEV *et al.*, 2019).



**Figura 2. Configuração típica de uma jazida de petróleo.**

Fonte: DONEV *et al.* (2019).

A rocha geradora é a rocha que contém o querogênio, que é a parte insolúvel da matéria orgânica modificada por ações geológicas formado a partir dos lipídios, proteínas e carboidratos, dos seres vivos, e se transforma em petróleo ou gás natural (POGGIO *et al.*, 2019). A rocha reservatório é a camada de rocha porosa e permeável que retém o óleo e o gás. A rocha de cobertura veda o topo e as laterais para que os hidrocarbonetos fiquem presos no reservatório, enquanto a água geralmente sela o

fundo (DONEV *et al.*, 2019).

Para que exista um reservatório, o óleo e o gás da rocha geradora devem migrar para a rocha reservatório, o que leva milhões de anos. Essa migração ocorre porque o óleo e o gás são menos densos que a água e essa diferença de densidade faz com que o óleo e o gás subam em direção à superfície de modo que fiquem acima das águas subterrâneas com o gás se assentando acima do óleo por causa de suas densidades mais leves (MARSHAK, 2007).

Também chamado de óleo cru, o petróleo é uma substância bastante complexa de hidrocarbonetos, contaminantes e impurezas, assemelha-se a um produto líquido escuro e viscoso, é uma emulsão constituída por componentes no estado líquido, no qual estão dispersos componentes gasosos e sólidos que são inflamáveis (BATISTA, 2021).

## 2.1 Classificação do petróleo e seus derivados

O refinamento do petróleo dá origem às frações ou misturas de compostos orgânicos com alta quantidade de carbono e baixa quantidade hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, sais e resíduos de alguns metais (ALMEIDA, 2006). A proporção dos elementos que o compõe segue na Tabela 1.

Tabela 1. Análise elementar do óleo cru típico (% em peso).

Elementos	Porcentagem aproximada
C	83 - 87%
H	11 - 14%
N	0,11-1,7%
O	0,1 – 2 %
S	0,06 – 8%
sais e resíduos de metais.	até 0,3%

Fonte: ALMEIDA (2006, p.15).

O petróleo cru dará origens nas refinarias a seus derivados passando por várias etapas físicas como filtração, decantação, destilação em frações separadas em torres de destilação, sob pressão atmosférica e a vácuo, transformando-se assim em várias outras substâncias, como mostra a Figura 3 (BATISTA, 2021).

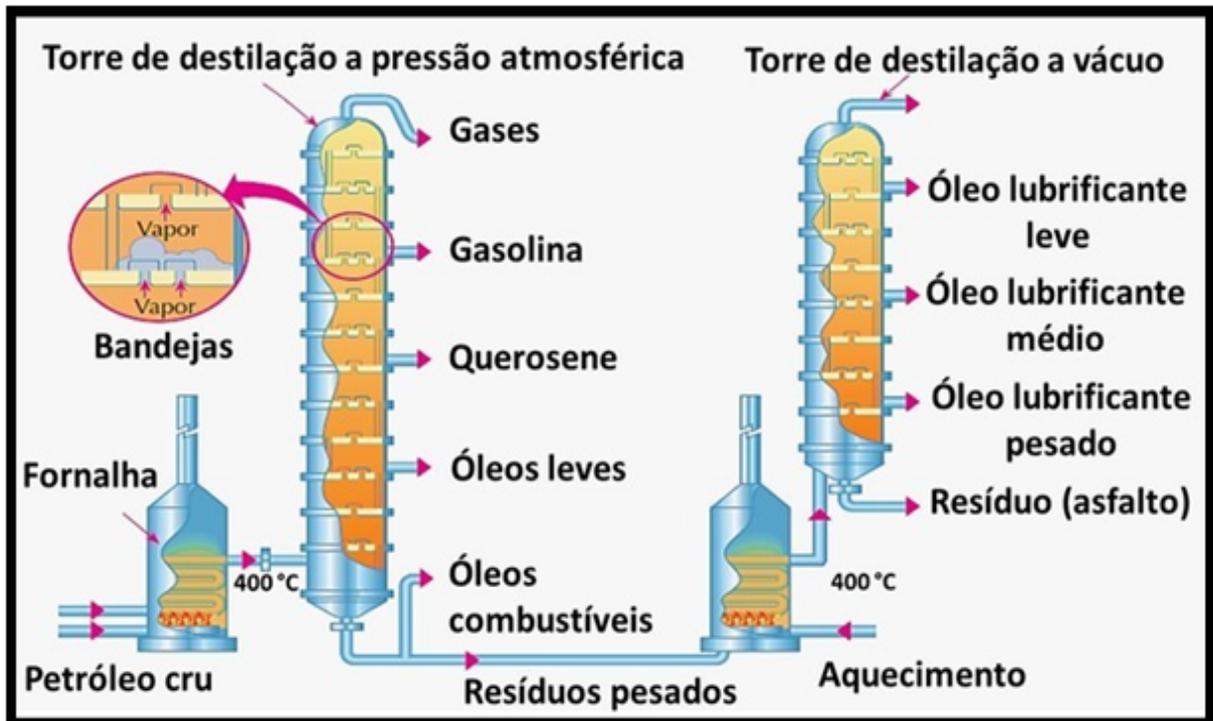


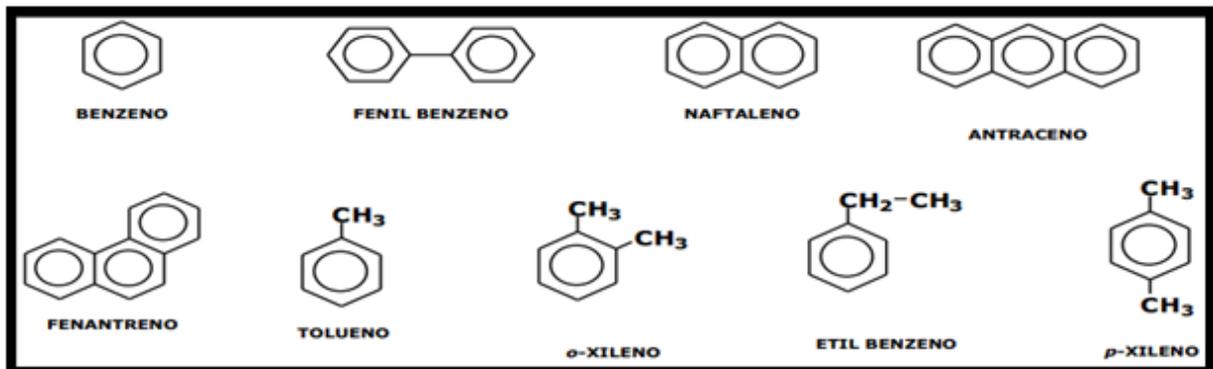
Figura 3. Frações de petróleo são separadas em torres de destilação, sob pressão atmosférica e a vácuo.

Fonte: BATISTA (2021, p.1).

Os hidrocarbonetos cujas moléculas são maiores, ou seja, maiores massas molares, ainda líquidos, permanecem no fundo, os mais leves são vaporizados e sobem pela coluna da torre de destilação, assim, quando esses vapores atingem as bandejas de temperaturas inferiores às suas temperaturas de ebulição, condensam-se e saem da coluna (SANTOS e SOUZA, 2013).

O petróleo possui determinadas proporções de várias substâncias, principalmente de compostos orgânicos que podem ser classificados em base aromática, base parafínica, base naftênica e base mista (mistura de hidrocarbonetos parafínicos e naftênicos) por meio da predominância destas substâncias que são encontradas na sua composição e variar conforme a sua procedência (MARÇAL, 2018; BATISTA, 2021).

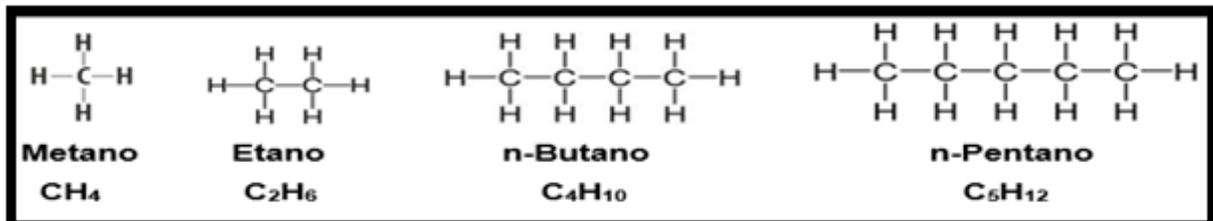
A Figura 4 mostra a base aromática que possui alta concentração de hidrocarbonetos aromáticos que são constituintes da gasolina, de solventes, óleos lubrificantes, de asfaltos, de coque, borracha sintética, náilon, inseticidas, fungicidas entre outros. As substâncias aromáticas derivadas do benzeno têm seu uso diversificado em variados produtos que consumimos, e seus derivados são matérias-primas de uma grande variedade de produtos químicos de nosso uso diário (SANTOS e SOUZA, 2013).



**Figura 4. Exemplos de hidrocarbonetos aromáticos.**

Fonte: FONSECA; SANTOS e SOUZA (2013) adaptado pelo o autor.

A Figura 5 mostra a base parafínica que possui alta concentração de hidrocarbonetos parafínicos, que correspondem aos alcanos que são constituintes do óleo diesel, óleos lubrificantes, parafinas, querosene de aviação, gasolina, gás liquefeito de petróleo, gás natural, produtos cosméticos entre outros (FONSECA, 2013).



**Figura 5. Exemplos de hidrocarbonetos parafínicos.**

Fonte: FONSECA; SANTOS e SOUZA (2013) adaptado pelo o autor.

A Figura 6 mostra a base naftênica que possui alta concentração de hidrocarbonetos naftênicos, que correspondem aos ciclanos que são constituintes da nafta petroquímica, óleo diesel, óleos lubrificantes, parafinas, querosene de aviação, gasolina, gás anestésico em cirurgias entre outros (FONSECA; SANTOS e SOUZA, 2013).

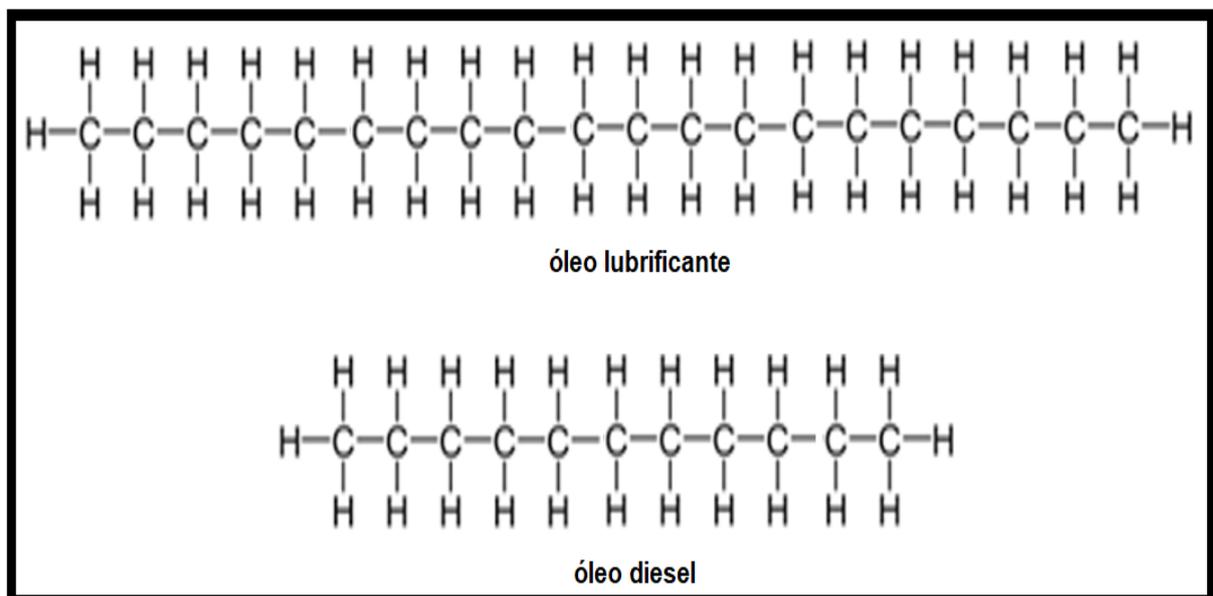


**Figura 6. Exemplos de hidrocarbonetos naftênicos.**

Fonte: FONSECA; SANTOS e SOUZA (2013) adaptado pelo o autor.

Desse modo, todos os derivados do petróleo serão uma mistura de todas as classes, mas com quantidade determinada de hidrocarbonetos de acordo com o produto final que deseja para tal aplicação, assim, cada classe varia de petróleo para petróleo, e as características do tipo de petróleo serão diferentes de acordo com essas quantidades (ALMEIDA, 2006; MARTINS, 2015).

Óleos lubrificantes possuem algumas características químicas como cadeia longa das classes alifáticos e aromáticos, de 15 a 50 carbonos, aditivos de lubrificação, alguns metais (alumínio, bário, fósforo, zinco e arsênico, dentre outros) e diversos compostos orgânicos e inorgânicos variados sendo alguns bem tóxicos como do grupo formado por Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno e Xileno (BTEX), e já o óleo diesel é constituído por hidrocarbonetos de base parafínicos, naftênicos e aromáticos, com cadeia de 10 a 25 átomos de carbono, e em baixas concentrações de enxofre, nitrogênio e oxigênio, como mostra a Figura 7.



**Figura 7. Modelo esquemático da estrutura química do óleo lubrificante e óleo diesel.**

Fonte: FONSECA; SANTOS e SOUZA (2013) adaptado pelo o autor.

## 2.2 O comportamento do óleo no mar

O petróleo e seus derivados, como por exemplo, óleo lubrificante e diesel ao serem derramados no mar sofrem modificações em suas propriedades química e física. Essas modificações são conhecidas como intemperismo (THEBERGE, 2019).

O intemperismo é uma modificação combinada de processos físico-químicos e biológicos por meio do espalhamento, evaporação, dispersão e dissolução,

emulsificação, oxidação, sedimentação e biodegradação que começam a ocorrer assim que o produto, por exemplo, o óleo passa a ser exposto ao ambiente, Figura 8 (MISHRA e GOVINDARAJAN, 2015; MARINHA DO BRASIL, 2021).

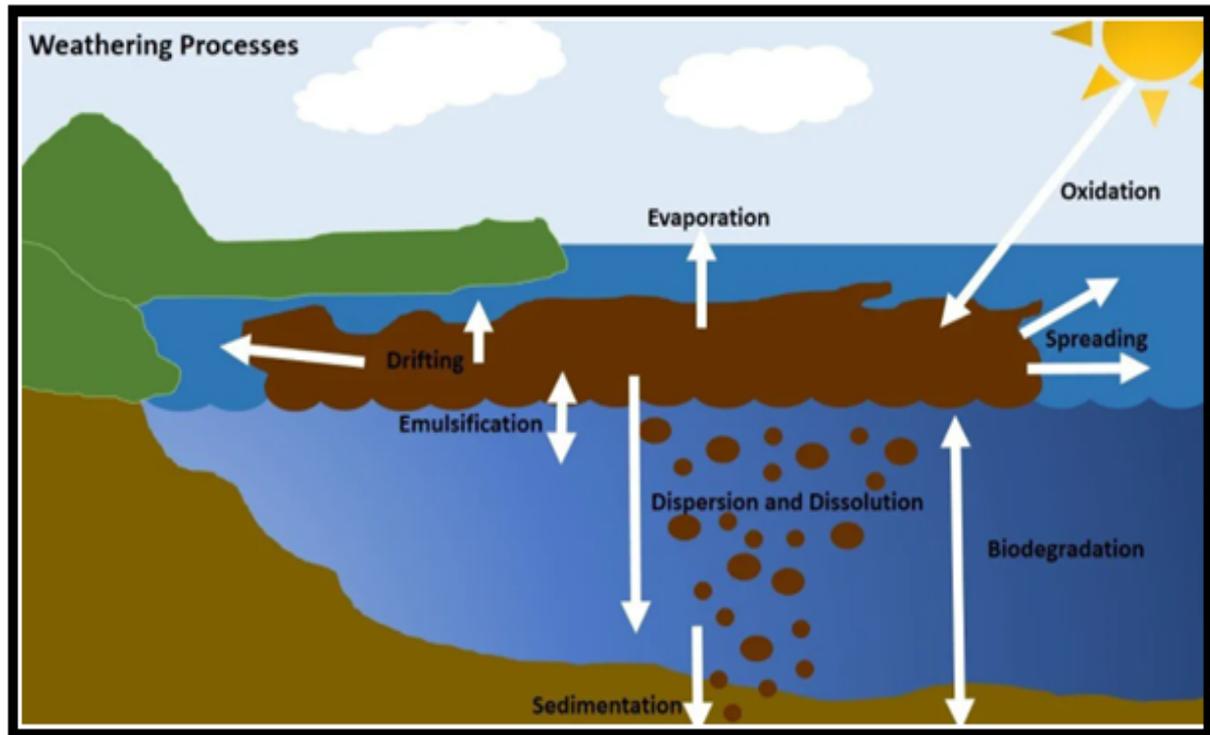


Figura 8. Processos de intemperismo.  
Fonte: THEBERGE (2019, p.1).

O comportamento do óleo no mar conforme a Tabela 2 depende de uma série de fatores como a quantidade derramada, suas características físicas e químicas iniciais, as condições climáticas e da hidrodinâmica oceanográfica (MISHRA e GOVINDARAJAN, 2015; THEBERGE, 2019).

Tabela 2. Intemperismo de óleos em ambiente marinho.

(Continua)

Processos físico-químicos e biológicos	Processos/Modificações
Espalhamento	Ocorre imediatamente após o óleo ser derramado no mar aberto por meio das correntes marítimas e a direção do vento.
Evaporação	Perda de voláteis ocasionando o aumento das propriedades do óleo, como densidade e viscosidade.
Dispersão e Dissolução	A maioria dos componentes dos óleos não são solúveis em água e a dissolução e a dispersão natural são mínimas.

Tabela 2. Intemperismo de óleos em ambiente marinho.

(Conclusão)

Processos físico-químicos e biológicos	Processos/Modificações
Emulsificação	Na medida que o óleo absorve água e ar, a formação dependerá de uma série de fatores, como as condições climáticas e a salinidade da água e têm efeitos significativos nas propriedades químicas e físicas do óleo, como densidade, viscosidade e teor de água.
Oxidação	A luz ultravioleta irradiada pelo Sol por longos períodos de tempo pode alterar a composição química do óleo.
Sedimentação	Gotículas de óleo podem aderir aos sedimentos presentes na coluna d'água e, eventualmente, afundar no fundo do mar.
Biodegradação	Microrganismos que estão naturalmente presentes na coluna de água trabalham para biodegradar o óleo. Quando ocorre um derramamento de óleo, há um aumento desses organismos ao redor do derramamento impedindo a passagem de luz solar, o que prejudica organismos fotossintetizantes.

Fonte: THEBERGE (2019 e p.1) e MARINHA DO BRASIL (2021) adaptado pelo o autor.

Os processos de intemperismo podem acarretar na eliminação do produto exposto a superfície do mar, ao mesmo tempo que outros processos fazem com que o produto continue no mar e estenda-se por muitos anos afetando a vida marinha, a saúde humana e biodiversidade como um todo (MISHRA e GOVINDARAJAN, 2015; DUAN *et.*, 2017;; THEBERGE, 2019; MARINHA DO BRASIL, 2021).

### 2.3 Aspectos legais para prevenção, o controle e a fiscalização da poluição no meio ambiente

De acordo com a Norma Brasileira (NBR) ISO (Organização Internacional de Normalização - *International Organization for Standardization*) 14.001, impacto ambiental consiste em qualquer modificação do meio ambiente, adversa ou benéfica, que resulte, no todo ou em parte, dos aspectos ambientais da organização (ABNT, 2004).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) define impacto ambiental, em sua Resolução nº 001, de 23 de janeiro de 1986, como sendo qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta

e indiretamente, afetam: a saúde, a segurança e o bem-estar da população, as atividades sociais e econômicas, a biota, as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente, e a qualidade dos recursos ambientais (CONAMA, 1986).

A Lei Federal nº 9.966/2000 dispõe sobre a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional e dá outras providências quanto as definições e classificações, dos sistemas de prevenção, controle e combate da poluição, do transporte de óleo e substâncias nocivas ou perigosas, da descarga de óleo, das substâncias nocivas ou perigosas e lixo, das infrações e das sanções (BRASIL, 2000).

O CONAMA em sua Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Em sua seção III – Das Águas salinas, classifica a água em classe 1 em seu artigo 18, item “a” descrevendo que o parâmetro de qualidade para óleos e graxas é de serem virtualmente ausentes. No artigo 19, classifica a água em classe 2 no qual se aplicam condições e parâmetros de qualidade da classe 1 para óleos e graxas. E já o artigo 20 classifica as águas salinas de classe 3 onde toleram-se iridescências de óleos e graxas.

O CONAMA em sua Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, onde no artigo 16, item “e” menciona que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam às condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis estabelece o limite de 20 mg/L para de óleos origem mineral. Já artigo 21, item “e”, menciona sobre do lançamento direto de efluentes oriundos de sistemas de tratamento de esgotos sanitários deverão ser obedecidas as seguintes condições e padrões específicos, para as substâncias solúveis em hexano (óleos e graxas, isso inclui detergentes, corantes e quaisquer materiais orgânicos apolares) até 100 mg/L.

### 2.3.1 Impactos dos óleos no meio ambiente e na saúde humana

Os combustíveis fósseis sempre foram explorados desde a Antiguidade, no entanto sempre em pequenas proporções por causas das dificuldades para extração que eram tão complexas que o lucro não sustentava o investimento (FRAGA, 2018). Mas isso mudou nos últimos anos devido ao desenvolvimento da tecnologia no qual facilitou a extração e uso, por exemplo do petróleo, e a busca por esse recurso energético entre países e nações é imenso, no qual coloca o petróleo como um difusor de impactos ambientais negativos (MARTINS, 2015).

As fases da obtenção e uso de petróleo como a perfuração de poços, o refino, transporte, consumo dos seus derivados, produção de gases e seus poluentes, têm provocado grandes impactos negativos ao meio ambiente (PENA *et al.*, 2020). A Figura 9 mostra os constituintes do petróleo em dois grupos de hidrocarbonetos, dos alifáticos e aromáticos que quando derramado no meio ambiente causam tanto impactos negativos quanto o outro grupo que não se enquadra como hidrocarbonetos chamados de contaminantes (FONSECA; SANTOS e SOUZA; 2013).

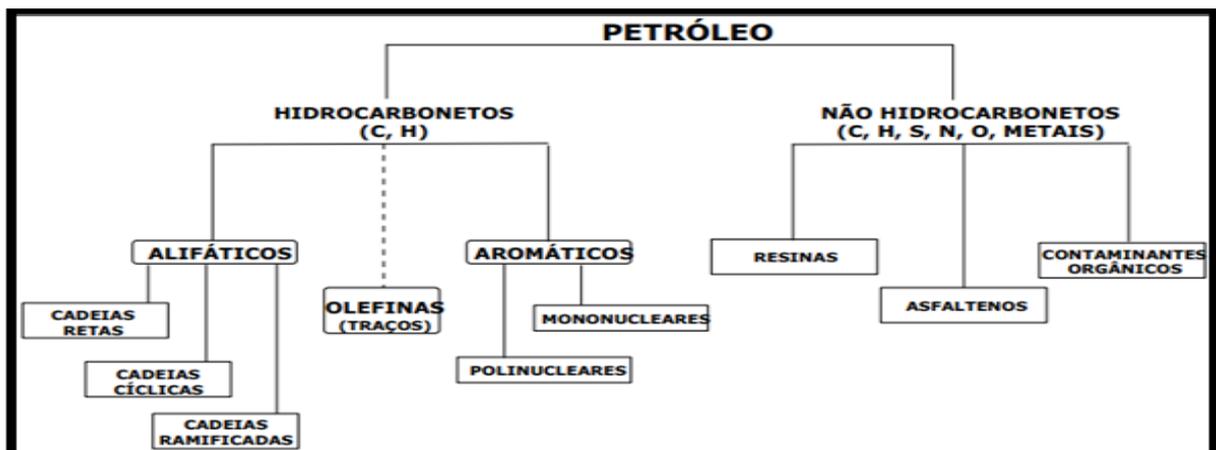


Figura 9. Constituintes do petróleo: Hidrocarbonetos e não Hidrocarbonetos.

Fonte: FONSECA; SANTOS e SOUZA (2013) adaptado pelo o autor.

A exemplo dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e os do grupo formado por Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno e Xileno (BTEX) são compostos orgânicos gerados pela indústria petrolífera e são considerados altamente poluentes e até mesmo cancerígenos, e a presença deste tipo de contaminante na natureza se dá principalmente por meio de derramamentos e vazamentos (ANDRADE, AUGUSTO e JARDIM, 2010; POTT e ESTRELA, 2017).

Já os contaminantes encontrados no petróleo conforme Figura 9 possuem elementos como enxofre (S), oxigênio (O), nitrogênio (N), e metais como ferro (Fe), zinco (Zn), cobre (Cu), chumbo (Pb), molibdênio (Mo), cobalto (Co), arsênio (As), manganês (Mn), cromo (Cr), sódio (Na), níquel (Ni) e vanádio (V) altamente poluentes podendo se acumular no solo e nos sedimentos, contaminar a fauna, flora, a água, bioacumular em indivíduos, e colocar em risco a saúde humana (EUZÉBIO, MARQUES e RANGEL, 2019; PENA *et al.*, 2020; PÖRTNER *et al.*, 2021).

No trabalho de Euzébio, Marques e Rangel (2019) foi realizado um levantamento da literatura sobre derramamento de petróleo e seus impactos no ambiente e na saúde humana ao longo dos últimos 15 anos. A Tabela 3 apresenta resultados em diferentes artigos encontrados por Euzébio, Marques e Rangel (2019) somados com outros resultados desse trabalho sobre as consequências de derramamento de óleo no solo e sedimentos, na Tabela 4 fauna e flora, Tabela 5 na água, e nas Tabelas 6 e 7 na saúde humana.

Tabela 3. Estudos sobre os impactos ambientais do derramamento de óleo no solo e sedimentos.

(continua)

Autores	Resultados
Maciel-Souza <i>et al.</i> (2006)	Dezessete meses após o derramamento de óleo de 1,3 milhões de litros, as análises de sedimentos de manguezais mostraram que os três locais mais próximos permaneçam altamente poluídos por hidrocarbonetos poliaromáticos.
Duan <i>et al.</i> (2017)	Após um intemperismo natural de cinco anos, o nível de óleo no sedimento permaneceu em ordens de magnitude maior do que o nível pré-derramamento. O uso de dispersantes potencializou o transporte de óleo para o sedimento e a disponibilização dos poluentes de volta para a água durante a ressuspensão.
Burgos-Núñez <i>et al.</i> (2017)	Altas concentrações de HPAs e metais pesados foram detectados em sedimentos, água, peixes e aves. Os índices avaliados para a determinação da fonte de contaminação indicaram uma origem petrogênica com influência biogênica para todos os pontos de amostragem.
Rosell-Melé <i>et al.</i> (2018)	Resultados sugerem que a vida selvagem, a água do rio e as populações indígenas que habitam próximos da infraestrutura de extração e processamento de petróleo (blocos petrolíferos) estão expostos à ingestão de solos e sedimentos poluídos com óleo.
Huettel <i>et al.</i> (2018)	Soterramento de óleo em areia de praia gerou aumento da comunidade bacteriana e diminuição da diversidade da região. Oxi-hidrocarbonetos podem ser encontrados até o presente dia no local do soterramento.

Tabela 3. Estudos sobre os impactos ambientais do derramamento de óleo no solo e sedimentos.  
(Conclusão)

Autores	Resultados
Perez Calderon <i>et al.</i> (2018)	Efeitos variados de pressão, temperatura e contaminação por óleo na composição da comunidade bacteriana dentro do sedimento.
Lee <i>et al.</i> (2019)	Os HPAs foram mais resistentes à degradação e sua persistência pode ter impactos no ecossistema de sedimentos.

Fonte: EUZEBIO, MARQUES e RANGEL (2019, p.83) adaptado pelo o autor.

A Tabela 3 mostra que ao passar de alguns a contaminação em solos e sedimentos por petróleo e seus derivados continuam no local do derramamento e também podem ser levados por grandes distâncias por meio do intemperismo (THEBERGE, 2019; MARINHA DO BRASIL, 2021). Na fauna, os contaminantes derivados do petróleo, como os óleos, causam impactos negativos em várias espécies dependendo de seus hábitos alimentares e da região onde vivem conforme Tabela 4, pois alguns indivíduos dessas espécies são contaminados por contato direto e outros pela ingestão de indivíduos previamente contaminados (MISHRA e GOVINDARAJAN, 2015; ORTA-MARTÍNEZ *et al.*, 2018).

Tabela 4. Estudos sobre os impactos ambientais do derramamento de óleo na fauna e flora.  
(Continua)

Autores	Resultados
Moreno <i>et al.</i> (2011)	As concentrações de Cu e Pb foram duas e cinco vezes maiores do que antes do derramamento de óleo nas gaivotas-de-patas-amarelas e corvos-marinhos-de-crista europeus. As principais rotas dos petroleiros ainda atravessa grandes ecossistemas marinhos.
Reinert, Pinho e Ferreira (2016)	Simulação realizada para verificar os efeitos da poluição de óleo combustível na vegetação de mangue detectou o comprometimento da função fotossintética antes da manifestação visual dos sintomas em resposta à contaminação por óleo.
Silva <i>et al.</i> (2009) Santiago <i>et al.</i> (2016) Gutiérrez <i>et al.</i> (2018)	Altas concentrações de HPAs e metais como Cr, o óleo continua biodisponível no local contaminando a fauna marinha, acarretando danos ao DNA (ácido desoxirribonucleico - <i>deoxyribonucleic acid</i> ), redução da viabilidade celular, diminuição de função imune, inibição de enzimas, distúrbios nos mecanismos de defesa antioxidante, ação tóxica de radicais livres, redução do crescimento e aparecimento de deformidades.

Tabela 4. Estudos sobre os impactos ambientais do derramamento de óleo na fauna e flora.

(Conclusão)

Autores	Resultados
Kang <i>et al.</i> (2016)	Um e dois anos após o vazamento de óleo de navio petroleiro a meiofauna parece ser mais sensível ao impacto causado pela poluição.
Uno <i>et al.</i> (2017)	As concentrações de HPAs nos crustáceos, avaliadas cinco anos depois, estavam oito vezes mais altas do que antes do derramamento em relação aos peixes. Essa diferença pode ser atribuídas às rotas de captação e/ou às suas habilidades de metabolização.
Burgos-Núñez <i>et al.</i> (2017), Perez-Umphrey <i>et al.</i> (2018)	Derramamentos de óleo em ambiente marinho pode se estender para os ecossistemas terrestres afetando sedimentos e aves com altas concentrações de metais pesados. As tempestades, clima e outros fatores podem influenciar a exposição espacial e temporal subsequente ao óleo por vários anos.
Zengel <i>et al.</i> (2018)	As Phragmites analisadas não se recuperaram totalmente e o óleo e a queima posterior resultaram em uma assembleia de espécies misturadas, no lugar da forte dominância das Phragmites.
Ainsworth <i>et al.</i> (2018)	Diminuição da biomassa de grupos de peixes, mudança da estrutura etária, com perda de juvenis, alterações de distribuição, diversidade e relações tróficas. Esses efeitos impactam o rendimentos da pesca local.
Orta-Martínez <i>et al.</i> (2018)	Câmeras infravermelhas colocadas em áreas contaminadas com petróleo da Amazônia peruana demonstraram que quatro espécies de vida selvagem, as mais importantes para a dieta dos povos indígenas (anta, paca, veado e caititu), consomem água e derivados do solo contaminados com óleo.

Fonte: EUZEBIO, MARQUES e RANGEL (2019, p.84) adaptado pelo o autor.

Nos ecossistemas, milhões de espécies de animais, vegetais e microrganismos interagem e mantêm entre si relações de interdependência. Seres dos mais complexos aos mais simples tecem uma intrincada teia de relações, que garantem a vida do todo (MOREIRA e SANTOS, 2020).

Na flora, algumas espécies vegetais podem ser ótimos marcadores de contaminação, pois retiram nutrientes da água e do solo para sobreviver, e quando uma dessas fontes está contaminada, os contaminantes aparecem retidos no corpo do vegetal, conforme os resultados da Tabela 4 (DE TEMMERMAN *et al.*, 2004; REINERT, PINHO e FERREIRA, 2016).

A Tabela 5 mostra como as águas dos rios e oceanos podem ser contaminadas por despejo de rejeitos, lançamentos de efluentes, por ruptura de dutos que transportam o óleo até os portos, navios e embarcações do tipo balsas (LACERDA *et al.*, 2008).

Características naturais da água, tais como turbidez, condutividade, quantidade de metais pesados, temperatura, potencial Hidrogeniônico (pH), salinidade, coloração, Oxigênio Dissolvido (OD), Sólidos Dissolvidos (SD), Sólidos Suspensos (SS) entre outras, podem ser alteradas quando em contato com contaminantes como óleos e graxas, os HPAs entre outros derivados do petróleo (IFELEBUEGU *et al.*, 2017).

Tabela 5. Estudos sobre os impactos ambientais do derramamento de óleo na água.

Autores	Resultados
Roveri (2013)	Óleos e graxas não se originam da água, sua presença está associada a ações humanas no lançamento indevido que pode acarretar efeitos estéticos, biológicos e ecológicos adversos, prejudicando a qualidade ambiental das praias uma vez que são receptoras das águas dos canais.
Santos (2013)	Na travessia de balsas entre Santos e Guarujá a concentração de óleos e graxas foi em média 12 vezes maior que a permitida conforme a resolução CONAMA n.º 357/2005, aumentando possivelmente os valores de Sólidos Suspensos (SS), turbidez, coloração e pH, afetando de forma negativa a biota e a sustentabilidade.
Cetesb (2015)	Acidente com caminhões tanque e trem foram responsáveis por vazamento de 25.000 L de óleo diesel que atingiu águas dos rios e as praias causando a morte da fauna e flora local e causou mal-estar aos moradores dos locais impactados.
Ifelebuegu <i>et al.</i> (2017)	Deterioração da qualidade do rio devido às atividades de produção de petróleo onde turbidez, SD, SS, OD, condutividade e metais pesados como Cd, Cr, Cu, Pb, Ni e Zn estavam violando os limites nacionais e internacionais para a saúde aquática da água potável.

Fonte: EUZEBIO, MARQUES e RANGEL (2019, p.84) adaptado pelo o autor.

Han, Nambi e Prabhakar Clemente (2018) mencionam que colisão entre dois navios de carga derramaram no oceano milhões de litros combustível no qual seus estudos revelaram a alta concentração de HPAs tóxicos continuaram presentes nas coletas depois de dois meses.

O Sistema de Informações sobre Emergências Químicas (SIEQ) afirma que a maioria das ocorrências de acidentes com produtos químicos estão relacionados com substâncias oleosas: óleo combustível marítimo, óleo diesel naval ou marítimo, óleo diesel automotivo, óleo hidráulico e resíduo oleoso (CETESB, 2015).

Estudos de monitoramento para avaliar os padrões temporais de exposição

dos contaminantes das áreas afetadas por derramamento de óleo são escassos e heterogêneos, e assim, muitos pesquisadores alertam para a persistência da poluição por hidrocarbonetos no ecossistema marinho (MORENO *et al.*, 2011).

Acidentes por derramamento de petróleo e seus derivados em águas ambientais causam danos físicos aos seres humanos, conforme a Tabela 6, pois uma vez que o petróleo possui compostos com características carcinogênicas, como os HPAs, muitos pesquisadores associam diversos tipos de câncer em indivíduos que tiveram a exposição a locais que sofreram derramamentos de óleo (YANG *et al.*, 2000; BOERS *et al.*, 2005).

Tabela 6. Estudos sobre os impactos do derramamento de óleo na saúde humana: impactos físicos.

Autores	Resultados
Merhi (2010), Harville <i>et al.</i> (2017), Harville <i>et al.</i> (2018).	Os hidrocarbonetos do petróleo possivelmente estão associados a problemas no período gestacional como náuseas, diabetes gestacional e hipertensão, no sistema reprodutivo, no aumento do risco de abortos espontâneos em mulheres, e a má formação congênita do feto, e também afetar a qualidade do sêmen em homens que forem expostos a estes contaminantes.
Rotkin-Ellman, Wong e Solomon (2012)	Os HPAs presentes em frutos do mar impactam na saúde humana das populações locais onde houve derramamento de óleo, principalmente gestantes e recém-nascidos que se alimentam desses alimentos e são mais vulneráveis.
Jung <i>et al.</i> (2013)	Crianças que moram perto do local de derramamento de óleo mostraram redução das funções pulmonares e associação com efeitos respiratórios, tais como aumento de alergias, asma e falta de ar.
Kim <i>et al.</i> (2013)	Alto índice de pessoas com asma e alergias (rinite, dermatite, conjuntivite) em populações que vivem em locais afetados pelo derramamento de óleo.
D'Andrea e Reddy (2014)	Pessoas que participaram de atividades de limpeza de derramamento de óleo correm o risco de desenvolver alterações em perfil hematológico e função hepática.
Peres <i>et al.</i> (2016), Harville <i>et al.</i> (2017)	Mulheres que tiveram alta exposição ao óleo derramado foram significativamente mais propensas a relatar sibilância, dores de cabeças, olhos lacrimejantes, ardência e coceira na pele, nariz entupido e coriza.
Strelitz <i>et al.</i> (2018)	Aumento de risco de infarto do miocárdio em trabalhadores expostos por mais de 180 dias devido ao trabalho de limpeza no local do acidente do derramamento de óleo.

Fonte: EUZEBIO, MARQUES e RANGEL (2019, p.84) adaptado pelo o autor.

A Tabela 7 mostra que acidentes envolvendo contaminação por derramamento de óleo no meio ambiente afetam psicologicamente os indivíduos por meio do aumento do nível de estresse, ansiedade, depressão, pois esses acidentes prejudicam a economia local por meio da venda e consumo de peixes e frutos do mar e a pouca oferta de água potável entre outros fatores (CHERRY *et al.*, 2015; IFELEBUEGU *et al.*, 2017).

Tabela 7. Estudos sobre os impactos do derramamento de óleo na saúde humana: impactos psicológicos.

Autores	Resultados
Kim <i>et al.</i> (2013)	Alto índice de pessoas com transtorno de estresse pós-traumático e depressão em populações que vivem em locais afetados pelo derramamento de óleo.
Cherry <i>et al.</i> (2015)	Preocupações e medos persistentes quanto a saúde dos pescadores, estilo de vida (cultural), perda financeira devido ao impacto econômico na indústria de frutos do mar e negócios locais.
Nriagu <i>et al.</i> (2016)	População que mora no local ou próximo do acidente mostrou alto nível de sofrimento emocional devido aos perigos (medos catastróficos de explosões de oleodutos e incêndio de derramamento de óleo), pistas visuais (chamas de gás e chaminés) e pistas quimiossensoriais (sabor estranho em água potável).
Rung <i>et al.</i> (2016)	Sinais de depressão, angústia, conflitos com cônjuges, sequelas psicológicas estão entre os efeitos nas populações após a exposição física e econômica devido ao desastre de derramamentos de óleo.
Kwok <i>et al.</i> (2017)	O derramamento de óleo e o trabalho de limpeza foram associados ao aumento da prevalência de depressão devido ao cheiro de óleo, dispersantes ou produtos químicos de limpeza e o contato com os HPAs.
Buckingham-Howes <i>et al.</i> (2019)	Crise financeira e redução de eventos na região, mudança de hábitos de compra de alimentos, maior uso de drogas e de álcool, problemas de humor, sintomas depressivos em população exposta aos locais de derramamento de óleo.

Fonte: EUZEBIO, MARQUES e RANGEL (2019, p.84) adaptado pelo o autor.

As tabelas 3 a 7 mostram que os impactos do derramamento de óleo no meio ambiente é um problema grave em nível mundial. A importância da geração de novas técnicas e tecnologias para detectar contaminantes e identificar óleo derramado no meio ambiente são de suma importância para a preservação de todas as espécies de vida do planeta, assim, é possível amenizar os danos na tentativa de reverter esse

quadro que se agrava a cada dia por ações antrópicas negativas (COSTA *et al.*, 2015; NASCIMENTO, 2017).

## 2.4 Óleos lubrificantes

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é o órgão regulador das atividades que integram as indústrias de petróleo e gás natural e de biocombustíveis no Brasil. Conforme a Resolução nº 804, de 20 de dezembro de 2019, a ANP é responsável pelos critérios para obtenção do registro de graxas e óleos lubrificantes e as responsabilidades e obrigações dos detentores de registro, produtores e importadores conforme publicado no Diário Oficial da União (BRASIL, 2019).

Os lubrificantes podem ser encontrados nos estados sólidos, líquidos, gasosos e pastosos. Esses óleos são fundamentais para que as peças metálicas internas de um motor não sofram muitos atritos sólidos, e sim, atrito de fluido, a fim de reduzir significativamente os desgastes das peças. Podem ser de origem mineral, sintético, semissintético, vegetal ou animal (óleos graxos) ou de uma mistura de óleo vegetal e animal (óleos compostos) (PETRONAS, 2021).

Analisando apenas os derivados do petróleo, o óleo lubrificante mineral é um lubrificante básico, obtido pela separação de componentes do petróleo. Esse tipo de óleo atende às necessidades básicas do motor, apresenta o maior grau de viscosidade e a menor resistência à oxidação, ou seja, costuma ter menor durabilidade (PETROBRAS, 2019).

Já os óleos lubrificantes sintéticos são produzidos em laboratório através de processamentos químicos que podem ou não conter petróleo como base. Esses óleos contêm um elevadíssimo grau de pureza e são combinados a aditivos, que aperfeiçoa suas propriedades físicas e químicas, visando melhor desempenho em relação aos óleos semissintéticos e minerais (ANP, 2016).

O óleo semissintético também é produzido em laboratório por meio da combinação de óleos básicos minerais e sintéticos, buscando juntar as melhores propriedades de cada tipo. Em relação ao óleo mineral, essa combinação semissintética resulta num óleo com maior equilíbrio térmico e resistência à oxidação, durabilidade e viscosidade intermediária a um bom custo (CASTROL, 2021).

Os óleos lubrificantes podem ser compostos pelo óleo de base (*basestock*) e os aditivos. A maioria dos óleos lubrificantes são compostos pelo *basestock* que são formados por inúmeros tipos de hidrocarbonetos de cadeia longa dos grupos alifáticos e aromáticos, 15 a 50 carbonos, e também associados a aditivos que são compostos por Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, P, Pb, Zn, e também do grupo BTEXs altamente tóxicos ao meio ambiente e a saúde humana (SILVEIRA *et al.*, 2006; PETROBRAS, 2019).

Esses hidrocarbonetos presentes nos lubrificantes podem ser saturados com cadeias lineares, ramificadas, cíclicas ou do tipo aromáticos. Os óleos básicos do tipo saturado com cadeias lineares ou ramificadas são denominados parafínicos, e os de cadeias cíclicas são chamados naftênicos. Os parafínicos predominam na formulação dos óleos lubrificantes devido a sua maior estabilidade a oxidação, já os naftênicos, são mais aplicados em condições de baixa temperatura (ANP, 2016; PETROBRAS, 2019).

Os lubrificantes automotivos são classificados por órgãos internacionais e pelas montadoras de acordo com sua viscosidade e aplicabilidade. As classificações mais utilizadas pela indústria automobilística são as seguintes (PETRONAS, 2021):

- SAE (Sociedade de Engenheiros Automotivos - *Society of Automotive Engineers*), quanto a sua viscosidade, ou seja, a capacidade que um líquido possui de fluir em diversas temperaturas, não levando em conta os requisitos de desempenho.
- API (*American Petroleum Institute*), quanto a sua aplicabilidade, que caracteriza uma melhoria no nível de desempenho no lubrificante conforme novos lançamentos.

Quanto a viscosidade, os óleos lubrificantes são separados em dois tipos: monoviscosos (com notação 10 ou 10W) e multiviscosos (com notação 20W50). O símbolo “W” representa *winter*, inverno em inglês, para viscosidades determinadas a 0°F (Grau *Fahrenheit*) e especifica que o óleo é apropriado para uso em baixas temperaturas (CASTROL, 2021).

As viscosidades em baixas temperaturas, por exemplo, 0W, 5W, 10W, 15W e 20W, indicam que o óleo terá maior facilidade de lubrificação do motor no instante da ignição. Assim, quanto menor o número que antecede a letra “W”, com mais facilidade

o motor dará a ignição em baixa temperatura. As viscosidades em altas temperaturas, por exemplo, 30, 40 e 50, possibilita a geração de uma película apropriada para lubrificação em temperaturas operacionais, isto é, com o motor quente (CARVALHO, 2018).

Desta forma, um óleo SAE 5W30 se comporta a baixa temperatura como um óleo 5W que é menos viscoso e facilita o escoamento para a lubrificação, e em alta temperatura se comportará como um óleo SAE 30 proporcionando a formação de uma película para a lubrificação em temperaturas operacionais.

Quanto a classificação da aplicabilidade API, os óleos são classificados por duas letras, a primeira indica o tipo de combustível do motor e a segunda o nível de desempenho. Quanto a primeira letra, essa classificação API divide os óleos lubrificantes em duas categorias (ANP, 2016; PETRONAS, 2021):

- Para os motores a combustão interna, que utilizam velas para gerar combustão, devem ser lubrificados pelos óleos API “S” (*service*);
- Para os motores a diesel (com combustão espontânea), devem ser lubrificados com óleos API “C” (*comercial*).

Quanto a segunda letra, essa classificação API caracteriza uma melhoria no lubrificante à medida que a letra avança ao final do alfabeto. O nível de desempenho do lubrificante é melhor de acordo com a sequência alfabética da segunda letra depois da letra “S” ou “C”. Por exemplo, a classificação API S J é inferior a classificação API S L que por sua vez é inferior a classificação API S M, e assim por diante (ANP, 2016; PETRONAS, 2021).

## 2.5 Óleo diesel

O óleo diesel é um combustível líquido proveniente das diversas etapas de processamento do petróleo bruto, tem aspecto límpido, toxicidade considerada média, não apresenta material em suspensão (resíduos sólidos), possui cheiro forte e característico, líquido pouco volátil e inflamável, utilizado em motores ciclo Diesel (de combustão interna e ignição por compressão), composto por hidrocarbonetos com cadeias de 10 a 25 carbonos, podendo conter, em menor proporção, nitrogênio, enxofre e oxigênio (ANP, 2017).

Esse tipo de óleo combustível possui amplas aplicações ao transporte de cargas nos setores rodoviários, utilizado em carros, ônibus, caminhões, embarcações aquáticas como balsa, barcos e navios, pois grande parte da distribuição de produtos pelo país é feita por rodovias, rios e oceanos, e no setor industrial é utilizado em geradores elétricos ou para manter o aquecimento em caldeiras (DIAS, 2021).

A ANP, a partir da resolução nº 65, de 2011, determinou que dois tipos de óleo diesel podem ser comercializados para o uso em veículos:

- Diesel tipo A: proveniente de processos de refino de petróleo sem a adição de biodiesel;
- Diesel tipo B: é o diesel tipo A que recebe a adição de biodiesel.

A mesma resolução da ANP de 2011 ainda classifica esses combustíveis, de acordo com os níveis de enxofre que eles apresentam, em:

- S10: diesel que apresenta 10 mg de enxofre por kg de óleo;
- S50: diesel que apresenta 50 mg de enxofre por kg de óleo;
- S500: diesel que apresenta 500 mg de enxofre por kg de óleo;
- S1800: diesel que apresenta 1800 mg de enxofre por kg de óleo.

A partir de 2014, apenas o S10 e o S50 estão sendo comercializados, pois é necessário promover a redução dos níveis de gases de enxofre no ar. O diesel S 10 é um óleo que possui no máximo de 10 mg/kg de enxofre total destinado a veículos homologados segundo os critérios da fase P7 do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), desenvolvido para atender aos requisitos da mais nova geração de motores diesel que foram projetados para emitirem menores teores de material particulado (CONAMA PROCONVE, 1986).

No óleo diesel, há a presença de enxofre, no qual no decorrer do processo de combustão, forma os gases tóxicos dióxido de enxofre e trióxido de enxofre que quando são eliminados na atmosfera contribuem para o aumento da poluição do ar e para a formação da chuva ácida, além disso, não é renovável, pois é um óleo derivado direto do petróleo, sua fonte é finita, já que as reservas de petróleo estão diminuindo cada vez mais (MELO *et al.*, 2018; DIAS, 2021).

Acidentes durante transporte de cargas por meio de carros, ônibus, caminhões, embarcações aquáticas ou dutos, e vazamentos em tanques de armazenamento de diesel, subterrâneos ou não, constituem problemas ambientais de grande impacto, causando poluição do solo e das águas, além de afetar toda a biota (MARTINS, 2015; POTT e ESTRELA, 2017). O desenvolvimento de novas tecnologias voltadas a técnicas de análise de contaminantes em água, por exemplo, o óleo diesel, é de suma importância para o controle da qualidade da água visando a preservação do meio ambiente (OLIVEIRA, 2015).

## **2.6 Técnicas para análise de óleos e graxas por meio do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 2015***

As concentrações de óleos e graxas em amostras de águas contaminadas podem ser determinadas por procedimentos estabelecidos em *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2015). Os procedimentos para a análise de óleos e graxas 2530-B Flotáveis particulados e 2530-C Graxa e óleo flutuante solúvel em triclorotrifluoroetano, podem ser resumidos quando óleos e graxas são encontrados em águas superficiais em grandes quantidades capazes de se espalhar como um filme fino e altamente visível sobre grande área. A flotação é uma técnica de separação de misturas que consiste na introdução de bolhas de ar a uma suspensão de partículas para que as partículas aderem às bolhas, formando uma espuma que pode ser removida da solução e separando seus componentes de maneira efetiva.

APHA (2015) descreve outros métodos aplicáveis para amostras líquidas para a análise de óleos e graxas, como o método líquido-líquido, partição-gravimétrica 5520-B pode ser resumida no qual os óleos e graxas são extraídos da amostra com três extrações sequenciais de n-hexano utilizando um funil de separação. O método de partição infravermelho 5520-C, é utilizado em amostras que possivelmente contenham hidrocarbonetos voláteis no qual seriam perdidos durante a extração do solvente pelo procedimento gravimétrico. O método de extração de Soxhlet 5520-D é o mais indicado em casos substâncias polares de elevada massa molecular oriundas do petróleo ou quando os níveis de graxas não voláteis superam o limite de solubilidade do solvente (APHA, 2015).

Já o método de extração para amostras de lodo 5520-E, é uma transformação

do método de Soxhlet 5520-D, cuja aplicação se faz adequada quando há presença de lodo ou elevada quantidade de materiais sólidos em suspensão. E o método Hidrocarbonetos 5520-F pode ser usado em conjunto com os métodos 5520-B, 5520-C, 5520-D e 5520-G para obtenção somente de hidrocarbonetos, ao invés do total de óleos e graxas. E por fim, para a aplicação do método Gravimétrico de Partição de Fase Sólida 5520-G no qual é preciso a utilização de sílica-gel para proporcionar o fracionamento dos hidrocarbonetos do petróleo do total de óleos e graxas, contidos nas amostras contaminadas (APHA, 2015).

### 3. ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia óptica está relacionada no estudo das interações entre a matéria e a radiação eletromagnética. Essas interações ocorrem por meio da transmissão, absorção, reflexão, refração e o espalhamento de uma determinada radiação que incide na amostra (AZEVEDO, SOUSA e CASTRO, 2019). A espectroscopia Raman é uma forma fundamental de espectroscopia molecular que é bastante usada para pesquisar e analisar estruturas e propriedades das moléculas usando suas transições vibracionais (BUTLER *et al.*, 2016). Ela se baseia no espalhamento inelástico da luz monocromática do laser (sigla em inglês para amplificação de luz por emissão estimulada de radiação) ao irradiar uma amostra (SANTOS *et al.*, 2019).

Primeiramente, Chandrasekhara Venkata Raman (CVR) nasceu na Índia (1888 - 1970) onde realizou diversos estudos sobre o espalhamento da luz no qual descobriu o Efeito Raman. Em 1930, foi contemplado com o Prêmio Nobel de Física pelas suas descobertas sendo a primeira pessoa do continente asiático a receber um título tão nobre (ADAR, 2020). CVR inicialmente usou a luz do Sol, e depois a luz de uma lâmpada de mercúrio, para excitar o espectro provavelmente produzido quando um fóton de luz perdeu uma pequena quantidade de sua energia a uma vibração molecular, Figura 10. Ele percebeu que quando a luz incidia numa amostra, parte dessa radiação era desviada com mudança no comprimento de onda e amplitude (ADAR, 2020).



(a) (b)  
Figura 10. (a) CVR (1888 – 1970) e (b) Espectrógrafo construído por CVR.  
Fonte: ADAR (2020, p.1).

Quando uma amostra é exposta a uma luz monocromática na região visível, ela absorve a luz e maior parte é transmitida através da amostra. No entanto, uma parte minúscula da luz é espalhada pela amostra em todas as direções (DATTA, 2021).

Pode-se observar na Figura 11 a dispersão da luz em ângulo reto com feixe incidente que retorna ao espectrômetro Raman com uma frequência específica.

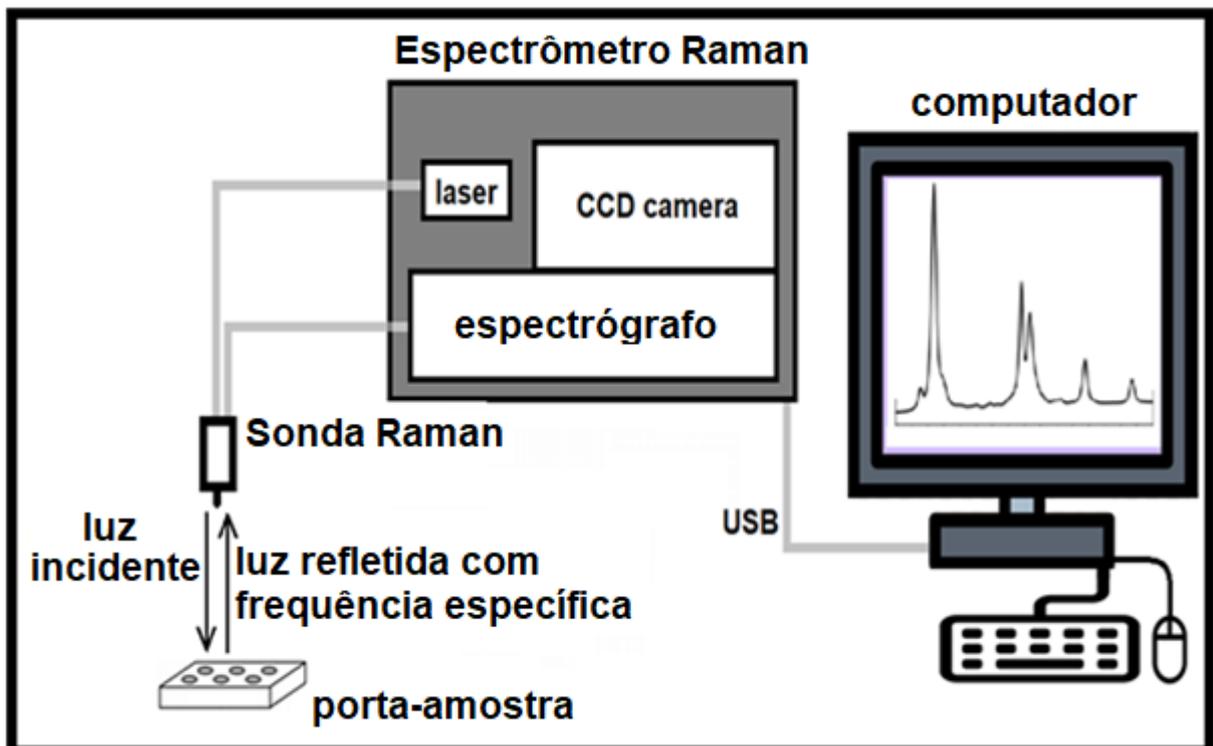


Figura 11. Diagrama esquemático da configuração experimental para obter os espectros Raman.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os elétrons têm diferentes estados (níveis) vibracionais. Eles são definidos por diferenças de energia específicas. A Figura 12 mostra quando uma luz monocromática incidente interage com um elétron na amostra no seu estado vibracional inicial "E", o elétron absorve energia do fóton incidente e atinge um estado virtual de maior energia. A energia transferida é dada pela fórmula  $E = h \cdot \nu_0$ , onde "h" é a constante de Planck e " $\nu_0$ " é a frequência do fóton incidente (SANTOS *et al.*, 2019; BERTOLDO, 2020).

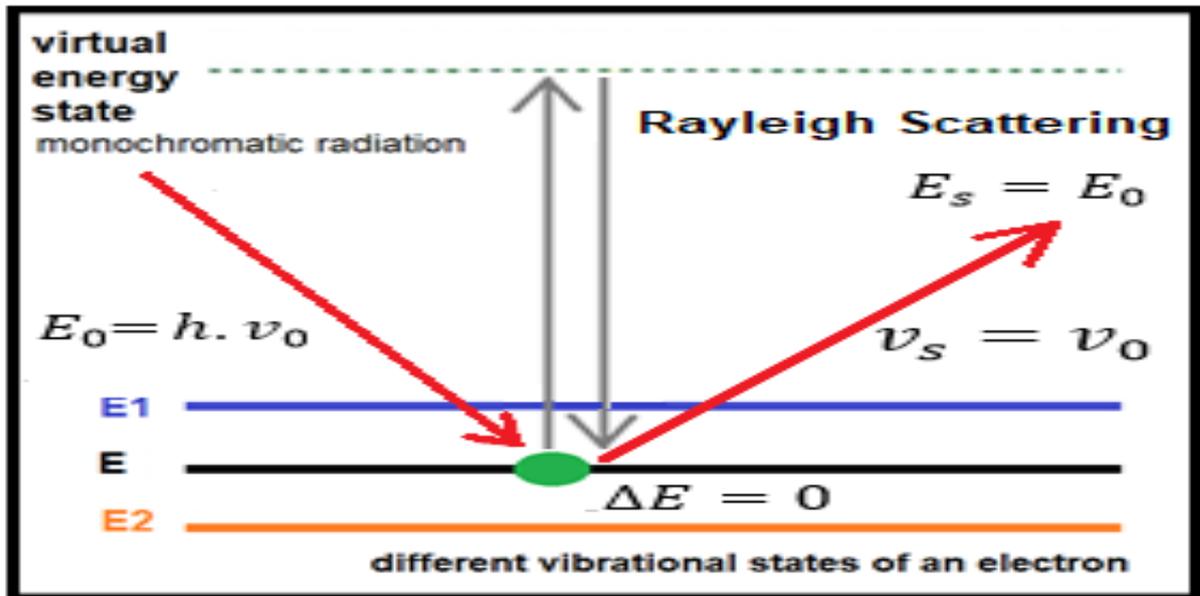


Figura 12. Espalhamento Elástico (*Rayleigh Scattering*).

Fonte: Elaborado pelo autor.

O elétron ao perder energia do estado virtual de maior energia volta ao seu estado vibracional inicial "E", e nesse processo, emite outro fóton com energia dada pela fórmula  $E = h \cdot \nu_s$ , onde " $\nu_s$ " é a frequência do fóton espalhado. Como a energia perdida é equivalente a energia do fóton incidente, o fóton liberado tem a mesma energia e frequência que o fóton incidente. Como a frequência é a mesma, ocorre a *Rayleigh Scattering* ou Espalhamento Elástico, ou seja, a variação de energia é representada por  $\Delta E = 0$  e nenhuma informação vibracional molecular estará nele contida, como mostra a Figura 12 (SANTOS *et al.*, 2019; BERTOLDO, 2020).

Entretanto, as vezes o elétron pode absorver energia do fóton incidente ou perder energia do seu estado vibracional inicial e voltar a um estado vibracional diferente. Como resultado, o fóton emitido pelo elétron terá energia e frequência diferente do fóton incidente. Isso dá origem a Dispersão Raman (*Raman Scattering*) por meio dos espalhamentos *anti-Stokes* e *Stoke*, e essa diferença de energia é igual à transição vibracional do elétron da amostra (DIB; SALETNIK, A., SALETNIK, B. e PUCHALSKI, 2021). A Figura 13 mostra a Dispersão Raman de espalhamento *Stoke* (*Stokes Raman Scattering*) no qual o elétron absorve energia do fóton incidente de frequência  $\nu_0$ , atinge um estado virtual de maior energia e volta para o estado vibracional "E1" de maior energia onde a variação dessa energia é representado por  $\Delta E > 0$ . Nesse processo, o elétron no estado vibracional "E1" emite outro fóton de menor frequência  $\nu_s$  e menor energia em relação a do fóton incidente, portanto,  $\nu_s < \nu_0$  (BERTOLDO, 2020; DIB, 2021).

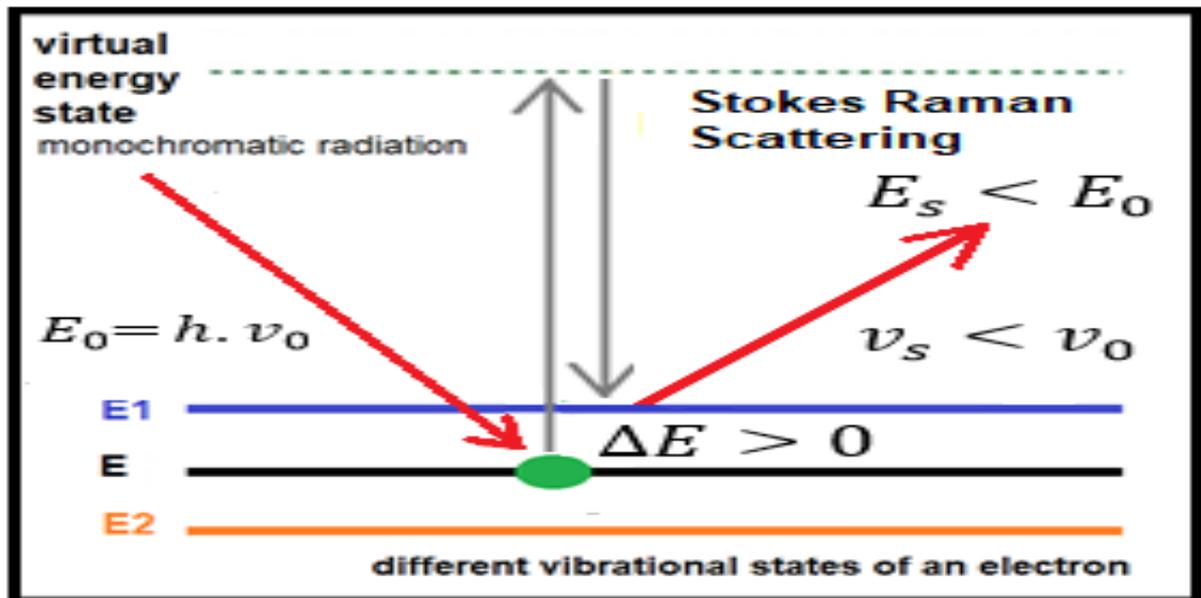


Figura 13. Dispersão Raman de espalhamento *Stoke* (*Stokes Raman Scattering*).  
Fonte: Elaborado pelo autor.

Já na Dispersão Raman com espalhamento *anti-Stoke* (*anti-Stokes Raman Scattering*), Figura 14, o elétron já se encontra em um estado excitado, e após a sua interação com o fóton incidente de frequência e " $\nu_0$ " ele atinge um estado virtual de maior energia e depois decai até seu estado fundamental "E" emitindo um fóton com maior energia e frequência em relação ao fóton incidente, portanto,  $\nu_s > \nu_0$  (SANTOS *et al.*, 2019; DIB, 2021).

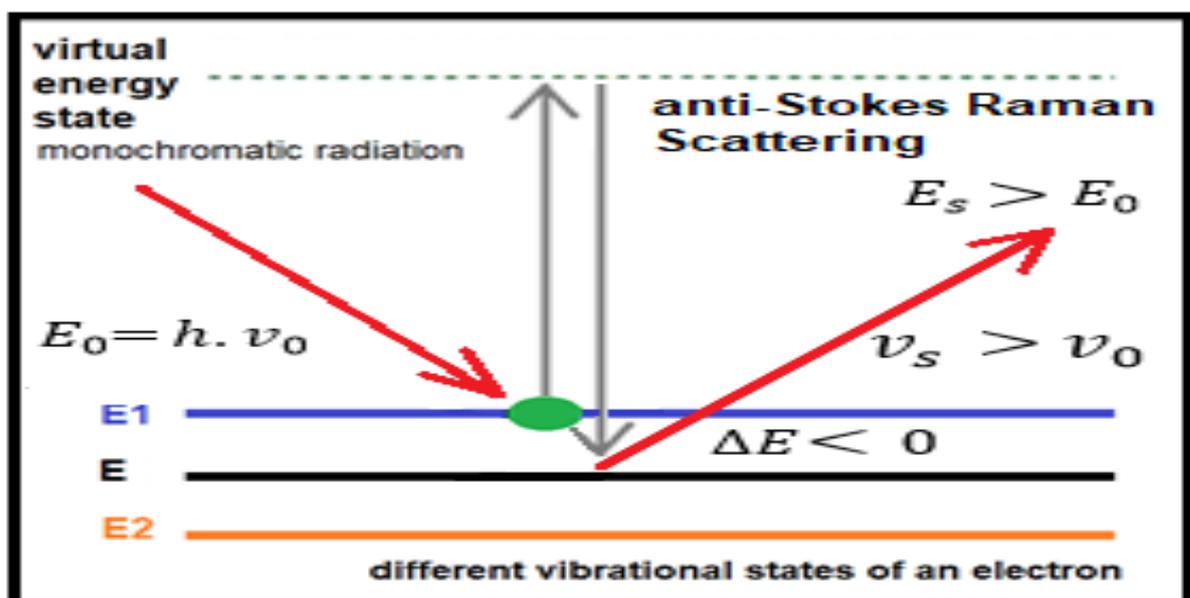


Figura 14. Dispersão Raman com espalhamento *anti-Stoke* (*anti-Stokes Raman Scattering*).  
Fonte: Elaborado pelo autor.

Assim, dependendo da energia final ou do estado vibracional final do elétron, a Dispersão Raman pode ser separada em linhas *Stokes* e linhas *anti-Stokes*, Figura 15. O espalhamento *Stokes* é o mais utilizado pela maior intensidade do seu sinal em relação ao espalhamento *anti-Stokes*, pois enquanto o primeiro depende da população do estado vibracional fundamental, o último depende da população de estados vibracionais excitados (SANTOS *et al.*, 2019; BERTOLDO, 2020; SALETNIK, A., SALETNIK, B. e PUCHALSKI, 2021).

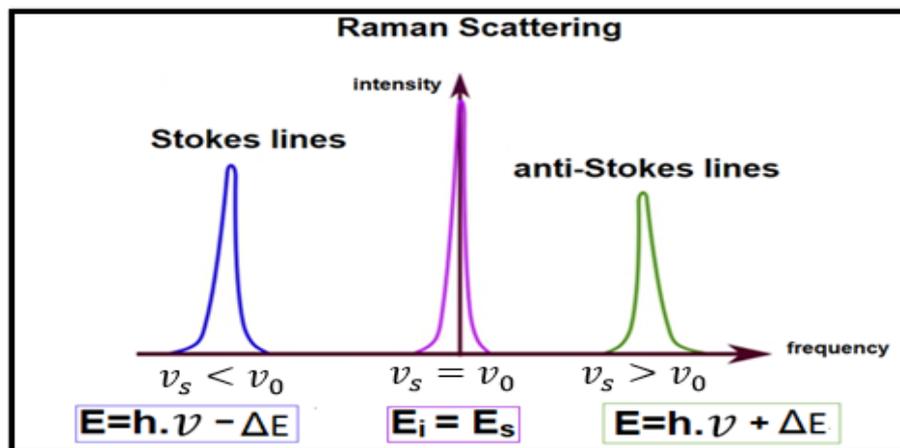


Figura 15. *Raman Scattering*, as linhas *Stokes*, *anti-Stokes* e a *Rayleigh Scattering*.  
Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 16 mostra a identificação esquemática da dispersão de luz após a exposição a laser em uma superfície de amostra. Fótons de luz são focados na amostra por meio da objetiva do microscópio em uma ampliação definida. Quando eles interagem com ligações químicas da amostra os elétrons são excitados para estados (níveis) vibracionais de energia virtuais (BUTLER *et al.*, 2016).

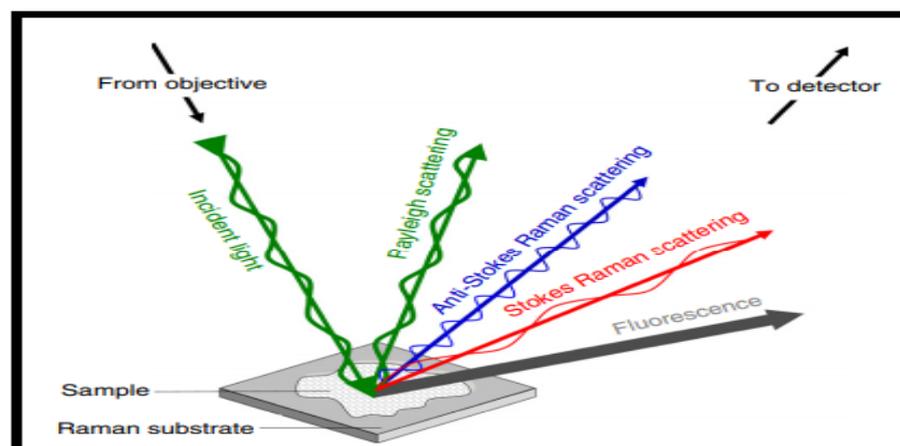


Figura 16. Esquema da dispersão de luz após a exposição a laser.  
Fonte: BUTLER *et al.* (2016, p.665).

Os elétrons retornam ao seu estado vibracional inicial para a emissão de um fóton de luz por meio do *Rayleigh Scattering* ou Espalhamento Elástico. A Figura 16 mostra a Dispersão Raman com espalhamento *Stoke* com maior comprimento de onda e menor frequência, e a Dispersão Raman *anti-Stoke* com menor comprimento de onda e maior frequência. O espalhamento *Stokes* é mais intenso do que espalhamento *anti-Stokes* por causa da maior probabilidade de o elétron estar no seu nível vibracional inicial (BUTLER *et al.*, 2016). A fluorescência decorre do decaimento radiativo quando os elétrons são excitados com a energia eletromagnética e atingem um estado eletrônico de maior energia, retornam ao seu estado vibracional inicial emitindo um fóton de luz em um comprimento de onda muito mais longo.

A banda de deslocamento Raman de pico 1.445,9  $\text{cm}^{-1}$  da Figura 17, corresponde à diferença entre a energia da radiação incidente e a espalhada, ela pode ser caracterizada como número de onda e a sua unidade mais utilizada é  $1/\text{cm}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), que corresponde pela a razão entra a unidade de energia Joule pelo  $h.c$ , onde “ $h$ ” é constante de Planck e “ $c$ ” é a velocidade da luz (TU e CHANG, 2012).

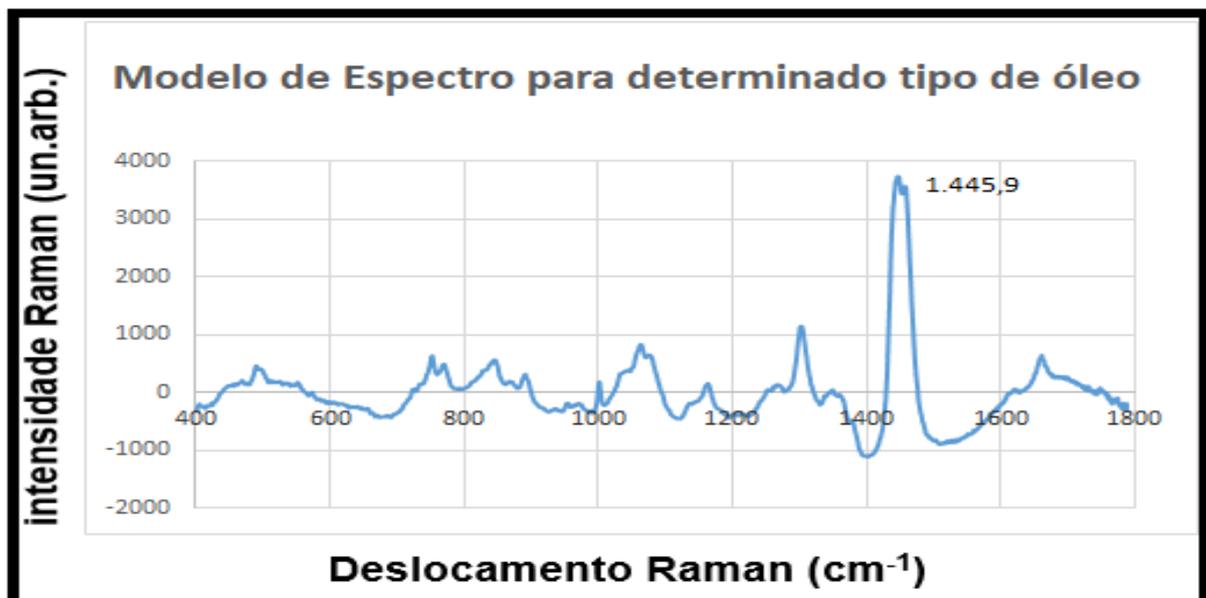


Figura 17. Modelo de espectro com deslocamento Raman com pico de 1.445,9  $\text{cm}^{-1}$ .  
Fonte: Elaborado pelo autor.

A banda de deslocamento Raman com picos entre 1.440 e 1.460  $\text{cm}^{-1}$  é a mais forte que aparece nos óleos, por exemplo, da Figura 17, no qual corresponde a dois picos atribuídos às vibrações de deformação CH ( $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ ) (BAYLEY e HORVAT, 1972; BAETEN *et al.*, 1998). A diferença de energia entre a radiação incidente e a

espalhada equivale à energia com que átomos existentes na área analisada estão vibrando e essa frequência de vibração possibilita revelar como os átomos estão ligados, obter dados da geometria molecular, sobre como as espécies químicas presentes interagem entre si e com o ambiente, entre outros aspectos (BERTOLDO, 2020).

O espectro Raman fornece a impressão digital molecular e é diferente para inúmeras moléculas. O valor da intensidade de uma linha Raman específica ajuda a determinar a concentração de uma molécula em uma amostra. Assim, a espectroscopia Raman pode ser usada para realizar análises quantitativas e qualitativas em uma amostra (BERTOLDO, 2020).

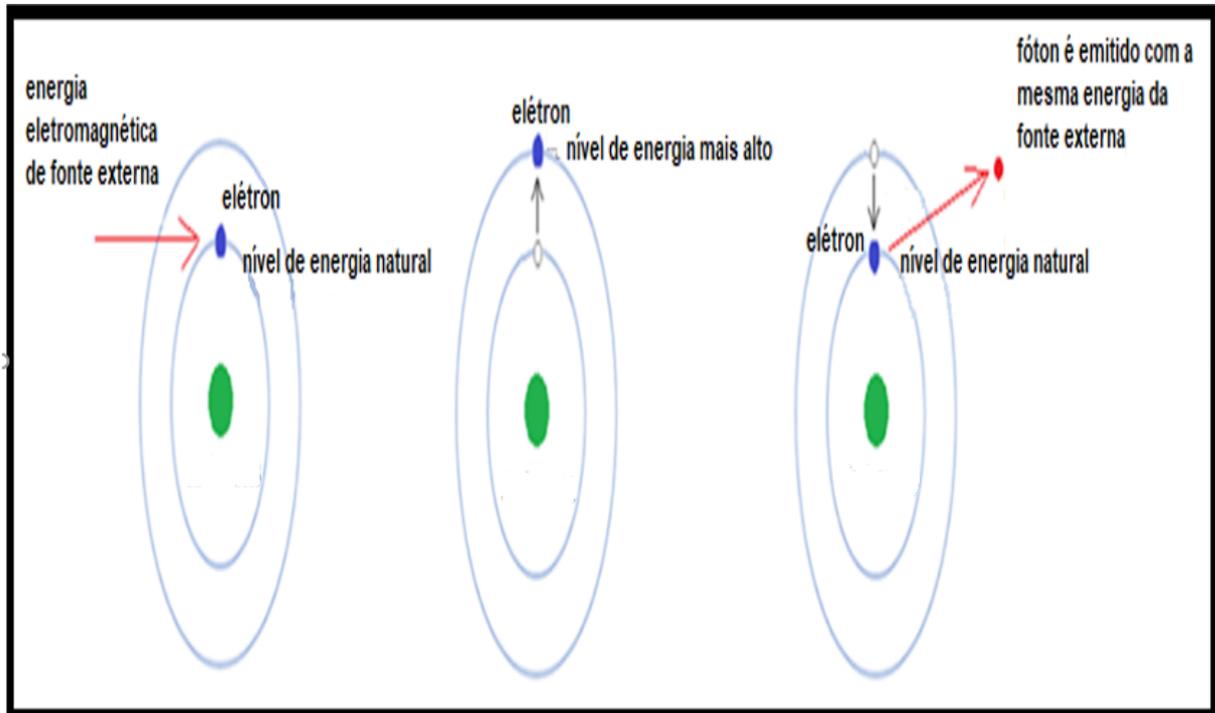
### 3.1 Laser e o Dispositivo de Carga Acoplada

A espectroscopia Raman se baseia na polarizabilidade molecular induzida, após a interação da molécula com o laser. O laser pode ser constituído por um cristal, um semicondutor, por uma solução, um gás ou vapor, e são fontes de radiação mais utilizadas na espectroscopia Raman em virtude dos seguintes aspectos (BETTIGNIES, 2020; TRIVELIN *et al.*, 2020; TEIXEIRA, 2021):

- Monocromático: possui somente um comprimento de onda bem definido;
- Coerente: as ondas eletromagnéticas estão todas em fase;
- Direcional: O feixe de luz produzido na mesma direção e muito estreito, no qual sofre o mínimo de dispersão;
- Colimada: baixa diferença entre as ondas oriundas do laser, praticamente feixes paralelos;
- Alta intensidade: muito potente, podendo chegar à ordem de  $10^{12}$  Watts. Com isso, a intensidade da luz do laser produzida é extremamente alta.

Um átomo é formado por um núcleo com prótons e nêutrons, e por uma nuvem eletrônica ao redor do núcleo formada pelos elétrons. Quando um átomo é atingido por meio de descargas, corrente elétrica ou luz através de uma fonte externa, ou seja, quando submetidos à energia eletromagnética, os elétrons absorvem essa energia e passam a ocupar um nível de energia superior do átomo, um estado mais excitado, e

ao retornar ao seu nível de energia natural emite um fóton de mesma energia da radiação que excita a emissão, e ao atingir outro átomo no mesmo estado, também excitará a emissão de outros fótons com as mesmas características, resultando em um efeito cascata como mostra a Figura 18 (TEIXEIRA, 2021).



**Figura 18. Átomo submetido a energia eletromagnética de uma fonte externa e a transição do elétron até emitir outro fóton de mesma energia.**

Fonte: Elaborado pelo autor.

Essas etapas da Figura 18 vão amplificando a emissão de feixes de luz com comprimento de onda bem definido. Um espectrômetro Raman precisa ter além da fonte de laser um dispositivo capaz de selecionar comprimento de onda para separar as linhas mais fracas do espalhamento Raman da radiação oriunda do espalhamento *Rayleigh* de maior intensidade (DIB, 2021).

Para isso são empregados os monocromadores e redes holográficas. Os mais empregados são os Dispositivos de Carga Acoplada (*Charge Coupled Devices – CCD*), Figura 19, baseado num sensor semiconductor para captação de imagens formado por um circuito integrado que contém uma matriz de capacitores acoplados que geralmente operam em torno de  $-50^{\circ}\text{C}$  para melhorar a razão do sinal/ruído (BUTLER *et al.*, 2016; DIB, 2021).

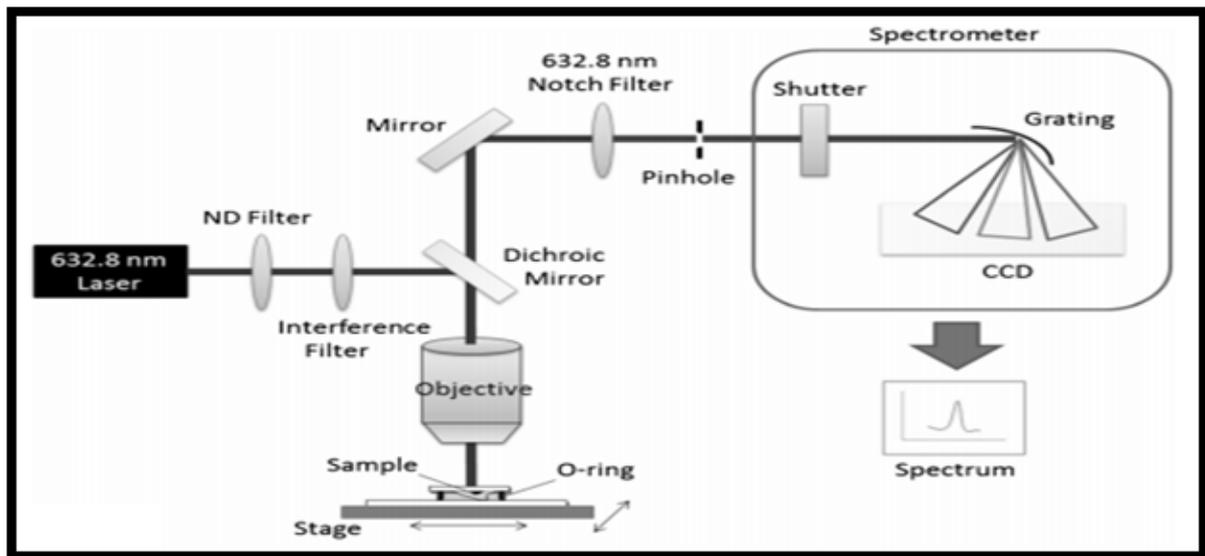


Figura 19. Laser e CCD em Diagrama esquemático da configuração da plataforma Raman.  
 Fonte: CHIANG *et al.* (2015, p.4).

Sob o controle de um circuito externo, cada capacitor pode transferir sua carga elétrica para um outro capacitor vizinho. A capacidade de resolução ou detalhe da imagem depende do tamanho e número de células fotoelétricas do CCD. Expressa-se este número em pixels. Quanto maior o número de pixels, maior a área que pode ser imageada (SOUZA e CARDOZA, 2012). Apesar da sua vulnerabilidade para alguns ruídos o CCD têm sido altamente utilizados em equipamentos de espectroscopia Raman dispersivos devido à alta sensibilidade (SABIN *et al.*, 2012; BUTLER *et al.*, 2016).

### 3.2 Ruídos gerados pelo CCD e a relação ao sinal útil

Uma dificuldade que a espectroscopia Raman enfrenta é a presença de ruídos por meio da obtenção dos espectros via CCD que interferem na qualidade do sinal obtido e impossibilita uma boa análise do espectro (ZEÑA *et al.*, 2014). Assim, os principais ruídos e suas características:

- Fluorescência: surge do decaimento radiativo dos elétrons que depois de receberem energia eletromagnética de um fóton incidente e atingirem um estado eletrônico de maior energia, retornam ao estado vibracional inicial emitem um fóton com um comprimento de onda muito maior que do incidente;
- Ruído térmico: causado devido ao movimento aleatório dos elétrons livres em um condutor;

- Ruído de fóton: acontece por causa da natureza quântica da luz e está em todas as obtenções que possui sinal, independente das características da câmera CCD;
- Ruído eletrônico de leitura: depende das especificações da câmera CCD utilizada no espectrômetro. Consideram-se dois tipos desse ruído: o ruído de escuro (RE) e o ruído de leitura (RL). O RE surge da variação estatística do número dos elétrons que são gerados termicamente no interior da estrutura de silício da câmera do CCD. O RL é uma combinação de componentes de ruído do sistema decorrentes do processo de conversão dos transportadores de cargas geradas nos pixels da câmera do CCD para um sinal de tensão e posterior conversão deste sinal de tensão analógico em um sinal digital;
- Ruído gerado por fontes externas: não são de origem da amostra e nem do CCD. O principal ruído desse tipo são os raios cósmicos que quando atingem a atmosfera e o solo do planeta incidem sobre o CCD e liberam um grande número partículas atômicas que são indistinguíveis aos fótons-elétrons provenientes da amostra. Estes raios geram picos muito estreitos e de alta intensidade em posições aleatórias do espectro Raman. Alguns desses ruídos podem ser verificados no espectro Raman da Figura 20.

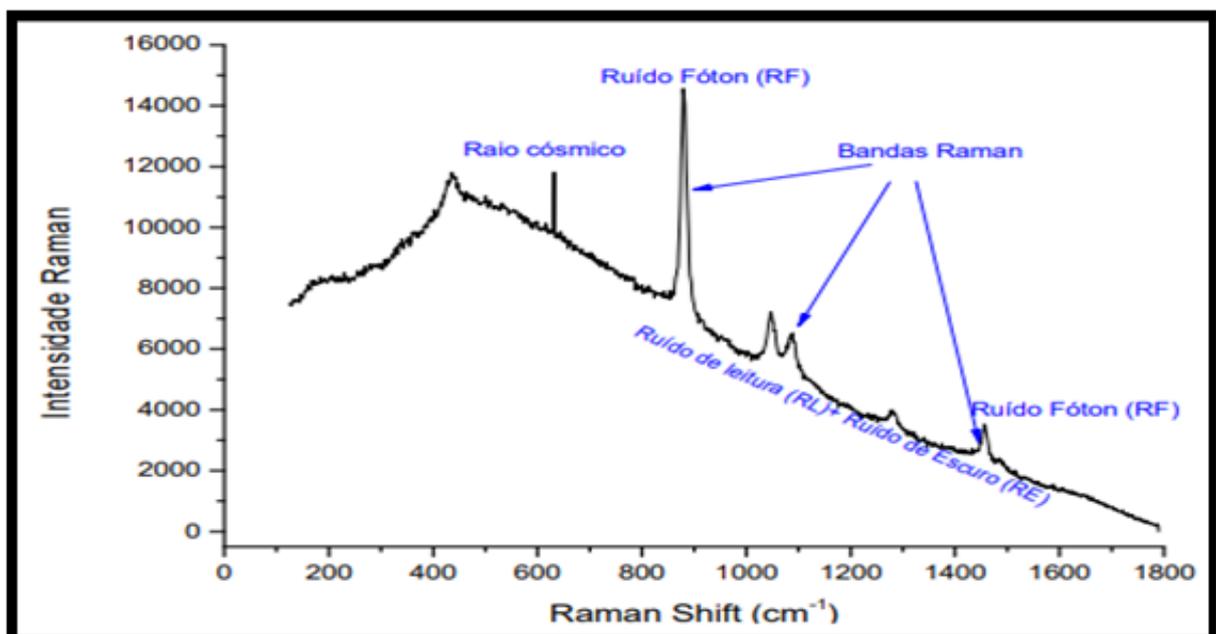


Figura 20. Ruídos de um espectro Raman obtido de uma mistura de etanol (espalhador) e café (absorvedor) com tempo de aquisição de 1s e temperatura de  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Fonte: ZEÑA *et al.* (2014, p.2771).

Num espectro Raman dois componentes bem definidos e suma importância para êxito nos resultados dos estudos de monitoramento, processos e reações. O primeiro componente é o sinal útil. O sinal útil é a parte do espectro Raman que possui a resposta esperada. E já o segundo componente o ruído é considerado como tudo que pode interferir na qualidade do sinal útil obtido impossibilitando uma boa análise do espectro obtido. Sendo assim, para a obtenção do sinal útil e sucesso na interpretação dos espectros é necessário eliminar/filtrar o máximo de ruídos possíveis (DIB, 2021).

E para corrigir os problemas dos ruídos no sinal útil da espectroscopia Raman relacionados à aquisição de dados via CCD são utilizados filtros por meio de métodos multivariados para a obtenção de imagens hiperespectrais mais limpas, como por exemplo, Análise dos Componentes Principais (*Principal Component Analysis* - PCA), Regressão por Componentes Principais (*Principal Components Regression* - PCR), Métodos de Resolução de Curvas Multivariadas por Mínimos Quadrados Alternados (*Multivariate Curve Resolution Alternating Least Squares* - MCR-ALS), Mínimos Quadrados Clássicos (*Classical Least Squares* - CLS) e Mínimos Quadrados Parciais (*Partial Least Squares* - PLS), Lógica Paraconsistente Anotada de dois valores (*The Paraconsistent Annotated Logic with annotation of two values* - PAL2v) entre outras baseadas em algoritmo, estatística e lógica matemática (SABIN *et al.*, 2012).

Na espectroscopia Raman, torna-se importante conhecer as fontes e métodos de redução de ruídos, pois analisando e controlando as fontes de ruído em um espectrômetro Raman é possível obter com maior precisão na análise dos espectros obtidos (ZEÑA *et al.*, 2014).

### **3.3 Vantagens e desvantagens da espectroscopia Raman**

A técnica da espectroscopia Raman vem sendo aplicada em vários campos das Ciências, como nos processos industriais, farmacêuticos, petroquímicos, alimentícios, medicina e tantas outras, ajudando pesquisadores em análises qualitativas como também quantitativas em sistemas biológicos, orgânicos e inorgânicos. Essa técnica pode ser aplicada numa amostra em qualquer estado físico, como gasoso, líquido, sólidos, semissólidos, pastas ou géis (SALETNIK, A., SALETNIK, B. e PUCHALSKI, 2021). Algumas das principais vantagens da espectroscopia Raman sobre outras técnicas são (BUTLER *et al.*, 2016; BETTIGNIES, 2020):

- Requer simples preparação e mínima quantidade das amostras;
- Obtenção de resultados rápidos, on-line e com baixo custo por amostra;
- Técnica não destrutiva/invasiva onde permitir utilizar materiais raros ou com alto valor agregado sem realizar interferência nos mesmos;
- A análise é realizada ao ar e a presença de água não interfere nos espectros obtidos;
- É possível identificar compostos orgânicos e inorgânicos;
- A utilização de um microscópio Raman permite que heterogeneidades de dimensões micrométricas sejam investigadas, permitindo o estudo de problemas de interface e inclusões;
- Um espectro pode trazer muito mais informações em relação a outras técnicas, e as medições podem ser feitas com o espalhamento *Stokes* e *anti-Stokes*, que são úteis para certas medições;
- Em vez de escanear um ponto na amostra, uma linha pode ser usada para medir simultaneamente vários pontos, por aproveitando a altura da fenda do espectrômetro;

Dentro das principais desvantagens da espectroscopia Raman são ligadas a baixa sensibilidade quando comparada com outras técnicas, pois dependendo das análises são exigidas altas concentrações, alto tempo de aquisição de dados ou uso de superfície específica (NAFIE, 2020). Algumas das principais desvantagens da espectroscopia Raman sobre outras técnicas são (BUTLER *et al.*, 2016; BETTIGNIES, 2020; SALETNIK, A., SALETNIK, B. e PUCHALSKI, 2021):

- Baixa intensidade impedindo a aquisição de imagens em curto intervalo de tempo, pois a luz espalhada na forma de fótons é normalmente muito fraca e limita as determinadas aplicações de espectroscopia;
- Medições com imprecisões devido ao ruído inerente aos espectros;
- Interferência da fluorescência da amostra, ruídos geradores pelo CCD, e fontes externas;

- O alto custo do aparelho espectrômetro Raman que ainda é um problema, mas à medida que a técnica vem se tornando mais popular ocasionará em preço cada vez menores no mercado.

Apesar das desvantagens da técnica de espectroscopia Raman os avanços tecnológicos com lasers de diodo mais estáveis e detectores de CCD mais sensíveis fazem com que essa técnica seja cada vez mais explorada. Esses dois fatores tendem a contribuir para que a técnica de espectroscopia Raman seja bastante utilizada para estudos de monitoramento, processos e reações em diversas áreas. Assim, a técnica se mostra bastante promissora na obtenção dos espectros em curto intervalo de tempo resultando em respostas em diversas áreas das ciências (NAFIE, 2020).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Monitorar os efeitos da poluição e contaminação de petróleo e seus derivados em água salina é um desafio. Um estudo específico usando uma simulação de derramamento de um tipo de óleo lubrificante sintético 5W30 API SN automotivo e um tipo de óleo combustível, o diesel S 10, foi conduzido nesse trabalho por meio da técnica de espectroscopia Raman.

Os óleos escolhidos nesse trabalho foram pela quarta vez os mais lembrados no Prêmio Top Of Mind 2020. Essa premiação é organizada pelo instituto Datafolha (Conjunto de empresas coligadas ao jornal Folha de São Paulo)<sup>1</sup> que consagra marcas mais lembradas pelos consumidores durante o ano 2020. Os prêmios medem a força das marcas de maneira geral no processo de reconhecimento do consumidor.

### 4.1 Padronização da concentração da massa e volume do óleo

O objetivo da padronização da massa e volume do óleo é quantificar e evidenciar uma curva de concentração em miligrama (mg) de óleo por um litro (L) de água salina para a leitura dos sinais Raman, e assim, comparar com os limites preconizados de óleos e graxas conforme o CONAMA em sua resolução n.º 430/2011.

A padronização da massa do óleo foi realizada por meio de uma bureta de vidro graduada de 10 mL fixa num suporte universal com garras disposta na vertical e perpendicular à bancada, um béquer de 100 mL e uma balança Semi Analítica.

A bureta de 10 mL foi preenchida com 10 mL do óleo, onde abria-se e depois fechava-se a torneira de precisão para o acionamento da válvula que permitia o escoamento de uma gota do óleo de forma gravitacional para o béquer de 100 mL que se encontrava apoiado na balança zerada, conforme Figura 21. Anotava-se a sua massa, e depois, zerava a balança, e repetia o mesmo procedimento por cinco vezes (procedimentos a, b, c, d, e).

---

<sup>1</sup> Disponível em: <https://top-of-mind.folha.uol.com.br/2020/10/com-29-vitorias-volkswagen-retoma-lideranca-isolada-na-categoria-carro.shtml> Acesso em: 31 dez 2021.

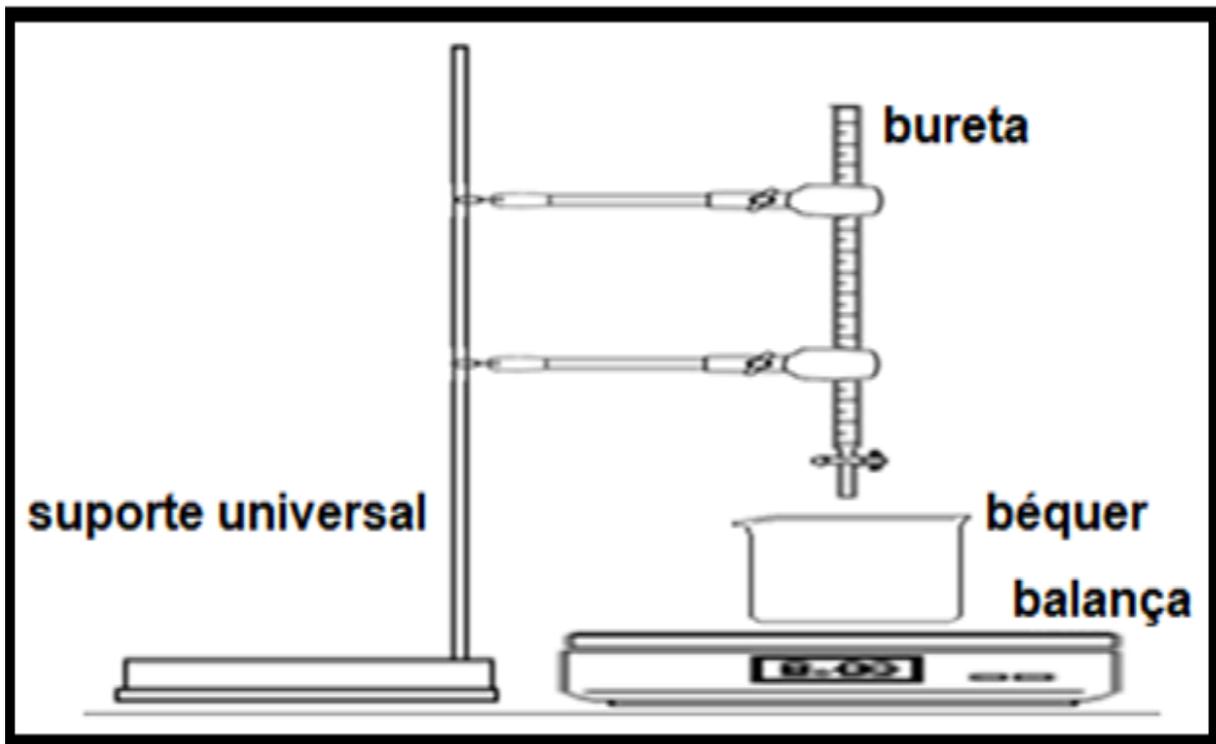


Figura 21. Esquema para padronização da concentração da massa do óleo e diesel.  
Fonte: Elaborado pelo autor.

Após repetir por cinco vezes preenchia-se a bureta com 10 mL do mesmo óleo para medição das massas para 2, 3, 6 e 12 gotas de óleo. No final foi calculado a média ( $M_e$ ), o desvio padrão (DP) da massa de óleo.

Já a padronização do volume do óleo foi realizada por meio da mesma bureta de vidro de 10 mL que foi preenchida com óleo e fixa no suporte universal com garras, onde abria-se a torneira de precisão e contava-se 40 gotas que caia no béquer de 100 mL, e depois fechava-se a torneira e dividia-se o volume escoado por 40. Assim, foi estipulado o valor da massa e do volume para 1, 2, 3, 6 e 12 gotas de cada tipo de óleo, conforme as Tabelas 8 e 9.

Tabela 8. Massa e volume do Óleo Lubrificante Sintético (OLS) 5W30 API SN.

código	Valores em gramas					$M_e$	DP	Massa (mg)	Volume (mL)
	a	b	c	d	e				
OLS 1	0,026	0,026	0,025	0,026	0,025	0,0256	0,000490	25,6	0,03
OLS 2	0,051	0,052	0,051	0,052	0,051	0,0514	0,000490	51,4	0,06
OLS 3	0,078	0,076	0,078	0,076	0,078	0,0772	0,000098	77,2	0,09
OLS 6	0,156	0,152	0,156	0,152	0,155	0,1542	0,001833	154,2	0,18
OLS 12	0,311	0,304	0,307	0,304	0,311	0,3074	0,003137	307,4	0,36

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 9. Massa e volume do Óleo Combustível Diesel (OCD) S 10.

código	Valores em gramas						Massa (mg)	Volume (mL)	
	a	b	c	d	e	M <sub>e</sub>			DP
OCD 1	0,016	0,016	0,018	0,018	0,016	0,0168	0,000980	16,8	0,02
OCD 2	0,035	0,036	0,033	0,030	0,036	0,034	0,002280	34	0,04
OCD 3	0,054	0,050	0,052	0,050	0,050	0,0512	0,001600	51,2	0,06
OCD 6	0,103	0,102	0,100	0,104	0,106	0,1030	0,002000	103	0,12
OCD 12	0,202	0,211	0,206	0,208	0,200	0,2054	0,003980	205,4	0,24

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nessa padronização da massa e do volume foram utilizadas duas buretas de 10 mL e dois béqueres de 100 mL devido aos dois tipos de óleo, uma garrafa para descarte dos óleos e outra para o descarte dos resíduos do hexano devido a limpeza das vidrarias.

#### 4.2 Características do sistema Raman

Para a obtenção dos espectros Raman, foi utilizado um sistema Raman dispersivo portátil com excitação de 830 nm e laser ajustável à potência de até 250 mW (modelo *Dimension P-1 Raman system*, *Lambda Solutions*, Inc., MA, EUA), conforme Figura 22.



Figura 22. Sistema Raman dispersivo portátil utilizado no estudo.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A resolução espectral utilizada foi de  $4\text{ cm}^{-1}$  num intervalo de  $400\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ . O espectrômetro foi ligado a uma sonda de Raman de 3 metros de comprimento, com filtro passa-banda e de rejeição, filtros necessários para retirada do espalhamento Raman proveniente da fibra óptica. O espectrômetro possui um Dispositivos de Carga Acoplada (*Charge Coupled Devices – CCD*), ( $1320 \times 100$  pixels), resfriada a  $-75^\circ\text{C}$  para diminuir o ruído térmico. Os registros dos espectros Raman foram realizados no Centro de Inovação, Tecnologia e Educação – CITE, da Universidade Anhembi Morumbi (UAM) em São José dos Campos-SP.

#### 4.3 Procedimento para a obtenção dos padrões dos espectros dos óleos via Raman

Para a obtenção dos espectros dos óleos puros foi utilizado um porta amostras de alumínio, com poços de 5 mm de diâmetro e capacidade de  $100\ \mu\text{L}$  cada, onde foram inseridos  $80\ \mu\text{L}$  de cada óleo em cada poço, com o auxílio de uma pipeta mecânica, em seguida, a sonda foi colocada a uma distância de 10 mm, perpendicularmente à superfície da amostra conforme Figura 23.

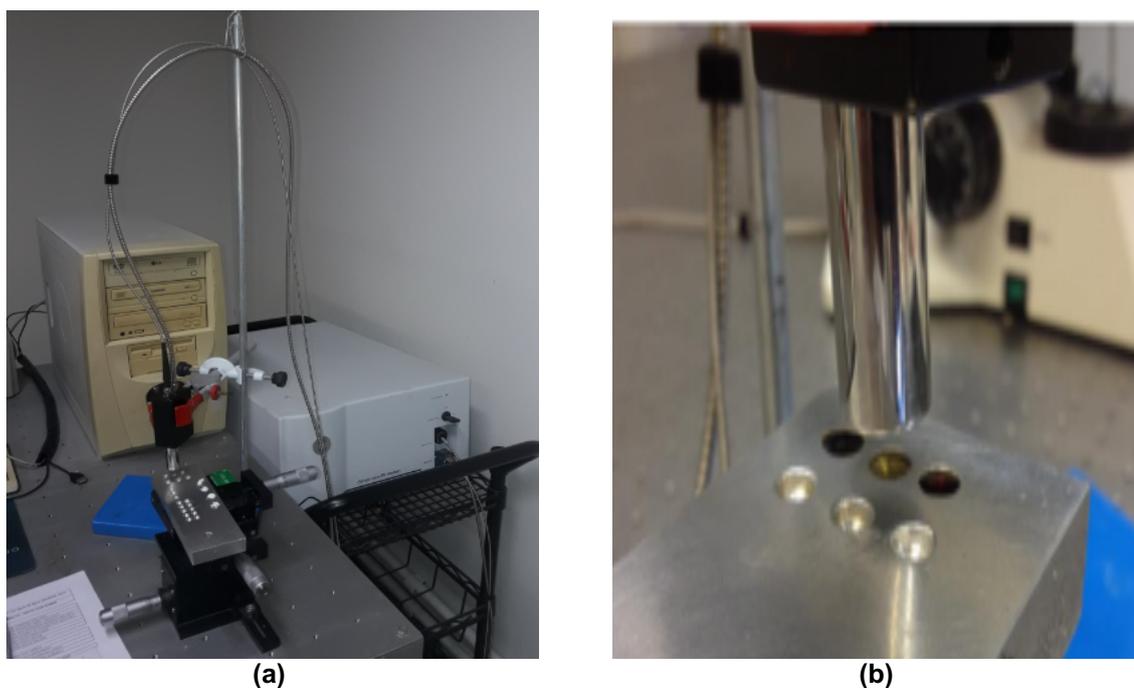


Figura 23. (a) Porta amostras de alumínio e (b) Posição da sonda Raman em relação à amostra.  
Fonte: Elaborado pelo autor.

O sistema Raman realizou varreduras de 3 segundos para a recepção do sinal espalhado pela amostra. O registro do espectro foi feito em triplicata para cada amostra. Os espectros brutos foram calibrados, pré-processados (filtragem da fluorescência) e analisados utilizando o *software* Microsoft Excel.

Para a obtenção dos espectros dos óleos nas águas salinas foram aproximados do sistema Raman um conjunto contendo uma bureta de vidro graduada de 10 mL, um suporte universal com garras, um béquer de 1.000 mL contendo 1.000 mL de água salina, um agitador magnético e uma barra magnética.

Foram utilizados 2.000 mL de água salina, sendo 1.000 mL para cada tipo de óleo, no qual foi coletada na praia da Enseada no Guarujá/SP e cedida pelo Aquário do Guarujá Acqua Mundo, aferida com salinidade 35 ppt.

A sonda Raman foi posicionada a  $\frac{1}{2}$  raio em relação ao centro do béquer, conforme o esquema da Figura 24.

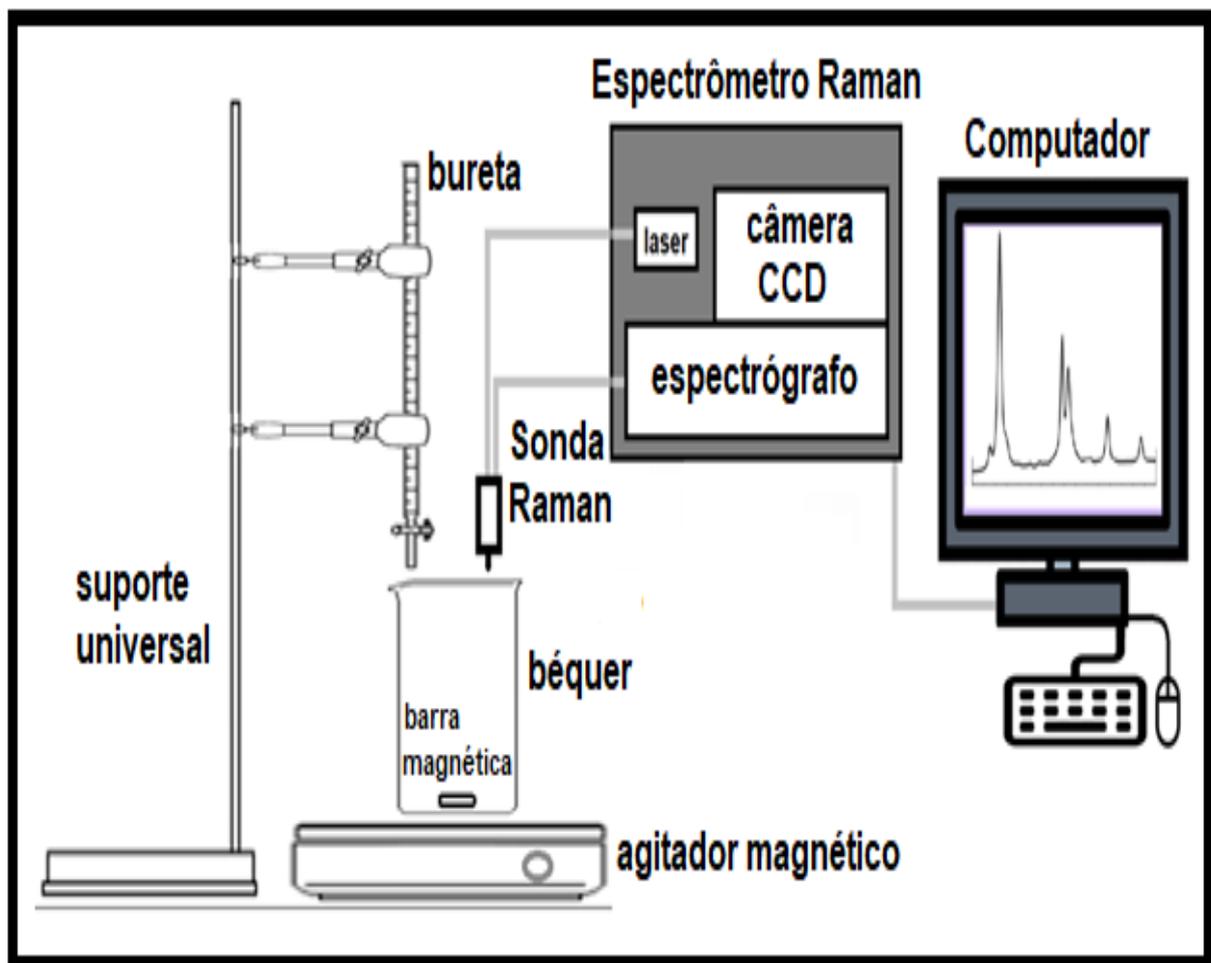


Figura 24. Esquema para obtenção dos espectros dos óleos em águas salinas.  
Fonte: Elaborado pelo autor.

#### 4.3.1 Obtenção dos espectros do óleo lubrificante sintético em águas salinas

Para a obtenção dos espectros para 25,6 mg do Óleo Lubrificante Sintético (OLS) a bureta foi preenchida com 10 mL do óleo, abria-se e depois fechava-se a torneira de precisão da bureta para o acionamento da válvula que permitia o escoamento de 0,03 mL no béquer com 1.000 mL de água salina. Agita-se a água salina e o óleo a 300 r.p.m. (rotações por minuto) para que o sistema Raman realizasse a recepção do sinal espalhado pela amostra em varreduras de 3 segundos, obtendo-se o registro do espectro em triplicata.

Para a obtenção dos espectros para 51,4 mg do OLS, abria-se e depois fechava-se a torneira de precisão da bureta para o acionamento da válvula que permitia o escoamento de mais 0,03 mL no béquer com 1.000 mL de água salina, pois já haviam 0,03 mL do procedimento anterior. Agita-se a água salina e o óleo a 300 r.p.m. para que o sistema Raman realizasse a recepção do sinal espalhado pela amostra em varreduras de 3 segundos, obtendo-se o registro do espectro em triplicata.

Para a obtenção dos espectros para 77,2 mg do OLS, abria-se e depois fechava-se a torneira de precisão da bureta para o acionamento da válvula que permitia o escoamento de mais 0,03 mL no béquer com 1.000 mL de água salina, pois já haviam 0,06 mL dos dois procedimentos anteriores. Agita-se a água salina e o óleo a 300 r.p.m. para que o sistema Raman realizasse a recepção do sinal espalhado pela amostra em varreduras de 3 segundos, obtendo-se o registro do espectro em triplicata.

Para a obtenção dos espectros para 154,2 mg do OLS, abria-se e depois fechava-se a torneira de precisão da bureta para o acionamento da válvula que permitia o escoamento de mais 0,09 mL no béquer com 1.000 mL de água salina, pois já haviam 0,09 mL dos três procedimentos anteriores. Agita-se a água salina e o óleo a 300 r.p.m. para que o sistema Raman realizasse a recepção do sinal espalhado pela amostra em varreduras de 3 segundos, obtendo-se o registro do espectro em triplicata.

Para a obtenção dos espectros para 307,4 mg do OLS, abria-se e depois fechava-se a torneira de precisão da bureta para o acionamento da válvula que permitia o escoamento de mais 0,18 mL no béquer com 1.000 mL de água salina, pois já haviam 0,18 mL dos quatro procedimentos anteriores. Agita-se a água salina e o

óleo a 300 r.p.m. para que o sistema Raman realizasse a recepção do sinal espalhado pela amostra em varreduras de 3 segundos, obtendo-se o registro do espectro em triplicata.

No final dos procedimentos o OLS foi descartado em garrafa de vidro âmbar e a vidraria devidamente limpa com hexano e o resíduo separado em outra garrafa de vidro âmbar.

#### **4.3.2 Obtenção dos espectros do óleo combustível diesel em águas salinas**

Para a obtenção dos espectros para 16,8 mg do Óleo Combustível Diesel (OCD) a bureta foi preenchida com 10 mL do óleo, abria-se e depois fechava-se a torneira de precisão da bureta para o acionamento da válvula que permitia o escoamento de 0,02 mL no béquer com 1.000 mL de água salina. Agita-se a água salina e o óleo a 300 r.p.m. para que o sistema Raman realizasse a recepção do sinal espalhado pela amostra em varreduras de 3 segundos, obtendo-se o registro do espectro em triplicata.

Para a obtenção dos espectros para 34 mg do OCD, abria-se e depois fechava-se a torneira de precisão da bureta para o acionamento da válvula que permitia o escoamento de mais 0,02 mL no béquer com 1.000 mL de água salina, pois já haviam 0,02 mL do procedimento anterior. Agita-se a água salina e o óleo a 300 r.p.m. para que o sistema Raman realizasse a recepção do sinal espalhado pela amostra em varreduras de 3 segundos, obtendo-se o registro do espectro em triplicata.

Para a obtenção dos espectros para 51,2 mg do OCD, abria-se e depois fechava-se a torneira de precisão da bureta para o acionamento da válvula que permitia o escoamento de mais 0,02 mL no béquer com 1.000 mL de água salina, pois já haviam 0,04 mL dos dois procedimentos anteriores. Agita-se a água salina e o óleo a 300 r.p.m. para que o sistema Raman realizasse a recepção do sinal espalhado pela amostra em varreduras de 3 segundos, obtendo-se o registro do espectro em triplicata.

Para a obtenção dos espectros para 103 mg do OCD, abria-se e depois fechava-se a torneira de precisão da bureta para o acionamento da válvula que permitia o escoamento de mais 0,06 mL no béquer com 1.000 mL de água salina, pois já haviam 0,06 mL dos três procedimentos anteriores. Agita-se a água salina e o óleo a 300 r.p.m. para que o sistema Raman realizasse a recepção do sinal espalhado pela

amostra em varreduras de 3 segundos, obtendo-se o registro do espectro em triplicata.

Para a obtenção dos espectros para 205,4 mg do OCD, abria-se e depois fechava-se a torneira de precisão da bureta para o acionamento da válvula que permitia o escoamento de mais 0,12 mL no béquer com 1.000 mL de água salina, pois já haviam 0,12 mL dos quatro procedimentos anteriores. Agita-se a água salina e o óleo a 300 r.p.m. para que o sistema Raman realizasse a recepção do sinal espalhado pela amostra em varreduras de 3 segundos, obtendo-se o registro do espectro em triplicata. No final dos procedimentos o OCD foi descartado em garrafa de vidro âmbar e a vidraria devidamente limpa com hexano e o resíduo separado em outra garrafa de vidro âmbar.

#### **4.4 Análise dos Componentes Principais por PCR e PLS**

Foi realizada a Análise dos Componentes Principais (PCA) dos dados espectrais para identificar maiores detalhes dos picos Raman encontrados e analisar de maneira semiquantitativa as intensidades dos Componentes Principais (PC's). A PCA é usada para examinar similaridades ou diferenças entre amostras, eliminando grande parte dos ruídos experimentais.

Foram usados dois métodos de regressão multivariada que usam componentes principais, a regressão por componentes principais (PCR) e a regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS). A PCR reside na superação do problema de multicolinearidade que surge quando duas ou mais das variáveis explicativas estão perto de serem colineares, pois ao invés de decompor as matrizes X (variáveis independentes) e Y (variáveis dependentes), decompõe apenas a matriz X. Já a PLS ao invés de encontrar hiperplanos de variação máxima entre a resposta e as variáveis independentes como faz a PCR, a PLS encontra um modelo de regressão linear projetando as variáveis preditas e as variáveis observáveis em um novo espaço decompondo as matrizes X (variáveis independentes) e Y (variáveis dependentes).

Os *scores* correspondem às coordenadas de cada amostra nos PC's, sendo que o *score* 1 corresponde às maiores variações espectrais, o *score* 2, às segundas maiores variações espectrais, e assim por diante. Esses procedimentos foram realizados para verificar em que etapa do processo de tratamento, os óleos encontravam-se com maior intensidade.

#### **4.5 Análise e quantificação dos óleos em águas salinas por metodologia gravimétrica**

Foi realizada uma análise do óleo lubrificante sintético e do óleo diesel por meio de uma simulação de derramamento conforme a metodologia gravimétrica 5520-B descrita no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2015).

Um balão de vidro de 250 mL com pedrinhas de porcelanato foi pesado numa balança analítica. Foi medido o volume de 500 mL de água salina por meio de uma proveta de vidro de 500 mL. Em seguida, 500 mL de água salina foi colocada num béquer de vidro de 1.000 mL onde foi inserido 154,2 mg de Óleo Lubrificante Sintético (OLS) por meio de uma bureta de vidro 10 mL que estava na vertical e perpendicular à bancada e fixa num suporte universal com garras. O conjunto foi levado ao agitador magnético por 2 minutos no qual o pH da amostra foi ajustado para  $\text{pH} < 2$  utilizando uma solução de ácido clorídrico 50%. Desligado o agitador magnético, a água salina no béquer de 1.000 mL foi transferida para o funil de separação de líquido de 1.000 mL. E 30 mL de hexano foi colocado no funil de separação de líquido de 1.000 mL. O conjunto foi agitado por dois minutos e aguardado a separação das fases.

Separada as fases, a água salina dentro do funil de separação foi derramada no béquer de 1.000 mL e o hexano drenado por meio de um funil de vidro com papel filtro com 10 gramas de Sulfato de Sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) no qual foi inserido no balão de vidro de 250 mL com as pedrinhas de porcelanato. A água salina do béquer de 1.000 mL foi inserida novamente no funil de separação de líquido, o béquer foi enxaguado novamente com 30 mL de hexano, e depois inserido no funil de separação de líquido. O conjunto foi agitado por dois minutos e aguardado a separação das fases. Essa extração da fase aquosa foi realizada duas vezes.

Em seguida, o papel filtro no funil com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  foi enxaguado com 10 mL de hexano. Destila-se o solvente do balão de vidro em banho-maria a 85 °C. Para maximizar recuperação de solvente, foi ajustado ao frasco de destilação um adaptador de destilação equipado com uma ponta de gotejamento onde foi coletado o solvente a fim de ser reutilizado para evitar perdas e danos ambientais. Foi removido o balão de vidro do banho-maria a 85°C e levado ao resfriamento no dessecador. Após alguns minutos no dessecador leva-se o balão até a balança para a pesagem para a

quantificação da massa do óleo, sendo expressos em mg/L, de acordo com a equação (1):

$$\text{mg oil and grease/L} = \frac{W_r}{V_s} \quad (1)$$

Onde:  $W_r$  representa a diferença entre o peso total do frasco e resíduo, e o peso da tara de frasco, em mg, e  $V_s$  representa volume de amostra inicial, em L. Todo esse procedimento foi realizando novamente para 113,8 mg do Óleo Combustível Diesel (OCD) em 500 mL de água salina.

## 5. RESULTADOS

Os padrões dos espectros da água salina e dos dois tipos de óleos foram analisados por espectroscopia Raman. A resolução espectral utilizada para todos os espectros foi de  $4\text{ cm}^{-1}$  num intervalo de  $400 - 1800\text{ cm}^{-1}$ . A Figura 25 mostra o espectro Raman da água salina com pico de  $982\text{ cm}^{-1}$ .

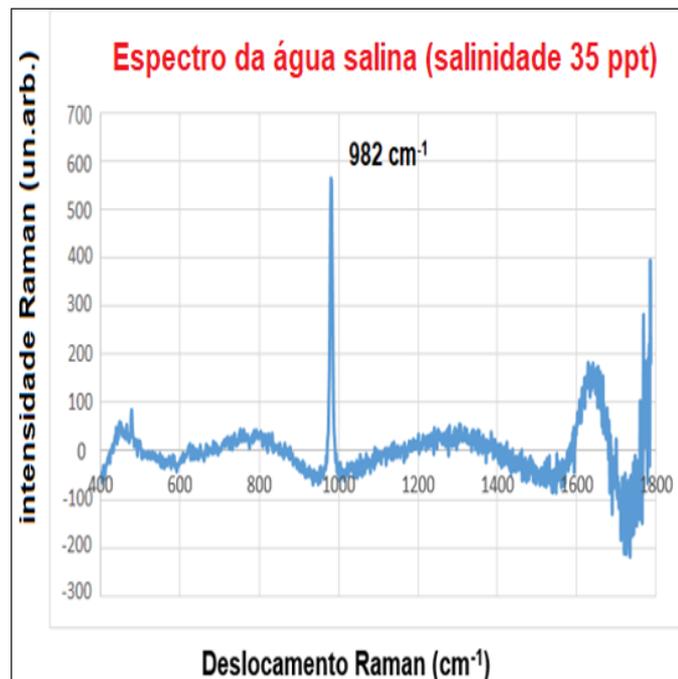


Figura 25. Espectro Raman da água salina.

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.1 Espectros Raman das amostras de óleo lubrificante sintético em águas salinas

Os padrões dos espectros do Óleo Lubrificante Sintético (OLS) foram analisados por espectroscopia Raman. Os deslocamentos Raman do OLS puro nas águas salinas apresentaram picos Raman nas regiões de  $1.442\text{ cm}^{-1}$  a  $1.444\text{ cm}^{-1}$ , a intensidade Raman variou de 9,1 a 4.597 unidade arbitrária (un.arb.) nas respectivas concentrações conforme a Tabela 10.

Tabela 10. Dados para a obtenção do Gráfico de Dispersão e linha de tendência para o OLS em águas salinas.

Intensidade Raman (un.arb.) (Y)	Concentração mg/L (X)
9,1	25,6
28,4	51,4
56,7	77,2
125,6	154,2
246,4	307,4
4.597	puro

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 10 mostra os dados para a obtenção do Gráfico de Dispersão e linha de tendência para o Óleo Lubrificante Sintético (OLS) em águas salinas, onde eixo Y representa a intensidade do sinal Raman e o eixo X a concentração em mg de óleo por L de água salina. Esses dados ajudam a analisar o comportamento do conjunto de duas variáveis quantitativas distintas a fim de medir o grau de associação entre duas variáveis aleatórias X e Y, e verificar a existência de uma relação funcional entre uma variável dependente com uma ou mais variáveis independentes, no qual foi obtida a equação  $y = 0,8466x - 11,001$  para o OLS que tenta explicar a variação da variável dependente pela variação do(s) nível(is) da(s) variável(is) independente(s), conforme a Figura 26.

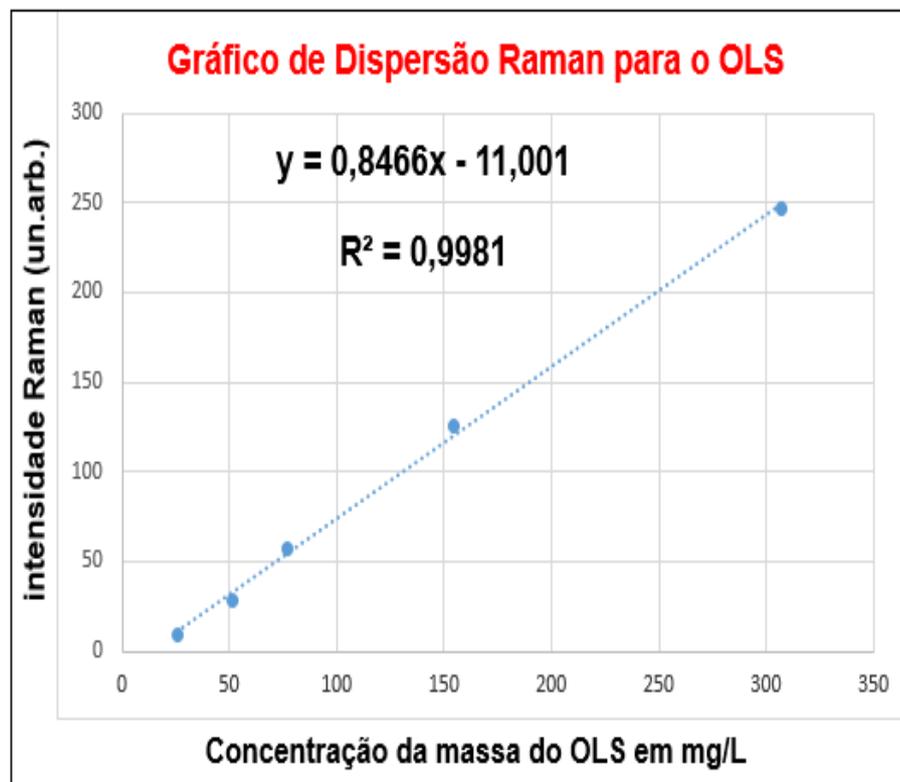


Figura 26. Gráfico de Dispersão Raman e linha de tendência para o OLS em águas salinas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os espectros do OLS puro e em águas salinas nas concentrações de 25,6 mg/L, 51,4 mg/L, 77,2 mg/L, 154,2 mg/L e 307,4 mg/L estão na Figura 27.

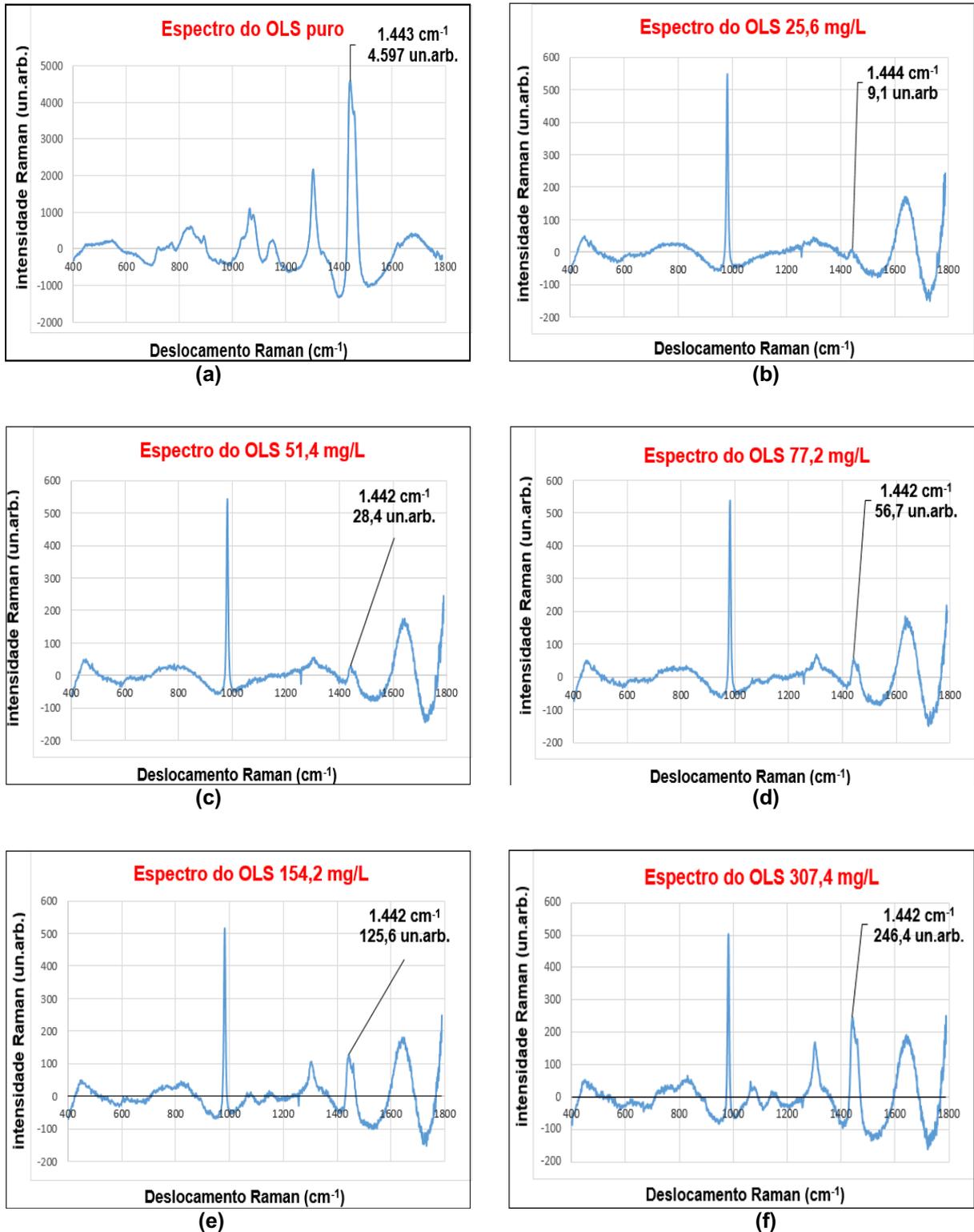
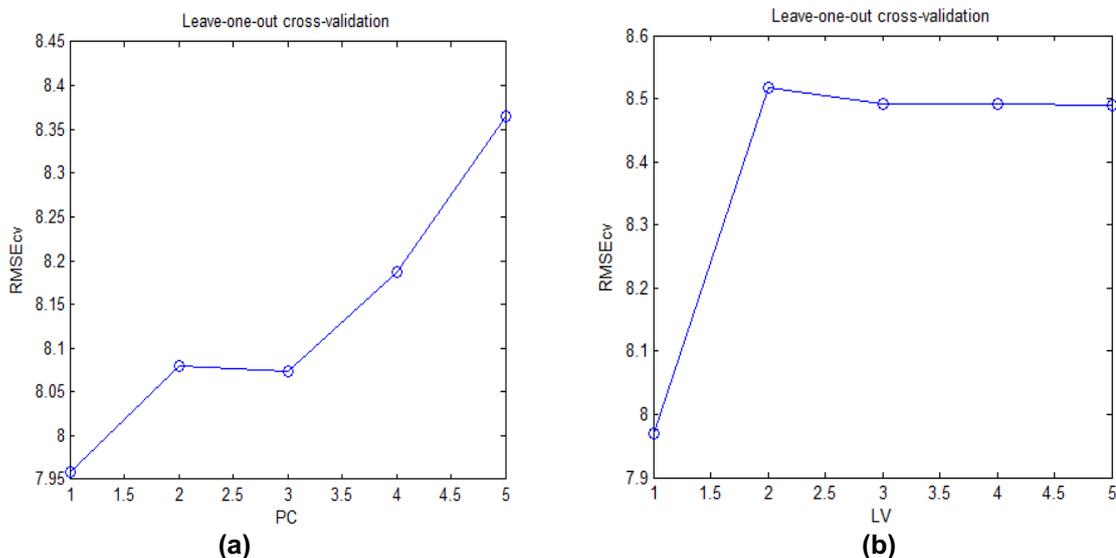


Figura 27. (a) Espectro Raman do OLS puro, (b) Espectro Raman do OLS em águas salinas de 25,6 mg/L, (c) Espectro Raman do OLS em águas salinas de 51,4 mg/L, (d) Espectro Raman do OLS em águas salinas de 77,2 mg/L, (e) Espectro Raman do OLS em águas salinas de 154,2 mg/L e (f) Espectro Raman do OLS em águas salinas de 307,4 mg/L.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme a Figura 26, o coeficiente de determinação  $R^2$  fornece uma informação auxiliar ao resultado da análise de variância da regressão linear a fim de verificar se o modelo proposto é adequado ou não para descrever o fenômeno. O  $R^2$  pode variar no intervalo de 0 a 1, e valores próximos de 1 indicam que o modelo proposto é adequado para descrever o fenômeno. O  $R^2$  indica a proporção da variação de Y que é explicada pela regressão, ou quanto da variação na variável dependente Y está sendo explicada pela variável independente X. Assim, conforme o coeficiente de determinação esse modelo linear explica 99,81% da variância das variáveis dependentes Y, a partir dos regressores, ou seja, das variáveis independentes X do modelo proposto.

As Figuras 28 e 29 mostram os resultados do método de calibração multivariada PCR e PLS para o OLS.



**Figura 28. (a) Número de PC's vs RMSEcv por PCR para o OLS e (b) Número de LV's vs RMSEcv por PLS para o OLS.**

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 28 (a) mostra os resultados do método de calibração multivariada para o Óleo Lubrificante Sintético (OLS) em águas salinas por PCR que reduziu a quantidade de ruído inserida no modelo matemático final, além de apresentar variáveis independentes que são ortogonais, e cada componente descreve uma fração da variação total contida nos dados. A estatística por meio da PCR é uma técnica de análise de regressão baseada na PCA que foi usada para estimar os coeficientes de regressão desconhecidos em um modelo de regressão linear padrão. O uso da PCR nesse estudo reside na superação do problema de multicolinearidade

que surge quando duas ou mais das variáveis explicativas estão perto de serem colineares.

A Figura 28 (a) mostra que a primeira PC corresponde às maiores variações espectrais e mostrou o menor Erro Quadrático Médio da Validação Cruzada (RMSEcv - *Root Mean Square Error of Cross Validation*) de 7,96 mg/L. A Figura 28 (b) mostra os resultados do método de calibração multivariada para o Óleo Lubrificante Sintético (OLS) em águas salinas por PLS, que também é um método estatístico que tem alguma relação com a PCR, a diferença é que ao invés de encontrar hiperplanos de variação máxima entre a resposta e as variáveis independentes, a PLS encontra um modelo de regressão linear projetando as variáveis preditas e as variáveis observáveis em um novo espaço. A Figura 28 (b) mostra que a primeira LV corresponde às maiores variações espectrais e mostrou RMSEcv de 7,97 mg/L.

O comportamento típico para esses gráficos da Figura 28 (a) e (b) é a observação de um mínimo ou um patamar que indica a melhor dimensionalidade do modelo de regressão, ou seja, o melhor número de PC's ou LV's que produziu um baixo erro de previsão sem perda significativa.

A Figura 29 (a) mostra o gráfico de diluição do Óleo Lubrificante Sintético (OLS) pelo método PCR e Figura 29 (b) gráfico de diluição do OLS pelo método PLS.

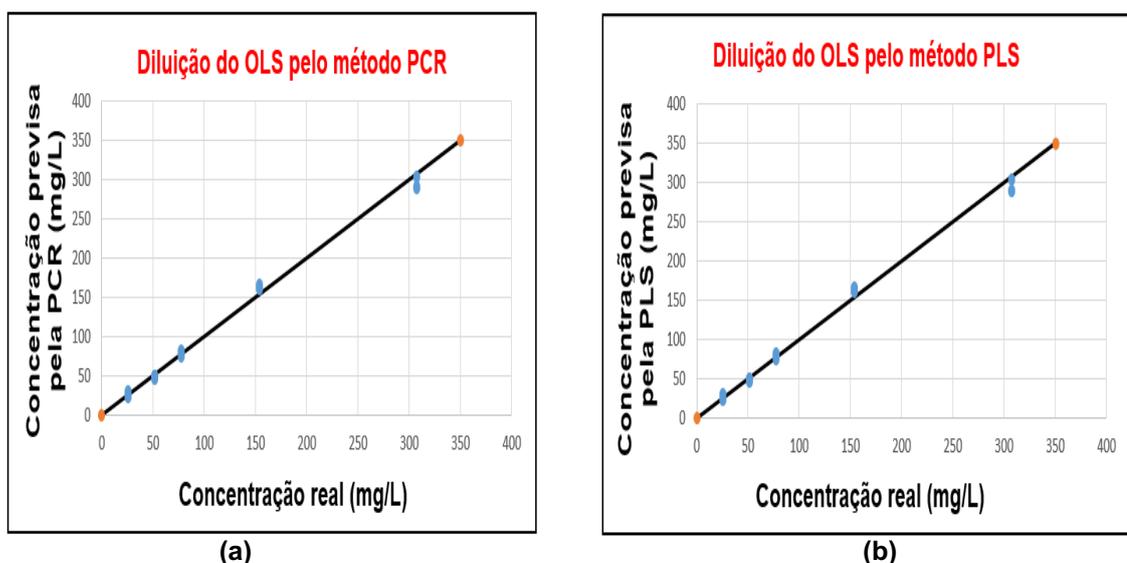


Figura 29. (a) Diluição do OLS pelo método PCR e (b) Diluição do OLS pelo método PLS.  
Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas Figuras 29 (a) e (b) observa-se que os pontos relativos a concentração real (mg/L) vs concentrações as previstas (mg/L) pela PCR e também pela PLS, estão

consideravelmente lineares com base na linha de regressão ajustada, mostrando a ocorrência de uma ordem aleatória na distribuição dos resultados de concentração, o que garante tendências e poucos erros sistemáticos ao longo da faixa de concentrações das referências avaliadas.

A Tabela 11 mostra que a técnica estatística PCR apresentou menor RMSEcv em relação a PLS. A PCR apresentou RMSEcv de 7,96 mg/L usando uma PC, e já a PLS mostrou RMSEcv de 7,97 mg/L usando uma LV.

Tabela 11. Análise dos PC's de 1 a 5 e erro por PCR e PLS para o OLS em águas salinas.

PCR		PLS	
PC	RMSEcv (mg/L)	LV	RMSEcv (mg/L)
1	7,96	1	7,97
2	8,08	2	8,51
3	8,07	3	8,49
4	8,19	4	8,49
5	8,36	5	8,49

Fonte: Elaborado pelo autor.

## 5.2 Espectros Raman das amostras de óleo combustível diesel S 10 em águas salinas

Os padrões dos espectros do Óleo Combustível Diesel (OCD) foram analisados por espectroscopia Raman. Os deslocamentos Raman do OCD puro e nas águas salinas apresentaram pico Raman nas regiões de  $1.441 \text{ cm}^{-1}$  a  $1.446 \text{ cm}^{-1}$ , a intensidade Raman variou de 6,9 a 3.741 un.arb. nas respectivas concentrações conforme a Tabela 12.

Tabela 12. Dados para a obtenção do Gráfico de Dispersão e linha de tendência para o OCD em águas salinas.

Intensidade Raman (un.arb.) (Y)	Concentração mg/L (x)
6,9	16,8
27,5	34
38,6	51,2
82,3	103
163,4	205,4
3.741	puro

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 12 mostra os dados para a obtenção do Gráfico de Dispersão e linha de tendência para o Óleo Combustível Diesel (OCD) em águas salinas, onde eixo Y representa a intensidade do sinal Raman e o eixo X a concentração em mg de óleo por L de água salina.

A equação  $y = 0,816x - 3,2316$  para o OCD em águas salinas tenta explicar a variação da variável dependente pela variação do(s) nível(is) da(s) variável(is) independente(s), e o coeficiente de determinação  $R^2 = 0,9984$  para o OCD conforme a Figura 30.

Assim, conforme o coeficiente de determinação esse modelo linear explica 99,84% da variância das variáveis dependentes Y, a partir dos regressores, ou seja, das variáveis independentes X do modelo proposto.

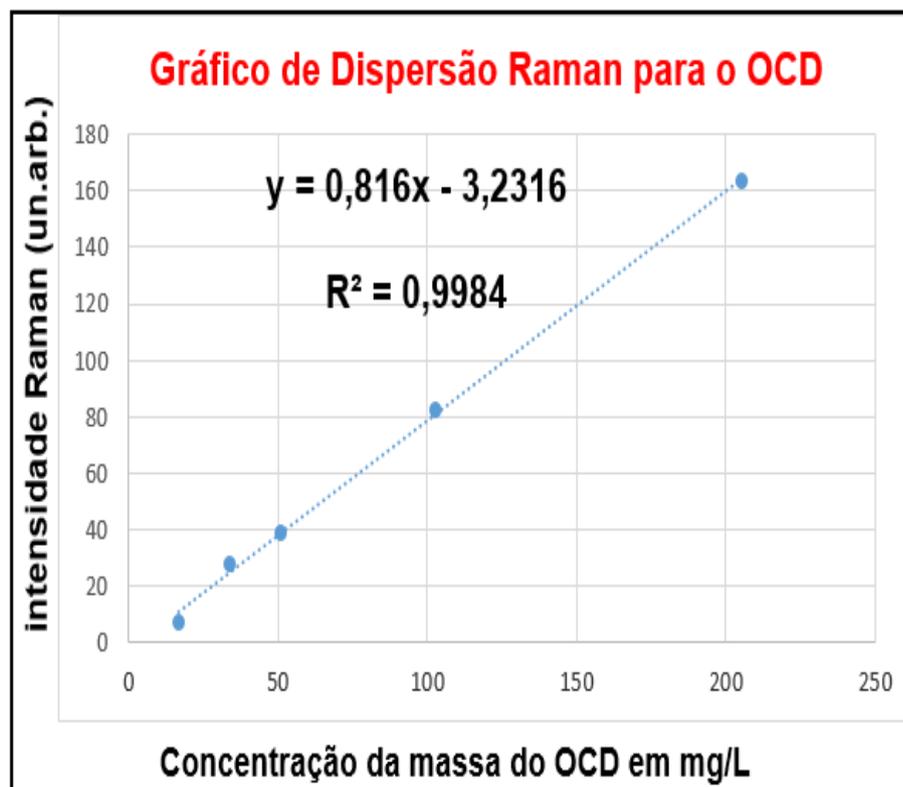


Figura 30. Gráfico de Dispersão Raman e linha de tendência para o OCD em águas salinas.  
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os espectros do OCD puro e em águas salinas nas concentrações de 16,8 mg/L, 34 mg/L, 51,2 mg/L, 103 mg/L e 205,4 mg/L estão na Figura 31.

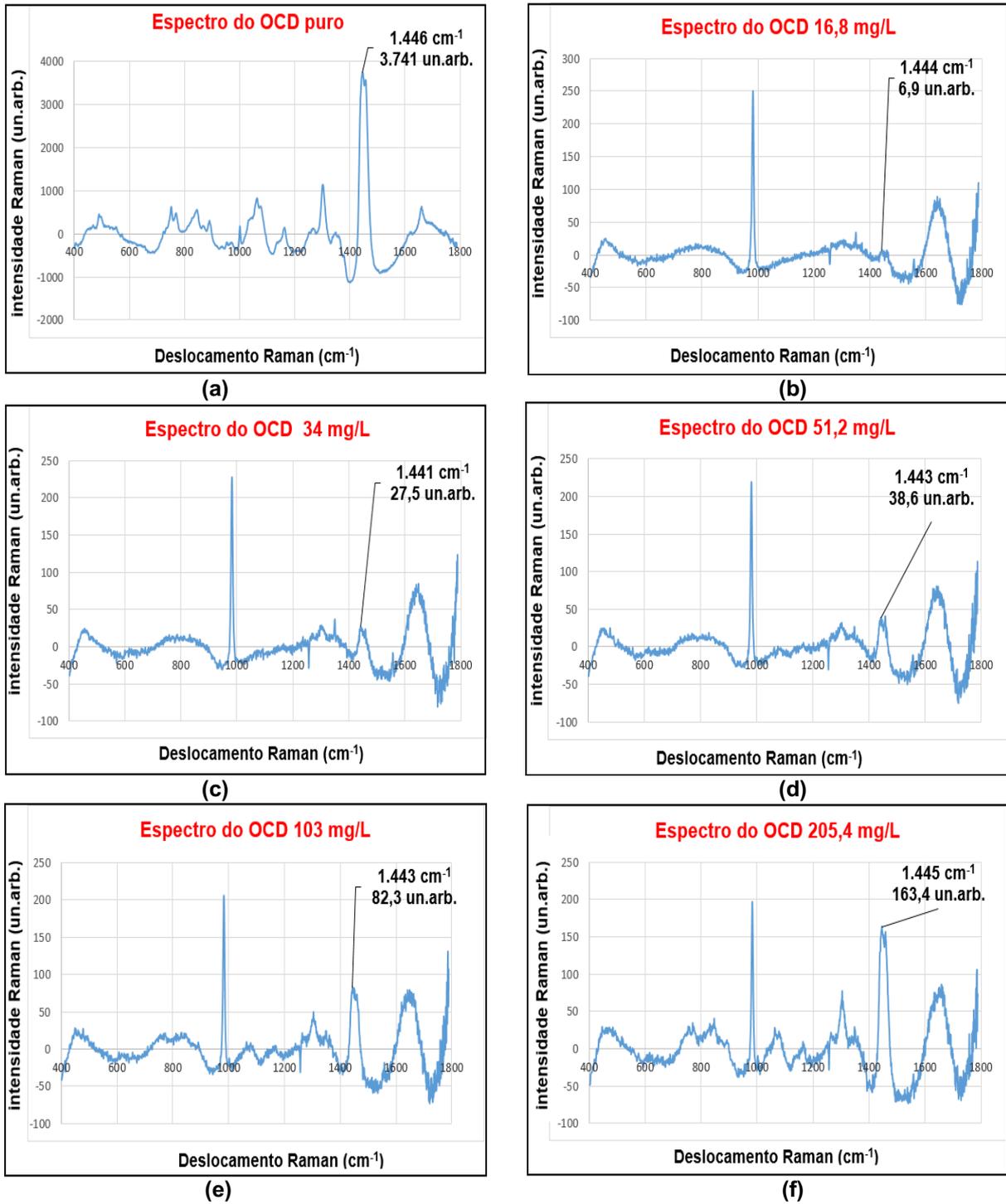
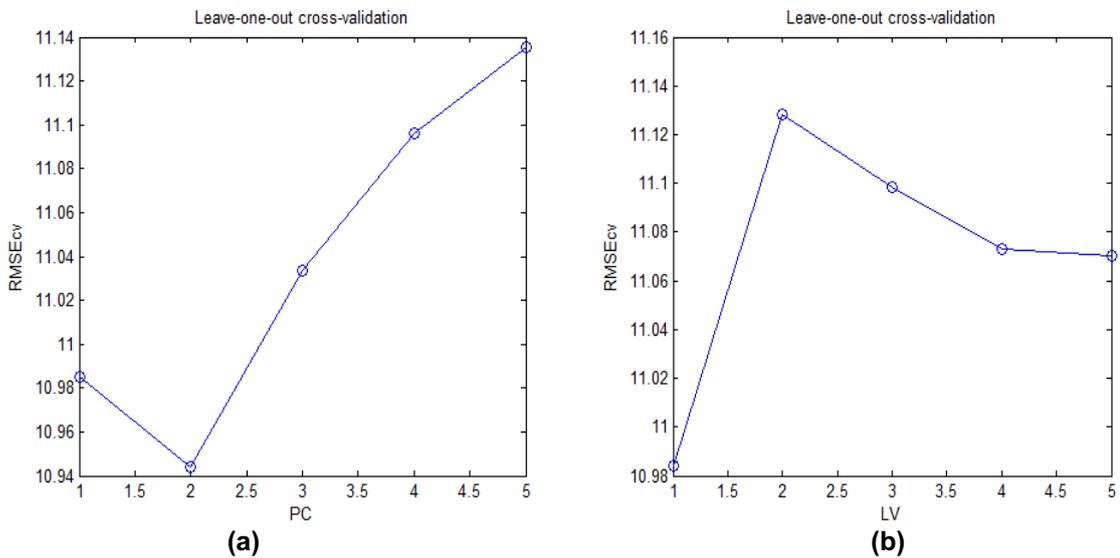


Figura 31. (a) Espectro Raman do OCD puro, (b) Espectro Raman do OCD em águas salinas de 16,8 mg/L, (c) Espectro Raman do OCD em águas salinas de 34 mg/L, (d) Espectro Raman do OCD em águas salinas de 51,2 mg/L, (e) Espectro Raman do OCD em águas salinas de 103 mg/L e (f) Espectro Raman do OCD em águas salinas de 205,4 mg/L.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As Figuras 32 e 33 mostram os resultados do método de calibração multivariada PCR e PLS para o OCD.

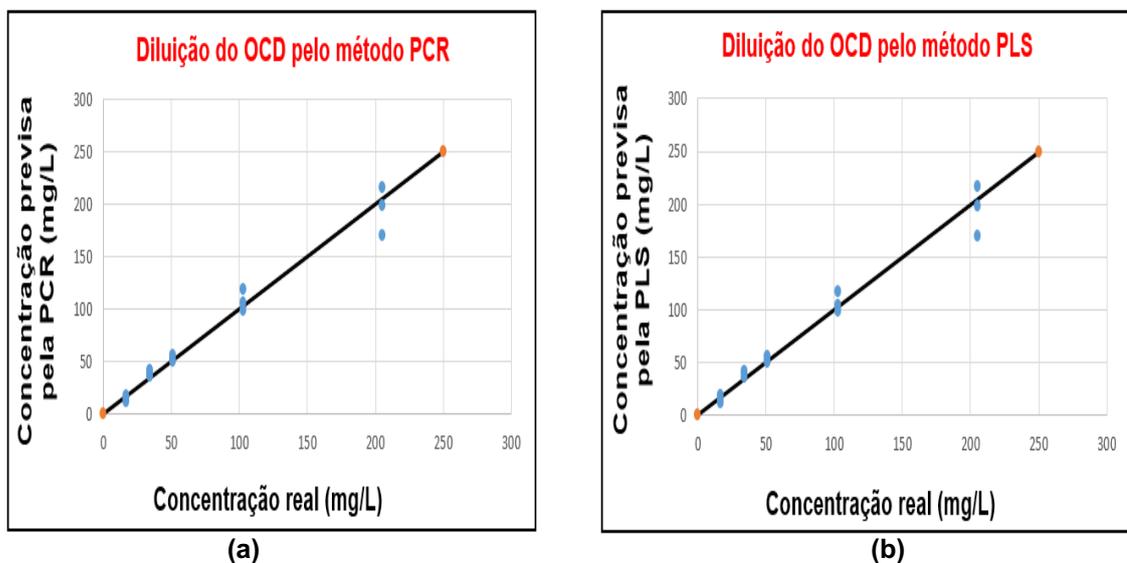


**Figura 32. (a) Número de PC's vs RMSEcv para o OCD por PCR e (b) Número de LV's vs RMSEcv para o OCD por PLS.**

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 32 (a) mostra que na PCR a segunda PC's correspondem às maiores variações espectrais, com RMSEcv 10,94 mg/L. A Figura 32 (b) mostra que na PLS a primeira LV corresponde às maiores variações espectrais e RMSEcv de 10,98 mg/L.

A Figura 33 (a) mostra o gráfico de diluição do Óleo Combustível Diesel (OCD) pelo método PCR e Figura 33 (b) gráfico de diluição do OCD pelo método PLS.



**Figura 33. (a) Diluição do OCD pelo método PCR e (b) Diluição do OCD pelo método PLS.**

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas Figuras 33 (a) e (b) observa-se que os pontos relativos a concentração real (mg/L) vs concentrações as previstas (mg/L) pela PCR e também pela PLS, estão consideravelmente lineares com base na linha de regressão ajustada, mostrando a

ocorrência de uma ordem aleatória na distribuição dos resultados de concentração, o que garante tendências e poucos erros sistemáticos ao longo da faixa de concentrações das referências avaliadas.

A Tabela 13 mostra que a técnica estatística PCR apresentou menor RMSEcv em relação a PLS. A PCR apresentou RMSEcv de 10,94 mg/L utilizando duas PC's, e já a PLS mostrou RMSEcv de 10,98 usando uma LV.

Tabela 13. Análise dos PC's de 1 a 5 e erro por PCR e PLS para o OCD em águas salinas.

PCR		PLS	
PC	RMSEcv (mg/L)	LV	RMSEcv (mg/L)
1	10,98	1	10,98
2	10,94	2	11,13
3	11,03	3	11,10
4	11,10	4	11,07
5	11,13	5	11,07

Fonte: Elaborado pelo autor.

### 5.3 Quantificação do óleo lubrificante sintético e óleo combustível diesel S 10 pela técnica 5520-B Método Líquido-Líquido, Partição-Gravimétrica

A Tabela 14 mostra os resultados dos cálculos das concentrações do óleo lubrificante e diesel, em mg/L, realizada pela técnica 5520-B Método Líquido-Líquido, Partição-Gravimétrica descrita no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2015).

Tabela 14. Resultados dos cálculos das concentrações do óleo lubrificante sintético e óleo combustível diesel pela da técnica 5520-B Método Líquido-Líquido, Partição-Gravimétrica.

Tipo de óleo	Massa (mg)	Volume (mL)	Peso total do frasco e resíduo (mg)	Peso da tara de frasco (mg)	$w_r$ (mg)	$V_s$ (L)	$\frac{w_r}{V_s}$ (mg/L)
OLS	154,2	0,2	123.350,8	123.076,4	274,4	0,5	548,8
OCD	113,8	0,1	124.609,4	124.280,2	329,2	0,5	658,4

Fonte: Elaborado pelo autor.

No final do procedimento da análise do Óleo Lubrificante Sintético (OLS) e do Óleo Combustível Diesel (OCD) em água salina por meio da técnica 5520-B descrita em Apha (2015) foi possível recuperar as massas dos óleos usados no ensaio, e constatado que na água salina utilizada no ensaio continham substâncias solúveis em

n-hexano devido ao resultado do peso total do frasco e resíduo final ser muito maior em relação ao peso da tara de frasco.

A Tabela 14 mostra uma massa de 120,2 mg a mais em relação aos 154,2 mg de OLS inseridos e recuperados no ensaio, e 215,4 mg a mais em relação aos 113,8 mg de OCD inseridos e recuperados no ensaio, evidenciando que há outras substâncias na amostra de água salina que são solúveis em n-hexano que podem se enquadrar como óleos e graxas, detergentes, corantes e quaisquer materiais orgânicos apolares.

A quantificação para o OLS em 1.000 mL de água salina resultaria numa concentração de 548,8 mg/L evidenciando 240,2 mg a mais de substâncias solúveis em hexano. E já a quantificação para o OCD em 1.000 mL de água salina resultaria numa concentração de 658,4 mg/L, evidenciando 430,8 mg a mais de substâncias solúveis em hexano no resultado.

## 6. DISCUSSÃO

A metodologia utilizada neste estudo por meio da técnica de espectroscopia Raman foi capaz de detectar a presença de Óleo Lubrificante Sintético (OLS) em águas salinas nas concentrações de 25,6 mg/L a 307,4 mg/L, com a equação de regressão linear  $y = 0,8466.x - 11,001$  e  $R^2 = 0,9981$ , conforme Tabela 10 e Figura 26. E foi capaz de detectar a presença de Óleo Combustível Diesel (OCD) em águas salinas nas concentrações 16,8 mg/L a 205,4 mg/L, com a equação de regressão linear  $y = 0,816.x - 3,2316$  e  $R^2 = 0,9984$ , conforme Tabela 12 e Figura 30. Segundo Matos (1995), o coeficiente de determinação  $R^2$  fornece uma informação auxiliar ao resultado da análise de variância da regressão linear a fim de verificar se o modelo proposto é adequado ou não para descrever o fenômeno, onde  $R^2$  pode variar no intervalo de 0 a 1, e valores próximos de 1 indicam que a metodologia proposta foi adequada para descrever o fenômeno.

Conforme a resolução CONAMA N.º 357/2005 em sua seção III – Das Águas salinas, classifica a água como classe 1 e 2 e adota as condições e padrões de qualidade de água para óleos e graxas que precisam ser virtualmente ausentes, e para a água de classe 3 adota condições e padrões de qualidade de água para óleos e graxas onde toleram-se iridescências. Mishra e Govindarajan (2015), Duan *et al.* (2017) e Marinha do Brasil (2021) relatam que óleos e graxas podem ser encontrados em baixa concentração ou não visíveis aos olhos, pois podem sofrer modificação combinada de processos físico-químicos e biológicos por meio do espalhamento, evaporação, dispersão e dissolução, emulsificação, oxidação, sedimentação e biodegradação que começam a ocorrer assim que o produto passa a ser exposto ao ambiente.

Por não haver parâmetros mínimos para concentrações em mg/L que sejam específicos para óleo lubrificante sintético e óleo combustível diesel em águas salinas das classes 1, 2 e 3 conforme a Resolução CONAMA N.º 357/2005, foi utilizado para comparação das concentrações desse trabalho o limite de 20 mg/L para de óleos de origem mineral e de até 100 mg/L para as substâncias solúveis em hexano (óleos e graxas) conforme a resolução CONAMA N.º 430/2011 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes.

As concentrações de 25,6 mg/L a 307,4 mg/L do Óleo Lubrificante Sintético (OLS) detectadas pela técnica de espectroscopia Raman na Tabela 10, e com a equação de regressão linear  $y = 0,8466.x - 11,001$ , conforme a Figura 26 foi possível obter uma intensidade de 5,9 un.arb. para a concentração de 20 mg/L, assim como a Tabela 12, que mostra as concentrações de 16,8 mg/L a 205,4 mg/L do OCD detectadas pela técnica de espectroscopia Raman, com a equação regressão linear  $y = 0,816.x - 3,2316$ , conforme a Figura 30 no qual foi possível obter uma intensidade de 13,0 un.arb. para a concentração de 20 mg/L de acordo com o limite estabelecido conforme a resolução CONAMA n.º 430/2011.

A Figura 27 mostra os deslocamentos Raman com picos de 1.442 a 1.444  $\text{cm}^{-1}$  para OLS puro e em águas salinas para as concentrações de 25,6 mg/L a 307,4 mg/L, assim como, a Figura 31 que mostra os deslocamentos Raman com picos de 1.441 a 1.446  $\text{cm}^{-1}$  para OCD puro e em águas salinas para as concentrações de 16,8 mg/L a 205,4 mg/L, no qual Bayley e Horvat (1972) e Baeten *et al.* (1998) mencionam que os picos Raman encontrados estão relacionados com as vibrações moleculares devido a sua composição básica dos óleos que são de hidrocarbonetos no qual durante a vibração sofrem deformações angulares e axiais (estiramentos e dobras no plano e fora do plano).

A Figura 34 a seguir mostra alguns picos Raman característicos para os tipos de óleo lubrificante sintético e óleo combustível diesel, no qual é possível observar e relacionar conforme ao que dizem Lin-Vien *et al.* (1991), Mayo, Miller e Hannah (2003) que afirmam que a banda Raman com picos entre 1.440 e 1.460  $\text{cm}^{-1}$ , é a mais forte que aparecem nos óleos que correspondem a picos atribuídos às vibrações de deformação CH (flexão de  $\text{CH}_2$  e deformação de  $\text{CH}_3$  - metileno e metila, respectivamente) devido a predominância de base parafínica.

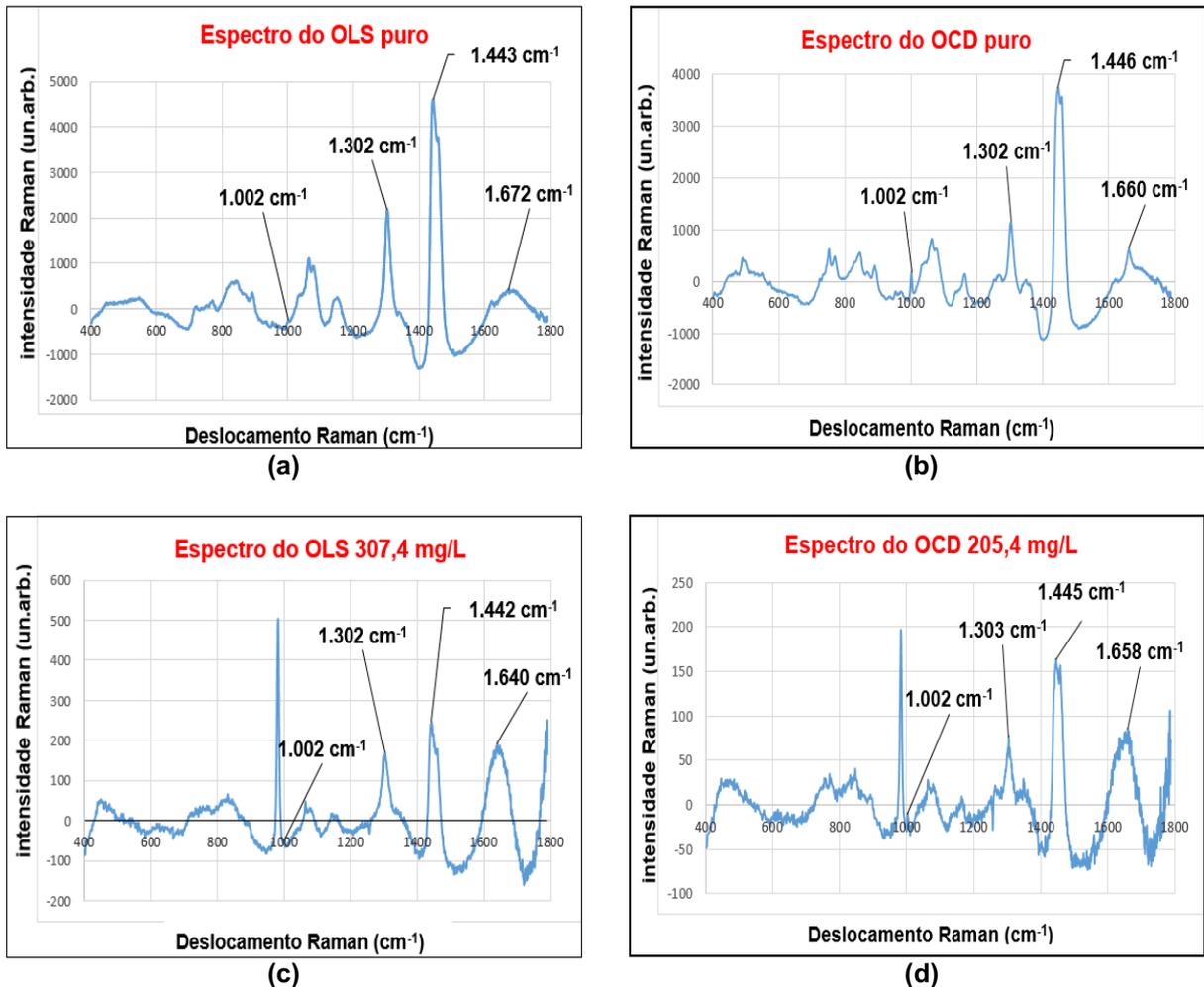


Figura 34. (a) Espectro Raman do OLS puro, (b) Espectro Raman do OCD puro, (c) Espectro Raman do OLS 307.4 mg/L em água salina e (d) Espectro Raman do OCD 205.4 mg/L em água salina.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Entre as bandas Raman de 1.600 a 1.800 cm<sup>-1</sup>, como mostra a Figura 34, pico de 1.672 cm<sup>-1</sup> para OLS puro, 1.640 cm<sup>-1</sup> para OLS em água salina, pico de 1.660 cm<sup>-1</sup> para o OCD puro e 1.658 cm<sup>-1</sup> para o OCD em água salina, Sócrates (2002) e Mohan (2004) relatam que esses picos correspondem a vibração de estiramento C=C de moléculas olefinicas. Esta banda Raman de 1.600 a 1.800 cm<sup>-1</sup>, pode ter uma variação no deslocamento Raman de 30 a 50 cm<sup>-1</sup> se a ligação C=C é conjugada com outra ligação dupla, uma vez que esta banda é sensível ao número de ligações duplas, mencionam Bayley e Horvat (1972) e Baeten *et al.* (1998).

Na região da banda de 1.300 a 1.350 cm<sup>-1</sup>, como mostra a Figura 34, o pico Raman em 1.302 cm<sup>-1</sup> e 1.303 cm<sup>-1</sup>, Mayo, Miller e Hannah (2003) e Mohan (2004) atribuem à torção no plano e deformação de CH<sub>2</sub>. Lin-Vien *et al.* (1991) e Sócrates (2004) afirmam que esses deslocamentos Raman na banda de 400 a 1.200 cm<sup>-1</sup>

mostram picos característicos de vibração das ligações C–C esquelética e CH<sub>3</sub> balançando no qual essas informações adicionais servem para a identificação da cadeia de carbono. A banda estreita em 1.002 cm<sup>-1</sup> são picos característicos à vibração de respiração do anel aromático mencionam Lin-Vien *et al.* (1991), Mayo, Miller e Hannah (2003) e Sócrates (2004) que atribuem a presença de hidrocarbonetos aromáticos no qual os fabricantes introduzem na formulação dos óleos como antioxidantes

Passoni (2017) analisou diferentes tipos de óleos lubrificantes sintético e mineral por espectroscopia Raman e menciona que as pequenas diferenças entre os picos Raman e diferenças espectrais do óleo lubrificante sintético da Figura 34 quando comparados a resultados de outros trabalhos podem estar relacionadas à presença de aditivos ou mesmo dos marcadores de cada fabricante.

A primeira dificuldade encontrada para obter os sinais Raman dos óleos que eram derramados dentro do béquer de 1.000 mL com água salina foi que dependendo da posição que o óleo era derramado a onda eletromagnética emitida pela sonda Raman não atingia o óleo. Ao colocarmos óleo na água, eles não se solubilizam, formam-se duas fases, sendo que o óleo fica na parte de cima, por ser menos denso que a água. Martins, Lopes e Andrade (2013) mencionam que a solubilização de uma substância química é resultado de uma interação entre o soluto e a substância que a dissolve, o solvente, e pode ser determinado como a quantidade do soluto que dissolve em uma quantidade de solvente. Assim, a solubilidade de uma substância orgânica está diretamente relacionada com a estrutura molecular, especialmente com a polaridade das ligações e da espécie química como um todo (momento de dipolo).

Nelson *et al.* (2021) mencionam que a molécula de água é formada por duas ligações covalentes O - H, no qual o átomo de oxigênio possui seis elétrons na camada de valência, e são necessários mais dois elétrons para que alcance estabilidade eletrônica. Já o átomo de hidrogênio possui apenas um elétron, no qual é preciso mais um elétron (camada K = dois elétrons) para que alcance estabilidade. Assim, na molécula de água acontece o compartilhamento de um par de elétrons entre cada átomo de hidrogênio com o átomo de oxigênio, onde o átomo de oxigênio é mais eletronegativo que o de hidrogênio, ou seja, o núcleo do oxigênio atrai os elétrons envolvidos na ligação O - H mais fortemente que o núcleo do hidrogênio.

Essa especificidade é que determina a polaridade da molécula de água, uma vez que torna o oxigênio mais negativo (com os elétrons mais próximos) e o hidrogênio

mais positivo (com os elétrons mais afastados), caracterizando a água como uma substância polar relatam Nelson *et al.* (2021), o polo positivo de uma molécula atrai o polo negativo de outra, o que resulta em uma atração eletrostática. Essa atração é chamada ligação de hidrogênio (ou ponte de hidrogênio), e ocorre entre átomos de hidrogênio com oxigênio, nitrogênio ou flúor, essa ligação é a força intermolecular mais forte, pois existe uma grande diferença de eletronegatividade entre os elementos.

Voet *et al.* (2014), menciona que o óleo é uma substância apolar e quando misturado à água, forma-se uma solução heterogênea. Isso ocorre porque substâncias apolares não possuem carga e nem polos, ou seja, não têm regiões que possam interagir com a molécula de água, no contato inicial de uma substância apolar com a água, há rompimento não compensado de muitas ligações de hidrogênio, pois a água não forma ligações de hidrogênio com moléculas apolares. A fim de fazer o maior número de ligações de hidrogênio possível, as moléculas de água orientam-se envolta da substância apolar e a envolvem, de modo que uma rede de ligações de hidrogênio é formada ao redor de um soluto apolar, pois segundo Voet *et al.* (2014) devido a uma força intermolecular chamada de Dipolo Induzido ou Forças de London no qual as moléculas apolares se aproximam e induzem a formação de dipolos temporários.

Segundo Fogaça (2021), as moléculas de óleo se atraem mais com as de água do que com as suas próprias moléculas, isso pode ser visto se compararmos o formato de uma gota de óleo na água e uma gota de óleo em contato com o ar. Em contato com o ar, as moléculas de óleo tendem a ficar num formato esférico, pois terão uma menor área de superfície, ou seja, um menor número de moléculas de óleo em contato com o ar. Já na água, a gota de óleo se espalha sobre toda a superfície, aumentando a superfície de contato com a água.

Conforme mencionam Voet *et al.* (2014), a estrutura básica da água líquida é muito complexa, e ainda não é possível representar com mais precisão esse processo de ordenamento em volta das moléculas apolares. O modelo existente sugere que a água forma “gaiolas” de ligações de hidrogênio ao redor de grupos apolares. As moléculas de água dessas “gaiolas” estão ligadas tetraedricamente por ligações de hidrogênio a outras moléculas de água, e o ordenamento das moléculas se expande por várias camadas além da primeira camada de hidratação do soluto apolar relatam Voet *et al.* (2014).

Como a quantidade do óleo derramado no béquer de 1.000 mL com água salina não era suficiente para abranger toda a superfície da água foi gerado um movimento circular uniforme (MCU) por meio de um agitador magnético para que a sonda Raman detectasse o sinal do óleo num determinado ponto durante seu espalhamento pela superfície da água salina dentro do béquer.

Hewitt (2002) menciona que no MCU a velocidade tangencial com a qual um corpo, nesse caso o óleo, desloca-se permanece constante. A resultante das forças que provocam em um corpo numa trajetória circular é chamada de força centrípeta. A palavra centrípeta quer dizer tender para o centro ou na direção do centro. Ao ligar o agitador magnético durante os 60 segundos foi percebido que o OLS e o OCD eram atraídos para o centro do béquer por uma força centrípeta como menciona Hewitt (2002). Mas após alguns segundos foi percebido que o OLS e o OCD sofriam uma força para fora do centro abrangendo maior parte da superfície da água salina.

Segundo Hewitt (2002), essa força para fora em relação ao centro do béquer durante o MCU exercida no óleo não é causada por uma força real como a gravidade ou a eletromagnética, e sim pela força centrífuga, originada pela inércia, a tendência dos corpos permanecerem em movimento.

Foi observado que por causa dessa troca de força entre a centrípeta e a centrífuga os óleos não ficavam apenas no centro do béquer, e sim, se deslocavam por toda a superfície. Como a aceleração centrípeta é diretamente proporcional a velocidade de rotação, foi mantido o cuidado de manter uma baixa rotação do conjunto água salina e óleo para que o óleo não se concentrasse totalmente no centro.

Slabaugh e Parsons (1980) relatam que a viscosidade é a resistência de um líquido em fluir, um líquido flui através do deslizamento das moléculas sobre outras, e quanto mais fortes são as forças intermoleculares, maior é a viscosidade. Sampaio *et al.* (2015) mencionam que quanto maior a viscosidade de um líquido (ou de uma solução) mais difícil será fazer ele fluir devido à sua relação profunda com as forças intermoleculares, e quanto maiores estas forças, mais as moléculas permanecem unidas e mais lento o seu movimento, não as permitindo fluir com facilidade. Cabe a possibilidade de realizar análises por espectroscopia Raman e aplicar a metodologia proposta nesse trabalho para detectar e quantificar diferentes tipos de óleos em águas salinas conforme os parâmetros SAE (Society of Automotive Engineers) que caracteriza cada óleo quanto a sua viscosidade, ou seja, a capacidade que um líquido possui de fluir em diversas temperaturas e superfícies.

A metodologia para análise de óleos proposta nesse trabalho usando a técnica de espectroscopia Raman poderia ser utilizada para a detecção de OLS e OCD nos trabalhos de Roveri (2013) e Santos (2013) que utilizaram a metodologia gravimétrica 5520-B descrita no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 1999 e 2005). Roveri (2013) realizou a análise de óleos e graxas em águas em determinados pontos de uma cidade, no qual a concentração nos pontos de amostragem variou de 1 a 20 mg/L. Santos (2013) analisou a presença de óleos e graxas em água salina na travessia de balsas entre duas cidades durante vinte dias em cinco pontos de amostragem, no qual os resultados dos pontos de embarque e desembarque de pessoas que utilizam as balsas para a locomoção entre as duas cidades apresentaram média entre 240 a 266 mg/L enquanto os demais pontos apresentaram médias entre 5,5 a 24,3 mg/L. Os autores mencionam que uma vez que óleos normalmente não se originam nas águas, provavelmente estes atingem as águas da cidade devido ações antrópicas negativas.

O método oficial para os laboratórios credenciados e afins para análise de óleos e graxas é o método gravimétrico, como por exemplo, Cetesb (2017) utiliza o método de extração de Soxhlet. Cetesb (2015) mostra o resultado da qualidade da água utilizando o método gravimétrico e relata que devido as falhas nas operações dos navios no porto, queda de maquinário na água, incidentes com navios de carga (fissura no casco), colisões de embarcações, incêndios em terminais, falhas nas operações de abastecimento de navios com óleo combustível marítimo e nas operações de retirada de resíduo oleoso são rotineiros e afetam diretamente o meio ambiente acarretando na contaminação das águas marinhas e estuarinas do litoral paulista, devido diversas substâncias químicas, principalmente as oleosas.

A metodologia proposta nesse trabalho poderia detectar e monitorar por meio de um espectrômetro Raman portátil a presença do óleo diesel devido ao tombamento de caminhão-tanque, e colisão entre caminhão-tanque e trem que causou vazamento de 25.000 L do óleo que atingiu águas dos rios e as praias causando a morte de crustáceos, danos a flora e água relatado por Cetesb (2015). Segundo Cetesb (2018) a contaminação por substâncias tóxicas nas águas do estado de São Paulo superou os registros de contaminação por esgoto doméstico. Dentre estas fontes de contaminação destacam-se em 2018 os defensivos agrícolas carregados pela chuva para o corpo-d'água, a vinhaça carregada pela chuva, ou proveniente de vazamento em tubulação de usina, o descarte irregular de produtos tóxicos na beira de estrada,

bem como derrame devido a acidente rodoviário com caminhão tanque com variados tipos de óleos que derivam do petróleo e são altamente poluentes para todo o meio ambiente e para a saúde humana.

A técnica 5520-B Método Líquido-Líquido, Partição-Gravimétrica conforme descrita em Apha (2015) realizada nesse trabalho não trouxe resultados tão satisfatórios, apesar de ter supostamente recuperado os 154,2 mg da massa do OLS inseridos no início do ensaio, e foi constatado que a diferença entre o peso total do frasco e resíduo e o peso da tara de frasco foi de 274,4 mg, no qual evidenciou uma massa de 120,2 mg a mais do que esperado, indicando que substâncias solúveis em n-hexano estavam presentes no balão de vidro no final do procedimento. Já o resultado para os 113,8 mg do OCD inseridos no início do ensaio, foi constatado que a diferença entre o peso total do frasco e resíduo e o peso da tara de frasco foi de 329,2 mg, no qual supostamente foram recuperados os 113,8 mg da massa do OCD, e o resultado final evidenciou que uma massa de 215,4 mg a mais do que o esperando, indicando que substâncias solúveis em n-hexano estavam presentes no balão de vidro no final do procedimento. Todo esse procedimento pela técnica gravimétrica mostrou a geração de muitos resíduos, demanda de muito tempo devido as várias etapas do procedimento, o uso de muita água corrente para limpeza das vidrarias, além do resultado final não caracterizar as substâncias que foram extraídas e a falha na quantificação, como também relataram os autores Cienfuegos (2000), Queiroz *et al.* (2005) e Kich e Böckel (2017). Cienfuegos (2000) relata a necessidade da busca por metodologias alternativas que demandam menor tempo de análise para óleos e graxas.

Os métodos analíticos para análise de óleos e graxas podem ser separados em duas classes: procedimentos integrais e procedimentos diferenciais. Os procedimentos integrais que compõe os métodos gravimétricos e espectroscópicos (infravermelho, colorimetria e fluorescência); e os procedimentos diferenciais que compõe os métodos por cromatografia gasosa, cromatografia gasosa combinada com espectrometria de massa e cromatografia líquida de alta eficiência (MINTY, RAMSEY e DAVIES, 2000).

Cada um desses métodos analíticos pode analisar totalmente ou parcialmente os poluentes nas águas oriundas de um acidente envolvendo derivados de petróleo. Os procedimentos integrais, por exemplo, por gravimetria, os equipamentos necessários são de fácil acesso, baixo custo por amostra, mas requer uma grande

demanda de tempo, muito trabalhosa, gera muitos resíduos, uso de solventes, falha na quantificação das espécies hidrocarbônicas voláteis de baixo peso molecular, as quais são perdidas na extração do solvente, e muitas etapas (STENSTROM, FAM e SILVERMAN, 1986; CIENFUEGOS, 2000; QUEIRÓS *et al.*, 2005; KICH e BÖCKEL, 2017). Já os procedimentos diferenciais apesar de mais precisos, demandam muito tempo, exige um nível mais alto de habilidade técnica, além do alto custo por amostra (STENSTROM, FAM e SILVERMAN, 1986; QUEIRÓS *et al.*, 2005).

Queirós *et al.* (2005) realizaram um estudo sobre determinação e correlação do teor total de óleos e graxas por meio de diferentes técnicas espectroscópicas e gravimétrica onde mencionam algumas das desvantagens da técnica por gravimetria para a análise de óleos e graxas no qual relatam que a técnica gravimétrica é muito trabalhosa e que requer muito tempo para a análise, além do resultado final não caracterizar o tipo de óleo extraído e também a falha na quantificação das espécies hidrocarbônicas voláteis, as quais são perdidas na extração do solvente como também relatam Stenstrom, Fam e Silverman (1986).

Kich e Böckel (2017) desenvolveram uma metodologia por espectrofotometria para análise de óleos e graxas e compararam com a metodologia gravimétrica. Os autores constataram que a técnica por análise gravimétrica demanda muito tempo, maior volume de solvente e que buscaram metodologias alternativas por meio da metodologia por espectrofotometria que apresentou uma perspectiva positiva para ser utilizado como método alternativo com menor tempo de análise e pouca geração de resíduos, assim como foi proposta nesse trabalho pela técnica de espectroscopia Raman na intenção da detecção desses óleos que tanto impactam negativamente o meio ambiente.

No ritmo que estão as ações antrópicas negativas faz necessário técnicas de monitoramento cada vez mais eficientes e rápidas visando a preservação e recuperação da qualidade da água do meio ambiente. A técnica de análise por espectroscopia Raman pode proporcionar resultados rápidos, on-line, com baixo custo por amostra, mínima preparação das amostras e gera poucos resíduos.

## 7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A metodologia desenvolvida nesse trabalho mostrou que foi possível detectar e quantificar por espectroscopia Raman o óleo lubrificante sintético nas concentrações de 25,6 mg/L a 307,4 mg/L, e óleo combustível diesel S 10 nas concentrações 16,8 mg/L a 205,4 mg/L em águas salinas.

A técnica estatística de Análise dos Componentes Principais mostrou que o método de calibração multivariada Regressão por Componentes Principais obteve o menor erro em relação a técnica de Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais.

As concentrações das massas dos óleos propostas no trabalho puderam ser comparadas com o limite de 20 mg/L para óleos de origem mineral e de até 100 mg/L para as substâncias solúveis em hexano (óleos e graxas) conforme a resolução CONAMA Nº 430/2011 para possível indicação de contaminação da água salina.

A análise do óleo lubrificante sintético e óleo combustível diesel realizada nesse trabalho pela técnica 5520-B Método Líquido-Líquido, Partição-Gravimétrica conforme descrita em Apha (2015) não trouxe resultados tão satisfatórios quanto a quantificação e resultado final da concentração dos óleos quando comparada com a técnica por espectroscopia Raman, no qual essa técnica gravimétrica gerou muitos resíduos, demanda de muito tempo devido várias etapas, o uso de muita água corrente para limpeza das vidrarias, além do resultado final não caracterizar as substâncias que foram extraídas.

Estudos para reduzir impactos dos óleos sobre o meio ambiente são fundamentais e essenciais, destacando os recursos hídricos, onde a água e seus parâmetros são indicadores da sustentabilidade ambiental do local.

A técnica de espectroscopia Raman se mostrou vantajosa e um método analítico promissor na análise de óleo lubrificante sintético e óleo combustível diesel S 10, no qual obteve resultados rápidos e on-line, com baixo custo por amostra, não gerou resíduos, mínima preparação das amostras, e no ritmo que estão as ações antrópicas negativas faz necessário técnicas de monitoramento cada vez mais eficientes e rápidas visando a preservação e recuperação da qualidade da água do meio ambiente. Cabe a possibilidade do uso de um espectrômetro Raman portátil para analisar óleo num local de derramamento. Os resultados obtidos nesse trabalho abrem novas perspectivas para a utilização da espectroscopia Raman em análises ambientais.

## 8. TRABALHO SUBMETIDO PARA PUBLICAÇÃO

Submission received for Instrumentation Science & Technology (Submission ID: 224171200).

Dear Luciana Lopes Guimarães,

Thank you for your submission.

Submission ID	<b>224171200</b>
Manuscript Title	<b>Development of methodology for lubricant and diesel oils analysis in saline waters by Raman Spectroscopy</b>
Journal	<b>Instrumentation Science &amp; Technology</b>

You can check the progress of your submission, and make any requested revisions, on the [Author Portal](#).

Thank you for submitting your work to our journal.  
If you have any queries, please get in touch with [journalshelpdesk@taylorandfrancis.com](mailto:journalshelpdesk@taylorandfrancis.com).

Kind Regards,  
*Instrumentation Science & Technology* Editorial Office

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAR, F. Perspectives on the history of the raman effect and its implementation. Abril 2020. **Elements and International Magazine of Mineralogy, Geochemistry and Petrology**, Piscataway, Nova Jersey, United States, 2020. Disponível em: [http://www.elementsmagazine.org/archives/e16\\_2/e16\\_2\\_dep\\_perspective.pdf](http://www.elementsmagazine.org/archives/e16_2/e16_2_dep_perspective.pdf) Acesso em: 31 dez 2021.

AINSWORTH, C.H. *et al.* Impacts of the Deepwater Horizon oil spill evaluated using an end-to-end ecosystem model. **PLoS One Journals**, v. 13, n. 1, p. 1-21, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0190840>. Acesso em: 31 dez 2021.

ANA. Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico. **Água no mundo**. 2018. Disponível em: <https://www.ana.gov.br/textos-das-paginas-do-portal/agua-no-mundo/agua-no-mundo>. Acesso em: 31 dez 2021.

ANDRADE, J.A; AUGUSTO, F; JARDIM, I.C.S.F. Biorremediação de solos contaminados por petróleo e seus derivados. **Eclética Química Journal**, V. 35, n.3, p.17-43, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-46702010000300002>. Acesso em: 31 dez 2021.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Relatório técnico nº 2/2016/sbq/cpt – DF, Panorama dos óleos básicos no Brasil**. Projeto: revisão das portarias ANP N° 129/99 e N° 130/99, 24/03/2016. Disponível em: <http://www.simepetro.com.br/wp-content/uploads/ANP-RELATORIO-TECNICO-2-2016-SBQ-CPT-DF-PANORAMA-DOS-OLEOS-BASICOS-NO-BRASIL.pdf>. Acesso em: 31 dez 2021.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Cartilha do posto revendedor de combustíveis**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 6ª edição. Rio de Janeiro: ANP, 2017. 22 p. Disponível em: [http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/cartilhas/Cartilha\\_Posto\\_Revendedor\\_de\\_Combustiveis\\_6a\\_ed.pdf](http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/cartilhas/Cartilha_Posto_Revendedor_de_Combustiveis_6a_ed.pdf). Acesso em: 31 dez 2021.

APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater**. 20nd ed. Washington, D. C.: American Public Health Association, 1999.

APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater**. 21nd ed. Washington, D. C.: American Public Health Association, 2005.

APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater**. 23nd ed. Washington, D. C.: American Public Health Association, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR ISO 14001: Sistema de gestão ambiental: especificação e diretrizes para uso**. Rio de Janeiro. 2004.

AZEVEDO, A.L; SOUSA, A.K.S; CASTRO, T.J. Espectroscopia óptica de baixo custo: uma estratégia para a introdução de conceitos de física quântica no ensino médio. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, vol. 41, nº 4, p.1-10, 2019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/1806-9126-RBEF-2018-0349>. Acesso em: 31 dez 2021.

BAETEN, V. *et al.* Oil and fat classification by FT-Raman spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry - ACS Publications**. 1998, 46, 2638–2646. DOI: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf9707851>. Acesso em: 31 dez 2021.

BARRADAS, J.I. Os oceanos como instrumento de educação ambiental. Educação ambiental diferentes olhares. **Revista de ensino de ciências e matemática**, São Paulo, Edição Especial. v.11, n.2, p.24-33, 2020. DOI: <https://doi.org/10.26843/rencima.v11i2.2717>. Acesso em: 31 dez 2021.

BATISTA, Carolina. **Petróleo**. 2021. Disponível em: <https://www.todamateria.com.br/petroleo>. Acesso em: 31 dez 2021.

BAYLEY, G.F, HORVAT, R.J., Raman spectroscopic analysis of the cis=trans isomer composition of edible vegetable oils. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. 1972, 49, 494-498. DOI: <https://doi.org/10.1007/bf02582487>. Acesso em: 31 dez 2021.

BERTOLDO, D.M. ESPECTROSCOPIA RAMAN DE BAIXA FREQUÊNCIA – THZ-RAMAN. **Revista HOLOS do Instituto Federal de educação, ciência e tecnologia**, Rio Grande do Norte, ano 36, v.2, e4396, p.1-11, 2020. DOI: <https://doi.org/10.15628/holos.2020.4396>. Acesso em: 31 dez 2021.

BETTIGNIES, P. Optics/instrumentation Micro-Raman spectroscopy: theory and application. **Journal Physical Sciences Reviews**, vol. 5, nº 1, p. 31, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1515/psr-2019-0027>. Acesso em: 31 dez 2021.

BOERS, D.*et al.* The influence of occupational exposure to pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons, diesel exhaust, metal dust, metal fumes, and mineral oil on prostate cancer: a prospective cohort study. **Occupational and Environmental Medicine**, v. 62, n. 8, p. 531-537, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1136/oem.2004.018622>. Acesso em: 31 dez 2021.

BRASIL. **Relatório Nacional Voluntário sobre Objetivos de Desenvolvimento Sustentável**. 2017. United Nations. Department of Economic and Social Affairs. Sustainable Development. Disponível em: [https://sustainabledevelopment.un.org/content/documents/15801Brazil\\_Portuguese.pdf](https://sustainabledevelopment.un.org/content/documents/15801Brazil_Portuguese.pdf). Acesso em 31 dez 2021.

BRASIL. LEI Nº 9.966, DE 28 DE ABRIL DE 2000. **Dispõe sobre a prevenção, o controle e a fiscalização da poluição causada por lançamento de óleo e outras substâncias nocivas ou perigosas em águas sob jurisdição nacional e dá outras providências**. Publicada no Diário Oficial da União, Brasília, 28 de abril de 2000; 179º da Independência e 112º da República.

BRASIL. RESOLUÇÃO Nº 804, DE 20 DE DEZEMBRO DE 2019. **Dispõe sobre os critérios para obtenção do registro de graxas e óleos lubrificantes e as responsabilidades e obrigações dos detentores de registro, produtores e importadores.** Publicado no Diário Oficial da União, 23 de dezembro de 2019. Edição: 247. Seção: 1. Página: 146.

BUCKINGHAM-HOWES, S. *et al.* Prolonged Financial Distress After the Deepwater Horizon Oil Spill Predicts Behavioral Health. **The Journal of Behavioral Health Services & Research**, v. 46, n. 2, p. 294-305, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11414-018-9602-2>. Acesso em: 31 dez 2021.

BURGOS-NÚÑEZ, S. *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in the Cispata Bay, Colombia: A marine tropical ecosystem. **Science of Total Environment**, v. 120, n. 1-2, p. 379-386, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.05.016>. Acesso em: 31 dez 2021.

BUTLER, H.J. *et al.* Using Raman spectroscopy to characterize biological materials. **Nature Protocols**, vol. 11, nº 4, p. 664-687, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1038/nprot.2016.036>. Acesso em: 31 dez 2021.

CARVALHO, R. Viscosidade do óleo. **Total energies**. 15 de maio de 2018. Disponível em: <https://totalenergies.com.br/viscosidade-do-oleo>. Acesso em: 31 dez 2021.

CASTROL. **Guia de proteção Castro Magnatec**. 2021. Disponível em: [https://www.castrol.com/content/dam/castrol/country-sites/pt\\_br/brazil/home/guia-de-prote%C3%A7%C3%A3o-castrol-magnetec.pdf](https://www.castrol.com/content/dam/castrol/country-sites/pt_br/brazil/home/guia-de-prote%C3%A7%C3%A3o-castrol-magnetec.pdf). Acesso em: 31 dez 2021.

CETESB (São Paulo). **Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2014**. São Paulo: CETESB, VERSÃO 2015. (Série Relatórios / CETESB, ISSN 0103-4103). Disponível em: [https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2013/11/Cetesb\\_QualidadeAguasSuperficiais2014\\_Partell\\_vers%C3%A3o2015\\_Web.pdf](https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2013/11/Cetesb_QualidadeAguasSuperficiais2014_Partell_vers%C3%A3o2015_Web.pdf) Acesso em: 31 dez 2021.

CETESB (São Paulo). **Apêndice E: Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade das Águas e dos Sedimentos e Metodologias Analíticas e de Amostragem**. 2017. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2017/11/Ap%C3%AAndice-E-Significado-Ambiental-e-Sanit%C3%A1rio-das-Vari%C3%A1veis-de-Qualidade-2016.pdf> Acesso em: 31 dez 2021.

CETESB (São Paulo). **Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo 2018**. São Paulo: CETESB, 2018. (Série Relatórios / CETESB, ISSN 0103-4103). Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2019/10/Relat%C3%B3rio-de-Qualidade-das-%C3%81guas-Interiores-no-Estado-de-SP-2018.pdf> Acesso em: 31 dez 2021.

CHIANG, Y. *et al.* Raman snectroscopy for grading of live osteosarcoma cells. Stem Cell Research & Therapy. **Revista BioMed Central - Stem Cell Research & Therapy**, v.6, n.81, p.1-8, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1186/s13287-015-0074-5>. Acesso em 17 nov 2021.

CHERRY, K.E. *et al.* After the BP Deepwater Horizon Oil Spill: Financial and Health Concerns Among Coastal Residents and Commercial Fishers. **Current Psychology**, v. 34, n. 3, p. 576-586, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s12144-015-9372-4>. Acesso em: 31 dez 2021.

CIENFUEGOS, F. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2000.

**CONAMA - Conselho Nacional do Meio-Ambiente**. RESOLUÇÃO CONAMA nº 18, de 6 de maio de 1986. Dispõe sobre a criação do Programa de Controle de Poluição do Ar por veículos Automotores – PROCONVE. Publicada no Diário Oficial da União, de 17 de junho de 1986, Seção 1, páginas 8792-8795.

**CONAMA - Conselho Nacional do Meio-Ambiente**. RESOLUÇÃO nº 1, de 23 de janeiro de 1986. Dispõe sobre critérios básicos e diretrizes gerais para a avaliação de impacto ambiental. Publicada no Diário Oficial da União, de 17 de fevereiro de 1986, Seção 1, páginas 2548-2549.

**CONAMA - Conselho Nacional do Meio-Ambiente**. Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Publicação Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, n.87, p.44, 2005.

**CONAMA - Conselho Nacional do Meio-Ambiente**. Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Publicação Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, n.92, p.89, 2011.

CÓRDULA, E.B.L; NASCIMENTO, G.C.C; LUCENA, R.P.F. Comunidade, meio ambiente e etnociência: saberes locais na conservação dos recursos naturais. **Revista brasileira de educação ambiental**, São Paulo, v. 13, Nº 2, p.85-103, 2018. Disponível em: <https://periodicos.unifesp.br/index.php/revbea/article/view/2551/1586>. Acesso em: 31 dez 2021.

COSTA, C.J.S. *et al.* Educação Ambiental como Instrumento da Gestão do Distrito dos Mecânicos em Campina Grande, Estado da Paraíba, Brasil. **Gaia Scientia**, João Pessoa-PB, UFPB, ISSN 1981-1268, v. 9, n. 1, p.7-16, 2015. Disponível em: <https://periodicos.ufpb.br/ojs/index.php/gaia/article/view/19006/13189>. Acesso em: 31 dez 2021.

D'ANDREA, M.A; REDDY, G.K. Health risks associated with crude oil spill exposure. **The American Journal of Medicine**, v. 127, n. 9, p. 886-891, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.amjmed.2014.04.035>. Acesso em: 31 dez 2021.

D'ELIA, R; ARRUDA, R.O; BULBOVAS, P. A educação ambiental e sua relevância na preservação dos recursos hídricos. **Revista educação da Universidade de Guarulhos – UNG**, Guarulhos, São Paulo. V.15. n.3, p.106-114, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.33947/1980-6469-V15N3-4416>. Acesso em: 31 dez 2021.

DATTA, A. Raman Effect: A Giant Leap for Science in Índia. **Science Índia**, p. 17-19, February, 2021. Disponível em: [http://dspace.rii.res.in/bitstream/2289/7747/1/2021\\_ScienceIndia\\_Feb%202021\\_19\\_6\\_p17.pdf](http://dspace.rii.res.in/bitstream/2289/7747/1/2021_ScienceIndia_Feb%202021_19_6_p17.pdf). Acesso em: 31 dez 2021.

DIAS, D. L. **Óleo diesel**. Brasil Escola. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/oleo-diesel.htm>. Acesso em 11 jul 2021.

DIB, S.R. **Desenvolvimento de métodos analíticos limpos para identificação e classificação de milho transgênico e não transgênico**. Instituto de Química de Araraquara-SP. Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química, 2021. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/handle/11449/204073>. Acesso em: 31 dez 2021.

DE TEMMERMAN, L. *et al.* Biomonitoring of air pollutants with plants – considerations for the future. **EuroBionet – Urban Air Pollution, Bioindication and Environmental Awareness**, p. 337-373, 2004. Disponível em: or profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/40798218>. Acesso em: 31 dez 2021.

DORIGATI, T.M; LUZ, C.K. Três cenários para a relação entre trabalho e gênero frente à Quarta Revolução Industrial. **Revista da Faculdade de Direito da Universidade de Uberlândia**, Uberlândia, MG. v. 47, n. 2, p. 168-197, jul./dez. 2019. ISSN 2178-0498. DOI: <http://dx.doi.org/10.14393/RFADIR-v47n2a2019-49063>. Acesso em: 31 dez 2021.

DONEV, J. *et al.* Energy Education - Oil and gas reservoir. **Energy education from the University of Calgary**, 2019. Disponível em: [https://energyeducation.ca/encyclopedia/Oil\\_and\\_gas\\_reservoir#cite\\_note-2](https://energyeducation.ca/encyclopedia/Oil_and_gas_reservoir#cite_note-2). Acesso em: 31 dez 2021.

DUAN, J. *et al.* D. Study of residual oil in Bay Jimmy sediment 5 years after the Deepwater Horizon oil spill: Persistence of sediment retained oil hydrocarbons and effect of dispersants on desorption. **Science of Total Environment**, v. 618, p. 1244-1253, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.234>. Acesso em: 31 dez 2021.

EUZEBIO, C.S; MARQUES, R; RANGEL, G. Derramamento de petróleo e seus impactos no ambiente e na saúde humana. **Brazilian Journal of Environmental Sciences (Online)**, n.52, P.79-98, junho 2019. ISSN 2176-9478. DOI: <https://doi.org/10.5327/Z2176-947820190472>. Acesso em: 31 dez 2021.

FANDEI, C. A; BRESHEARS, D.D; MCMAHON, E.E. Implicit assumptions of conceptual diagrams in environmental science and best practices for their illustration. **Ecosphere Journals**, v.9, n.1, p.1-15, article 02072, 2018. 10.1002/ecs2.2072. Disponível em: <https://esajournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/ecs2.2072>. Acesso em: 31 dez 2021.

FOGAÇA, J.R.V. **Por que a água e o óleo não se misturam?** Prepara Enem 2021. Disponível em: <https://www.preparaenem.com/quimica/por-que-agua-oleo-nao-se-misturam.htm>. Acesso em: 31 dez 2021.

FRAGA, M. Tempo Fóssil: petróleo, arte e corpo na cosmopolítica do Antropoceno. **Revista Brasileira de Estudos da Presença**, Porto Alegre, RS. v. 8, n. 1, p. 31-62, jan./mar. 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/2237-266072285>. Acesso em: 31 dez 2021.

GUTIÉRREZ, J.M. *et al.* Genotoxicity Biomonitoring Along a Coastal Zone Under Influence of Offshore Petroleum Exploration (Southeastern Brazil). **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 100, n. 3, p. 338-343, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00128-018-2276-x>. Acesso em: 31 dez 2021.

FONSECA, M.R.M. **Química 3 Ensino médio**. Livro do professor. 1ª ed. São Paulo: Editora Ática, 2013. 428 p.

HAN, Y; NAMBI, I.M; PRABHAKAR CLEMENT, T. Environmental impacts of the Chennai oil spill accident – A case study. **Science of the Total Environment**, v. 626, p. 795-806, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.128>. Acesso em: 31 dez 2021.

HARVILLE, E.W. *et al.* Self-Reported Oil Spill Exposure and Pregnancy Complications: The GROWH Study. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 14, n. 7, p. 692-702, 2017. DOI: <https://dx.doi.org/10.3390%2Fijerph14070692>. Acesso em: 31 dez 2021.

HARVILLE, E.W. *et al.* The Gulf oil spill, miscarriage, and infertility: the GROWH study. **International Archives of Occupational and Environmental Health**, v. 91, n. 1, p. 47-56, 2018. DOI: <https://dx.doi.org/10.1007%2Fs00420-017-1257-4>. Acesso em: 31 dez 2021.

HEWITT, Paul G. **Física Conceitual**. Tradução: Trieste Freire Ricci e Maria Helena Gravina. 9ª Edição. Porto Alegre: Bookman, 2002.

HOBSBAWM, Eric. J. **Da revolução industrial inglesa ao imperialismo**. 3. ed. Rio de Janeiro: Forense-Universitária, 1983.

HUETTEL, M. *et al.* Degradation of Deepwater Horizon oil buried in a Florida beach influenced by tidal pumping. **Marine Pollution Bulletin**, v. 126, p. 488-500, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.10.061>. Acesso em: 31 dez 2021.

IFELEBUEGU, A.O. *et al.* Environmental effects of crude oil spill on the physicochemical and hydrobiological characteristics of the Nun River, Niger Delta. **Environmental Monitoring and Assessment**. v. 189, n. 4, p. 173, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10661-017-5882-x>. Acesso em: 31 dez 2021.

JUNG, S.C. *et al.* Respiratory Effects of the Hebei Spirit Oil Spill on Children in Taean, Korea. **Allergy, Asthma & Immunology Research**, v. 5, n. 6, p. 365-370, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.4168/aair.2013.5.6.365>. Acesso em: 31 dez 2021.

KANG, T. *et al.* Effect of the Hebei Spirit oil spill on intertidal meiofaunal communities in Tean, Korea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 113, n. 1-2, p. 444-453, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.10.047>. Acesso em: 31 dez 2021.

KICH, M.; BÖCKEL, J. Análise de óleos e graxas em efluentes por espectrofotometria. **Estação Científica (UNIFAP)**. ISSN 2179-1902 Macapá, v. 7, n. 3, p. 61-69, set./dez. 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.18468/estcien.2017v7n3.p61-69> Acesso em: 31 dez 2021.

KIM, Y.M. *et al.* Burden of disease attributable to the Hebei Spirit oil spill in Taean, Korea. **BMJ Open**, v. 3, n. 9, p. 1-8, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1136/bmjopen-2013-003334>. Acesso em: 31 dez 2021.

KWOK, R.K. *et al.* Mental health indicators associated with oil spill response and clean-up: cross-sectional analysis of the GULF STUDY cohort. **The Lancet Public Health**, v. 2, n. 12, p. e560-567, 2017. DOI: [https://doi.org/10.1016/S2468-2667\(17\)30194-9](https://doi.org/10.1016/S2468-2667(17)30194-9). Acesso em: 31 dez 2021.

LACERDA, L.D. *et al.* Estimating the importance of natural and anthropogenic sources on N and P emission to estuaries along the Ceará State Coast NE Brazil. **Environ Monit Assess**, p.141, 149–164, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9884-y>. Acesso em: 31 dez 2021.

LEE, H. *et al.* Importance of functional diversity in assessing the recovery of the microbial community after the Hebei Spirit oil spill in Korea. **Environment International**, v. 128, p. 89-94, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.039>. Acesso em: 31 dez 2021.

LIN-VIEN, D. *et al.* The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. **Physical Sciences and Engineering-Chemistry – Elsevier Academic Press**: San Diego, CA, 1991. eBook ISBN: 9780080571164. Disponível em: <https://www.elsevier.com/books/the-handbook-of-infrared-and-raman-characteristic-frequencies-of-organic-molecules/lin-vien/978-0-08-057116-4> Acesso em: 31 dez 2021.

MACIEL-SOUZA, M.C. *et al.* Chemical and microbiological characterization of mangrove sediments after a large oil-spill in Guanabara Bay - RJ - Brazil. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 37, n. 3, p. 262-266, 2006. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-83822006000300013>. Acesso em: 31 dez 2021.

MARÇAL, L.D. **Estudo da copolimerização de aditivos melhoradores do índice de viscosidade de óleos lubrificantes automotivos**. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – UFSJ, como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Engenharia Química. 127 p. Ouro Branco – MG, Julho de 2018. Disponível em: <https://www.ufsj.edu.br/portal2-repositorio/File/ppgeq/Dissertacao%20Laura%20Duarte%20Marcal.pdf>. Acesso em: 31 dez 2021.

MARINHA DO BRASIL. **Informações sobre o Óleo**. Ministério da Defesa Marinha do Brasil. 2021. Disponível em: <https://www.marinha.mil.br/combate-ao-oleo/informacoes-sobre-o-oleo>. Acesso em: 31 dez 2021.

MARSHAK, S. **Earth: Portrait of a Planet**. 3.ed. New York, NY, U.S.A: ISBN-13: 978-0393930368 880. 2207, 880 p.

MARTINS, C.R.; LOPES, W.A.; ANDRADE, J.B. Solubilidade das substâncias orgânicas. **Revista Nova Química**. Vol. 36, n.8, 1248-1255, 2013. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/9q5g6jWWTM987mDqVFjnSDp/?format=pdf&lang=pt> Acesso em: 31 dez 2021.

MARTINS, S. S. S.; *et al.* Produção de petróleo e impactos ambientais: algumas considerações. **HOLOS**, vol. 6, p. 54-76, 2015. ISBN 1807-1600. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, Natal, Brasil. DOI: <http://dx.doi.org/10.15628/holos.2015.2201>. Acesso em 31 dez 2021.

MATOS, M.A. **Manual operacional para a regressão linear**. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.1995. Disponível em: <https://paginas.fe.up.pt/~mam/regressao.pdf>. Acesso em: 31 dez 2021.

MAYO, D. W.; MILLER, F. A.; HANNAH, R. W. Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra. **Journal of Raman Spectroscopy**. John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1002/jrs.1381>. Acesso: 31 dez 2021.

MELO, *et al.* Gases poluentes derivados de veículos automotores no parque sólon de Lucena. **Revista Campo do Saber** – ISSN 2447- 5017 p.82-105. Volume 4 - Número 4 - ago/set de 2018. Disponível em: <https://periodicos.iesp.edu.br/index.php/campodosaber/article/download/146/121> Acesso em: 31 dez 2021.

MERHI, Z.O. Gulf Coast oil disaster: Impact on human reproduction. **Fertility and Sterility**, v. 94, n. 5, p. 1575-1577, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fertnstert.2010.08.036>. Acesso em: 31 dez 2021.

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. **The Analyst**, v. 125, p. 2356-2363, 2000. DOI: 10.1039/b006286n. Acesso em: 31 dez 2021.

MISHRA, A.K; GOVINDARAJAN, S.K. Weathering of Oil Spill: Modeling and Analysis. International conference on water resources, coastal and ocean engineering (icwrcoe 2015). **Science of the Total Environment**, Surathkal, Índia. p. 435 – 442, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aqpro.2015.02.058>. Acesso em: 31 dez 2021.

MOHAN, J. **Organic Spectroscopy: Principles and Applications**. Alpha Science International: Harrow, LO, 2004.

MORENO, R. *et al.* Seabird feathers as monitors of the levels and persistence of heavy metal pollution after the Prestige oil spill. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 10, p. 2454-2460, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.06.033>. Acesso em: 31 dez 2021.

MOREIRA, T; SANTOS, R.S.S. (org.). Educação para o desenvolvimento sustentável na escola: ODS 14, vida na água. Brasília, p.1-62, 2020. **UNESCO Office in Brasília**. 64p. ISBN: 978-85-7652-252-2 Disponível em: <https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000375084>. Acesso em: 31 dez 2021.

NAFIE, L.A. Recent advances in linear and nonlinear Raman spectroscopy. Part XIV. Department of Chemistry. **Journal of Raman Spectroscopy**, Syracuse University, Syracuse, New York, USA. p. 1-23, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/jrs.6025>. Acesso em: 31 dez 2021.

NASA. **Water cycle**. 2017. Disponível em: <http://science.nasa.gov/earthscience/oceanography/ocean-earth-system/ocean-water-cycle/>. Acesso em: 31 dez 2021.

NASCIMENTO, G.C.C. O Conhecimento Local e suas Contribuições para a Conservação. **Revista Educação Ambiental em Ação**, Novo Hamburgo-RS, v. XV, n. 59, 2017. Disponível em: <http://revistaea.org/artigo.php?idartigo=2659>. Acesso em: 31 dez 2021.

NELSON, D.L. *et al.* **Lehninger principles of biochemistry**. 8ª edition. New York Macmillan international, higher education, 2021.

NRIAGU, J. *et al.* Health Risks Associated with Oil Pollution in the Niger Delta, Nigéria. International **Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 13, n. 3, p. 346, 2016. DOI: <https://dx.doi.org/10.3390%2Fijerph13030346> Acesso em: 31 dez 2021.

OLIVEIRA, L. H. **Tratamento de água produzida contaminada com óleo diesel utilizando adsorventes Funcionalizados**. Tese submetida ao Programa de Pós graduação em Engenharia Química e Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química. 225 p. Florianópolis. 2015. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/159438/337599.pdf?sequence=1&isAllowed=y> Acesso em: 31 dez 2021.

ORTA-MARTÍNEZ, M. *et al.* First evidences of Amazonian wildlife feeding on petroleum-contaminated soils: A new exposure route to petrogenic compounds? **Environmental Research**, v. 160, p. 514-517, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.10.009>. Acesso em: 31 dez 2021.

PASSONI, Douglas de Jesus. **Análise de óleos lubrificantes utilizando dados do espectro Raman**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Santa Cecília, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Santos, SP, 2017. Disponível em: [https://unisanta.br/arquivos/mestrado/mecanica/dissertacoes/Dissertacao\\_Douglas.pdf](https://unisanta.br/arquivos/mestrado/mecanica/dissertacoes/Dissertacao_Douglas.pdf). Acesso em: 31 dez 2021.

PENA, P.G.L. *et al.* Derramamento de óleo bruto na costa brasileira em 2019: emergência em saúde pública em questão. **Cadernos de Saúde Pública - Revista Scielo Brasil**, 36(2): p.1-6, 2020, e00231019. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/0102-311X00231019>. Acesso em: 31 dez 2021.

PERES, L.C. *et al.* The deepwater horizon oil spill and physical health among adult women in southern Louisiana: The Women and Their Children's Health (WaTCH) study. **Environmental Health Perspectives**, v. 124, n. 8, p. 1208-1213, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1289/ehp.1510348>. Acesso em: 31 dez 2021.

PEREZ CALDERON, L. J. *et al.* Pressure and temperature effects on deep-sea hydrocarbon-degrading microbial communities in subarctic sediments. **Microbiology Open**, v. 16, p. 768-779, 2018. DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/mbo3.768>. Acesso em: 31 dez 2021.

PEREZ-UMPHREY, A.A. *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbon exposure in seaside sparrows (*Ammodramus maritimus*) following the 2010 Deepwater Horizon oil spill. **Science of the Total Environment**. v. 630, p. 1086-1094, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.281>. Acesso em: 31 dez 2021.

PETROBRAS. **Óleos básicos lubrificantes. Informações Técnicas**. Dezembro, 2019. Disponível em: <http://sites.petrobras.com.br/minisite/assistenciatecnica/public/downloads/Manual-de-Oleos-Basicos-Lubrificantes.pdf>. Acesso em: 31 dez 2021.

PETRONAS. **Princípios básicos de Lubrificantes e lubrificação**. Petronas Lubrificantes. 2021. 39 p. Disponível em: <https://www.bibliotecaagptea.org.br/agricultura/mecanizacao/livros/PRINCIPIOS%20BASICOS%20DE%20LUBRIFICANTES%20E%20LUBRIFICACAO.pdf>. Acesso em: 31 dez 2021.

POGGIO, C.A. *et al.* Estudo Analítico Aplicado ao Procedimento de Isolamento do Querogênio em Amostras de Rochas com Potencial Gerador de Hidrocarbonetos. **Anuário do Instituto de Geociências – UFRJ**, v. 42, n.1, p. 346-354, 2019. DOI: [http://dx.doi.org/10.11137/2019\\_1\\_346\\_354](http://dx.doi.org/10.11137/2019_1_346_354). Acesso em: 31 dez 2021.

PÖRTNER, H.O. *et al.* (org.). Biodiversity and climate change. Scientific outcome of the IPBES-IPCC co-sponsored workshop on biodiversity and climate change. **Intergovernmental Science-Policy Platform on Biodiversity and Ecosystem Services**. Bonn, Germany. V. 1. p.1-256. DOI: <http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.4659158>. Acesso em: 31 dez 2021.

POTT, C.M; ESTRELA, C.C. Histórico ambiental: desastres ambientais e o despertar de um novo pensamento. **Portal de Revistas da Universidade de São Paulo - Estudos Avançados**, São Paulo, v.31, n. 89, p. 271-283, 2017. DOI: 10.1590/s0103-40142017.31890021. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/s0103-40142017.31890021>. Acesso em: 31 dez 2021.

QUEIRÓS, Y.G.C. *et al.* Determinação e correlação do teor total de óleos e graxas por meio de diferentes técnicas espectroscópicas e gravimétrica. **3º Congresso Brasileiro da Associação Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 2005.** Disponível em: [http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0564\\_05.pdf](http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/3/trabalhos/IBP0564_05.pdf) Acesso em: 31 dez 2021.

REINERT, F.; PINHO, C.F.; FERREIRA, M.A. Diagnosing the level of stress on a mangrove species (*Laguncularia racemosa*) contaminated with oil: A necessary step for monitoring mangrove ecosystems. **Marine Pollution Bulletin**, v. 113, n. 1-2, p. 94-99, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.08.070>. Acesso em: 31 dez 2021.

ROVERI, Vinicius. **Avaliação físico-química, microbiológica e ecotoxicológica das águas dos canais de drenagem urbana da praia da enseada, Guarujá/SP.** Dissertação apresentada à Universidade Santa Cecília como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre no Programa de Pós-Graduação em Ecossistemas Costeiros e Marinheiros. 90 p. Santos/SP. 2013. Disponível em: [https://unisanta.br/arquivos/mestrado/ecologia/dissertacoes/Dissertacao\\_Vinicius\\_Roveri.pdf](https://unisanta.br/arquivos/mestrado/ecologia/dissertacoes/Dissertacao_Vinicius_Roveri.pdf). Acesso em: 31 dez 2021.

ROSELL-MELÉ, A. *et al.* Oil pollution in soils and sediments from the Northern Peruvian Amazon. **Science of the Total Environment**, v. 610-611, p. 1010-1019, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.208>. Acesso em: 31 dez 2021.

ROTKIN-ELLMAN, M.; WONG, K.K.; SOLOMON, G.M. Seafood contamination after the BP Gulf oil spill and risks to vulnerable populations: a critique of the FDA Risk Assessment. **Environmental Health Perspectives**, v. 120, n. 2, p. 157-161, 2012. DOI: <https://dx.doi.org/10.1289%2Fehp.1103695>. Acesso em: 31 dez 2021.

RUNG, A.L. *et al.* Depression, Mental Distress, and Domestic Conflict among Louisiana Women Exposed to the Deepwater Horizon Oil Spill in the WaTCH Study. **Environmental Health Perspectives**, v. 124, n. 9, p. 1429-1435, 2016. DOI: <https://dx.doi.org/10.1289%2FEHP167>. Acesso em: 31 dez 2021.

SABIN, G.P. *et al.* Desenvolvimento de um algoritmo para identificação e correção de spikes em espectroscopia Raman de imagem. **Revista Química Nova**, Campinas, SP, Brasil. vol. 35, n. 3, p. 612-615, 2012. Disponível em: [http://static.sites.s bq.org.br/quimicanova.s bq.org.br/pdf/Vol35No3\\_612\\_29-NT11401.pdf](http://static.sites.s bq.org.br/quimicanova.s bq.org.br/pdf/Vol35No3_612_29-NT11401.pdf) Acesso em: 31 dez 2021.

SALETNIK, A; SALETNIK, B; PUCHALSKI, C. Overview of Popular Techniques of Raman Spectroscopy and Their Potential in the Study of Plant Tissues. **International Journal in Chemistry – Molecules**, n. 26, 1537, p.1-16, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules26061537>. Acesso em: 31 dez 2021.

SAMPAIO, M.M. *et al.* Uma Atividade Experimental para o Entendimento de Viscosidade. **Revista Química nova escola**. São Paulo/SP, BR. Vol. 37, N° 3, p. 232-235, Agosto 2015. Disponível em: [http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc37\\_3/11-EEQ-23-13.pdf](http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc37_3/11-EEQ-23-13.pdf). Acesso em: 31 dez 2021.

SANTIAGO, I.U. *et al.* Hydrocarbons and trace metals in mussels in the Macaé coast: Preliminary assessment for a coastal zone under influence of offshore oil field exploration in southeastern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 103, n. 1-2, p. 349-353, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.12.034>. Acesso em: 31 dez 2021.

SANTOS, H.F.H.R.S. **Impactos ao meio aquático do sistema de travessia de balsas entre santos e Guarujá**. Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Santa Cecília como exigência parcial para obtenção do grau de Mestre em Ecologia. 69 p. Santos-SP, 2013. Disponível em: [https://unisanta.br/arquivos/mestrado/ecologia/dissertacoes/DISSERTACAO\\_HELIO\\_HALLITE.pdf](https://unisanta.br/arquivos/mestrado/ecologia/dissertacoes/DISSERTACAO_HELIO_HALLITE.pdf). Acesso em: 31 dez 2021.

SANTOS, A.R. *et al.* Aplicação da espectroscopia Raman na caracterização de minerais pertencentes a uma geocoleção. **Revista Química Nova**, vol. 42, n. 5, p. 489-496, 2019. DOI: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170358>. Acesso em: 31 dez 2021.

SANTOS, W.L.P; SOUZA, G. (coords.) **Química cidadã: volume 3**. Ensino médio: 3ª série. 2ª ed. São Paulo: Editora AJS, 2013. (Coleção química cidadã).

SILVA, C.A. *et al.* Evaluation of waterborne exposure to oil spill 5 years after an accident in Southern Brazil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 72, n. 2, p. 400-409, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2008.03.009>. Acesso em: 31 dez 2021.

SILVEIRA, E.L.C. *et al.* Determinação de contaminantes em óleos lubrificantes usados e em esgotos contaminados por esses lubrificantes. **Química Nova**, Teresina - PI, Vol. 29, No. 6, 1193-1197, 2006. Disponível em: [http://quimicanova.s bq.org.br/detalhe\\_artigo.asp?id=2487](http://quimicanova.s bq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=2487). Acesso em: 31 dez 2021.

SLABAUGH, W.H.; PARSONS, T.D. **Química geral**. Rio de Janeiro: LTC, 1980.

SOCRATES, G. **Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts**. John Wiley & Sons: Chichester, WS, 2004

SOUZA, J.S; CARDOZA, J.A.S. Sensores de imagem digitais CCD e CMOS. Sistema Eletrônico de Administração de Conferências. In: VII CONNEPI - Congresso Norte Nordeste de Pesquisa e Inovação da Rede Norte e Nordeste de Educação Tecnológica, 2012, Palmas, Tocantins. **Ciência, tecnologia e inovação: ações sustentáveis para o desenvolvimento regional**. ISBN 978-85-62830-10-5. Disponível em: <https://propi.ifto.edu.br/ocs/index.php/connepi/vii/paper/view/1667>. Acesso em 31 dez 2021.

STENSTROM, M.K.; FAM, S.; SILVERMAN, E.G.S. Analytical methods for quantitative and qualitative determination of hydrocarbons and oil and grease in water and wastewater. **Environmental Technology Letters** 1986, 7 (1-12), 625-636. DOI: <https://doi.org/10.1080/09593338609384453>. Acesso em 31 dez 2021.

STRELITZ, J. *et al.* Deepwater Horizon oil spill exposures and nonfatal myocardial infarction in the GuLF STUDY. **Environmental Health: a Global Access Science Source**, v. 17, n. 1, p. 69, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1186/s12940-018-0408-8>. Acesso em: 31 dez 2021.

TEIXEIRA, Mariane Mendes. **Laser**. Brasil Escola. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/fisica/laser.htm>. Acesso em 31 dez 2021.

THEBERGE, V. Oil Weathering Processes: Understanding Oil Weathering Processes in Open Ocean Spills. **Independent Petroleum Laboratory**. 18 november 2019. Disponível em: <https://www.ipl.co.nz/oil-weathering-processes>. Acesso em: 31 dez 2021.

TRIVELIN, M.L.O.A.A. Avaliação do efeito clínico da terapia de fotobiomodulação com uso do laser de baixa intensidade em rosácea eritêmato-telangiectásica: Estudo piloto. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, Paraná. v. 6, n. 7, p. 50152-50175 jul. 2020. ISSN 2525-8761. DOI: <https://doi.org/10.34117/bjdv6n7-607>. Acesso em: 31 dez 2021.

TSUKADA, S; FUJII, Y. Multivariate curve resolution for angle-resolved polarized Raman spectroscopy of ferroelectric crystals. **Japanese Journal of Applied Physics**, Matsue, Shimane, Japan. vol. 59, n. 5, p. 1-5, 2020. DOI: <https://doi.org/10.35848/1347-4065/ab78e8>. Acesso em: 31 dez 2021.

TU, Q; CHANG, C. Diagnostic applications of Raman spectroscopy. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 8(5), 545–558. 2012. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nano.2011.09.013>. Acesso em: 31 dez 2021.

UNESCO. Organização das Nações Unidas. **Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA)**. 2021. Disponível em: <https://www.unep.org/pt-br/sobre-onu-meio-ambiente>. Acesso em: 31 dez 2021.

UNO, S. *et al.* Oil spill off the coast of Guimaras Island, Philippines: Distributions and changes of polycyclic aromatic hydrocarbons in shellfish. **Marine Pollution Bulletin**, v. 124, n. 2, p. 962-973, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.03.062>. Acesso em: 31 dez 2021.

VOET, D. *et al.* **Fundamentos de bioquímica: a vida em nível molecular**. [tradução: Jaqueline Josi Samá Rodrigues *et al.*] ; Revisão técnica: Carlos Termignoni, Maria Luiza Pereira, Sandra Estrazulas Farias. – 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2014.

YANG, C.Y. *et al.* Female Lung Cancer Mortality and Sex Ratios at Birth near a Petroleum Refinery Plant. **Environmental Research Section A**, v. 83, n. 1, p. 33-40, 2000. DOI: <https://doi.org/10.1006/enrs.2000.4038>. Acesso em: 31 dez 2021.

ZEÑA, A.C. *et al.* Fontes de ruídos e relação sinal-ruído em espectrômetro Raman dispersivo utilizando câmera CCD. In: XXIV Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica – CBEB 2014. São José dos Campos, São Paulo. **A Engenharia Biomédica como Propulsora de Desenvolvimento e Inovação Tecnológica em Saúde.** Disponível em: [https://www.canal6.com.br/cbeb/2014/artigos/cbeb2014\\_submission\\_821.pdf](https://www.canal6.com.br/cbeb/2014/artigos/cbeb2014_submission_821.pdf). Acesso em: 31 dez 2021.

ZENGEL, S. *et al.* Vegetation recovery in an oil-impacted and burned *Phragmites australis* tidal freshwater marsh. **Science of the Total Environment**, v. 612, p. 231-237, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.221>. Acesso em: 31 dez 2021.