



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CERÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SÁDWA FERNANDES RIBEIRO

**ESTUDO DE LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS E SURFACTANTES BASEADOS
EM ÁCIDOS GRAXOS PARA APLICAÇÃO EM REMEDIAÇÃO DE
DERRAMAMENTO DE PETRÓLEO**

FORTALEZA

2023

SÁDWA FERNANDES RIBEIRO

ESTUDO DE LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS E SURFACTANTES BASEADOS EM
ÁCIDOS GRAXOS PARA APLICAÇÃO EM REMEDIAÇÃO DE DERRAMAMENTO
DE PETRÓLEO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos químicos e bioquímicos.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar (DEQ/UFC).

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- R372e Ribeiro, Sádwa Fernandes.
Estudo de líquidos iônicos próticos e surfactantes baseados em ácidos graxos para aplicação em remediação de derramamento de petróleo / Sádwa Fernandes Ribeiro. – 2023.
109 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2023.
Orientação: Profª. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar (DEQ/UFC)..
1. Remediação. 2. Surfactantes. 3. Líquidos iônicos. 4. Ácidos graxos. 5. Toxicidade. I. Título.
CDD 660
-

SÁDWA FERNANDES RIBEIRO

ESTUDO DE LÍQUIDOS IÔNICOS PRÓTICOS E SURFACTANTES BASEADOS EM
ÁCIDOS GRAXOS PARA APLICAÇÃO EM REMEDIAÇÃO DE DERRAMAMENTO
DE PETRÓLEO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos químicos e bioquímicos.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar (DEQ/UFC).

Aprovada em 30/10/2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof^ª. Dra. Maria Valdez Ponte Rocha
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof^ª. Dra. Aline Mara Maia Bessa
Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e meus irmãos por todo incentivo e apoio durante toda a trajetória acadêmica e por compreenderem as ausências. Aos meus amigos, que mesmo de longe sempre me encorajaram e torceram pelas minhas conquistas, em especial, ao Matheus Calixto, que esteve comigo desde a graduação, sempre disposto a ouvir e ajudar.

A todos os colegas do LTS, em especial, Laís, Layanne, Marcelo, Hiago, Sarah, Ana Beatriz e Valquíria por todas as conversas, por tornarem o ambiente acadêmico mais leve, pelo apoio e palavras de incentivo. Ao colega de projeto, Alan, sempre muito solícito e generoso, por todas as conversas e assistências. Aos colegas do GPTA, Alanderson, Hugo, Lucas, Raíssa e Moacir, por todos os auxílios, treinamentos e gentileza.

À Professora Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar, pela orientação, paciência e toda ajuda durante o mestrado. Às professoras participantes da banca Dra. Maria Valdez Rocha e Dra. Aline Mara Maia Bessa pela disponibilidade e contribuições.

Ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará e aos laboratórios que viabilizaram a execução dos experimentos, como: Laboratório de Termodinâmica e Processos de Separação, Laboratório de Equilíbrio de Fases, Laboratório de Biomateriais e Bioprodutos e os laboratórios do Grupo de Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Biotecnológicos (GPBio). Também ao Labomar/UFC e à Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa).

A todos os envolvidos no Projeto Entre Mares pelas contribuições e à CNPq. Ao órgão de fomento CAPES pela concessão da bolsa de mestrado e à Universidade Federal do Ceará por contribuir para a minha formação profissional.

RESUMO

Os derramamentos de petróleo são cada vez mais frequentes e responsáveis por prejuízos ao meio ambiente. Nesse sentido, o uso de surfactantes tem se destacado como um método de remediação eficaz. Entretanto, os dispersantes convencionalmente aplicados apresentam elevada toxicidade, podendo agravar o impacto ambiental. Neste contexto, foram estudadas as propriedades tensoativas de líquidos iônicos próticos e soluções baseadas em ácidos graxos e monoetanolamina com a finalidade de aplicá-los na remediação de derramamento de petróleo. Assim, foram sintetizados os líquidos iônicos (LIs) butirato de butirolactama (BTB), acetato de 2-hidroxietilamônio (2-HEAA), propanoato de 2-hidroxietilamônio (2-HEAP) e laurato de colina (LAU-CO) por meio de reação de neutralização. A síntese foi confirmada através de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e os LIs foram caracterizados quanto à densidade, viscosidade e Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Foram preparadas soluções surfactantes baseadas em monoetanolamina, ácido láurico e ácido oleico. Suas propriedades tensoativas foram avaliadas por meio da tensão superficial e do índice de emulsificação. Estas análises indicaram que os LIs BTB, 2-HEAA e 2-HEAP não apresentaram boas propriedades surfactantes, sendo assim desconsiderados nos demais experimentos. O LAU-CO e as soluções de monoetanolamina e ácidos graxos (MEA-AL e MEA-AO) reduziram a tensão da água deionizada em mais de 50% e apresentaram concentrações micelares críticas (CMC) de 29,9 mmol/L, 8,5 mmol/L e 1,2 mmol/L, respectivamente. Além disso, produziram emulsões estáveis com óleo de motor e querosene após 24 h. Os surfactantes que apresentaram as melhores propriedades tensoativas foram avaliados quanto a capacidade de remover hidrocarbonetos da areia em três condições, a $\frac{1}{2}$ da CMC, na CMC e 3 vezes a CMC. Nesta última, foram alcançadas remoções de $67,44\% \pm 0,02$, $57,03\% \pm 0,03$ e $61,67\% \pm 0,05$ para o LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO, respectivamente. A análise de área de deslocamento de óleo indicou que os surfactantes foram capazes de dispersar o petróleo, destacando-se o LAU-CO, que dispersou $59,5 \text{ cm}^2$ em uma área total de $63,6 \text{ cm}^2$. Os surfactantes LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO não foram tóxicos frente ao microcrustáceo *Artemia salina*, com valores de CL_{50} de $731 \text{ } \mu\text{g/mL}$, $2057 \text{ } \mu\text{g/mL}$ e $1956 \text{ } \mu\text{g/mL}$, respectivamente. Diante do exposto, os surfactantes baseados nos ácidos oleico e láurico deste estudo apresentaram boas propriedades tensoativas e mostraram-se promissores para a aplicação em remediação de derramamento de óleo.

Palavras-chave: remediação; surfactantes; líquidos iônicos; ácidos graxos; toxicidade.

ABSTRACT

Oil spills are increasingly frequent and responsible for damage to the environment. In this sense, the use of surfactants has emerged as an effective remediation method. However, conventionally applied dispersants present high toxicity, which may aggravate the environmental impact. In this context, the surfactant properties of protic ionic liquids and solutions based on fatty acids and monoethanolamine were studied in order to apply them in the remediation of oil spills. Thus, the ionic liquids (ILs) butyrolactam butyrate (BTB), 2-hydroxyethylammonium acetate (2-HEAA), 2-hydroxyethylammonium propanoate (2-HEAP) and choline laurate (LAU-CO) were synthesized using neutralization reaction. The synthesis was confirmed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and the ILs were characterized in terms of density and viscosity. Surfactant solutions based on monoethanolamine, lauric acid and oleic acid were prepared. Its surface-active properties were evaluated using surface tension and emulsification index. These analyzes indicated that the LIs BTB, 2-HEAA and 2-HEAP did not show good surfactant properties, thus being disregarded in the other experiments. LAU-CO and monoethanolamine and fatty acid solutions (MEA-AL and MEA-AO) reduced the tension of deionized water by more than 50% and showed critical micellar concentrations (CMC) of 29.9 mmol/L, 8.5 mmol/L and 1.2 mmol/L, respectively. Furthermore, they produced stable emulsions with motor oil and kerosene after 24 h. The surfactants that showed the best surfactant properties were evaluated for their ability to remove hydrocarbons from sand at $\frac{1}{2}$ the CMC, at the CMC and 3 times the CMC. At this last concentration, removals of $67.44\% \pm 0.02$, $57.03\% \pm 0.03$ and $61.67\% \pm 0.05$ were achieved for LAU-CO, MEA-AL and MEA-AO, respectively. The oil displacement area analysis indicated that the surfactants were able to disperse the oil, with LAU-CO standing out, dispersing 59.5 cm^2 in a total area of 63.6 cm^2 . The LAU-CO, MEA-AL and MEA-AO surfactants were not toxic to the microcrustacean *Artemia salina*, with CL_{50} values of $763 \text{ }\mu\text{g/mL}$, $2057 \text{ }\mu\text{g/mL}$ and $1956 \text{ }\mu\text{g/mL}$, respectively. In view of the above, the surfactants based on oleic and lauric acids in this study showed good surfactant properties and were promising for application in oil spill remediation.

Keywords: remediation; surfactants; ionic liquids; fatty acids; toxicity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais causas de derramamento de petróleo.....	19
Figura 2 - Número de vazamentos médios (7-700 toneladas) e grandes (>700 toneladas) de petroleiros entre 1970 e 2021.....	21
Figura 3 - Locais oleados (pontos cinza) ao longo da costa do Brasil oficialmente registrados de 30 de agosto de 2019 a 19 de março de 2020.	22
Figura 4 - Principais processos de intemperismo durante um derramamento.	23
Figura 5 - Comportamento do surfactante em solução em função da tensão superficial.	30
Figura 6 - Exemplos de cátions e ânions típicos utilizados na síntese de LIS.....	34
Figura 7 - Exemplos de estruturas de líquidos iônicos apróticos: cloreto de 1-butil-3 metilimidazólio ([BMIM]Cl), cloreto de metil-3-octilimidazólio ([OMIM]Cl) e cloreto de N-butilpiridínio ([BPy]Cl).	35
Figura 8 - Exemplos de estruturas de líquidos iônicos próticos	36
Figura 9 - Espectros de FTIR das substâncias sintetizadas BTB, 2-HEAA, 2-HEAP, LAU-CO, MEA-AO e MEA-AL.....	50
Figura 10 - Espectro de RMN ¹ H do líquido iônico 2-HEAA	51
Figura 11 - Espectro de RMN ¹ H da mistura física do líquido iônico 2-HEAA.....	52
Figura 12 - Espectro de RMN ¹ H do líquido iônico 2-HEAP.....	53
Figura 13 - Espectro de RMN ¹ H para mistura física do líquido iônico 2-HEAP	53
Figura 14 - Espectro de RMN ¹ H do líquido iônico BTB.....	54
Figura 15 - Espectro de RMN ¹ H da mistura física do líquido iônico BTB	55
Figura 16 - Espectro de RMN ¹ H do líquido iônico laurato de colina (LAU-CO).....	55
Figura 17 - Espectro de RMN ¹ H da mistura física do líquido iônico laurato de colina (LAU-CO).....	56
Figura 18 - Viscosidade dinâmica (mPa.s) dos líquidos iônicos LAU-CO, BTB, 2-HEAA e 2-HEAP a diferentes temperaturas.....	58
Figura 19 - Densidade (g/cm ³) dos líquidos iônicos LAU-CO, BTB, 2-HEAA e 2-HEAP a diferentes temperaturas.....	59
Figura 20 - Estabilidade das emulsões formadas entre os líquidos iônicos e as fontes de hidrocarboneto (óleo de motor e querosene).	64
Figura 21 - Tensão superficial do MEA-AO, MEA-AL e LAU-CO em água deionizada a 30 °C em diferentes concentrações.....	65

Figura 22 - Índice de emulsificação dos surfactantes baseados em ácidos graxos na concentração de 100 mmol/L.....	68
Figura 23 - Emulsões formadas entre os surfactantes baseados em ácidos graxos e as fontes de hidrocarboneto (óleo de motor e querosene) nos tempos 0 min, 30 min e 24 h. (CE: altura da camada emulsificada, AT: altura total)	69
Figura 24 – Emulsões formadas entre a água, o óleo de parafina e a mistura dos surfactantes Tween 80 e Span 20 para obtenção de escala de EHL (5,6 a 15,3) e comparação com as emulsões formadas pelo LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO.	70
Figura 25 - Óleo de motor removido da areia após ensaio cinético com os surfactantes SDS, LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO a ½ da CMC, na CMC e 3 vezes a CMC.....	72
Figura 26 - Óleo de motor removido da areia após 24 h de agitação (150 ciclos/minuto) a 30 °C aplicando-se diferentes concentrações dos surfactantes estudados.	73
Figura 27 - Áreas de deslocamento de petróleo bruto e óleo de motor obtidas usando os surfactantes SDS, LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO na concentração de 100 mmol/L.	74
Figura 28 - Deslocamento de óleo pelos surfactantes SDS, LAU-CO, MEA-AL, MEA-AO na concentração de 100 mmol/L.....	75
Figura 29 – Dispersões de petróleo bruto (24° API) em soluções aquosas de LAU-CO, MEA-AO e MEA-AL a 100 mmol/L usando o teste de dispersão de baixa energia.	76
Figura 30 - Média de náuplios mortos de <i>Artemia salina</i> em função da concentração de LAU-CO nos tempos de 24 h e 48 h	77
Figura 31 - Média de náuplios mortos de <i>Artemia salina</i> em função da concentração de MEA-AL nos tempos de 24 h e 48 h	77
Figura 32 - Náuplios mortos de <i>Artemia salina</i> em função da concentração de MEA-AO nos tempos de 24 h e 48 h	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação de petróleos segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis do Brasil	17
Tabela 2 - Maiores acidentes do mundo por volume derramado.....	20
Tabela 3 - Pureza dos líquidos iônicos 2-HEAA, 2-HEAP, BTB e LAU-CO.....	58
Tabela 4 - Dados de miscibilidade dos líquidos iônicos BTB, 2-HEAA, 2-HEAP e das soluções de MEA-AL e MEA-AO em água e em solução de NaCl 3,5% m/v a 30 °C.....	61
Tabela 5 - Tensão superficial (mN/m) dos líquidos iônicos BTB, 2-HEAA e 2-HEAP em água deionizada a 30 °C.....	63
Tabela 6 - Concentração micelar crítica (CMC) e tensão superficial mínima dos surfactantes LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO a 30 °C.....	66
Tabela 7 - Valores de CL ₅₀ para os surfactantes baseados em ácidos graxos frente a <i>Artemia salina</i> em 48 h de exposição	79

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Principais derivados do petróleo e suas aplicações	18
Quadro 2 - Classificação dos surfactantes e exemplos de estruturas aniônicas, catiônicas, não- iônicas e anfóteras.....	31
Quadro 3 - Nomes, abreviaturas e estrutura química dos líquidos iônicos produzidos.	41
Quadro 4 - Nome, abreviatura e estrutura química do líquido iônico laurato de colina.....	42
Quadro 5 - Nome, abreviatura e estrutura química das soluções surfactantes.....	42
Quadro 6 - Deslocamentos químicos de RMN ¹ H dos líquidos iônicos sintetizados e das suas misturas físicas.....	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2-HEAA	Acetato de 2-hidroxietilamônio
2-HEAP	Propanoato de 2-hidroxietilamônio
ADO	Área de Deslocamento de Óleo
API	American Petroleum Institute
BTB	Butirato de butirolactama
CL ₅₀	Concentração Letal
CMC	Concentração Micelar Crítica
EHL	Equilíbrio hidrofílico-lipofílico
FAA	Food Additives Amendment
FTIR	Fourier-Transform Infrared Spectroscopy
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IBP	Instituto Brasileiro de Petróleo
ITOPF	International Tanker Owners Pollution Federation
LAU-CO	Laurato de Colina
LI	Líquido Iônico
MEA-AL	Monoetanolamina-Ácido Láurico
MEA-AO	Monoetanolamina-Ácido Oleico
OPEP	Organização dos Países Exportadores de petróleo
PTFE	Politetrafluoretileno
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SAIL	Surface Active Ionic Liquids
SDS	Dodecil Sulfato de Sódio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 Objetivo geral.....	16
2.2 Objetivos específicos	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 Petróleo	17
3.2 Derramamentos de Petróleo.....	19
3.3 Técnicas de remediação.....	25
3.3.1. <i>Remediação física</i>	25
3.3.2 <i>Remediação biológica</i>	26
3.3.3. <i>Remediação térmica</i>	28
3.3.4 <i>Remediação química</i>	28
3.4 Surfactantes.....	30
3.5 Surfactantes baseados em ácidos graxos.....	32
3.6 Líquidos iônicos.....	33
3.6.1 <i>Líquidos iônicos apróticos</i>	35
3.6.2 <i>Líquidos iônicos próticos</i>	35
3.7 Líquidos iônicos ativos de superfície.....	36
4 MATERIAL E MÉTODOS	40
4.1 Material.....	40
4.2 Preparação dos surfactantes	40
4.2.1 <i>Síntese dos líquidos iônicos butirato de butirolactama (BTB), acetato de 2-hidroxi-etilamônio (2-HEAA) e propanoato de 2-hidroxi-etilamônio (2-HEAP)</i>	40
4.2.2 <i>Síntese do líquido iônico laurato de colina (LAU-CO)</i>	41
4.2.3 <i>Preparação das soluções surfactantes de ácido graxo e monoetanolamina</i>	42
4.3 Caracterização dos compostos sintetizados	43

4.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	43
4.3.2 RMN de ¹ H dos líquidos iônicos sintetizados.....	43
4.3.3 Densidade e viscosidade dos líquidos iônicos	44
4.3.4 Teste de miscibilidade	44
4.5 Avaliação das propriedades tensoativas dos compostos sintetizados.....	44
4.5.1 Tensão superficial e concentração micelar crítica	44
4.5.2 Índice de emulsificação	45
4.5.3 Determinação do equilíbrio hidrofílico-lipofílico (EHL).....	45
4.6 Remoção de óleo de motor da areia por meio de ensaio cinético.....	46
4.7 Área de deslocamento de óleo	47
4.8 Teste de dispersão de baixa energia	47
4.9 Toxicidade aguda frente ao microcrustáceo <i>Artemia salina</i>	47
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
5.1 Caracterização dos compostos sintetizados	49
5.1.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	49
5.1.2 RMN de ¹ H dos líquidos iônicos sintetizados.....	50
5.1.3 Densidade e viscosidade dos líquidos iônicos	58
5.1.4 Teste de miscibilidade	60
5.4 Tensão superficial dos líquidos iônicos BTB, 2-HEAA e 2-HEAP	62
5.5 Índice de emulsificação dos líquidos iônicos BTB, 2-HEAA e 2-HEAP.....	63
5.6 Tensão superficial e concentração micelar crítica (CMC) dos surfactantes baseados em ácidos graxos	65
5.7 Índice de emulsificação dos surfactantes baseados em ácidos graxos.....	67
5.8 Equilíbrio hidrofílico-lipofílico (EHL).....	70
5.9 Remoção de óleo de motor da areia por meio de ensaio cinético.....	71
5.10 Área de deslocamento de óleo	73
5.11 Teste de dispersão de baixa energia	75

5.12 Ensaio de toxicidade aguda frente ao microcrustáceo <i>Artemia salina</i>.....	76
6 CONCLUSÃO	80
REFERÊNCIAS.....	82
APÊNDICE A – CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO LAU-CO, MEA-AL E MEA-AO.....	104
APÊNDICE B – INTEGRAIS OBTIDAS A PARTIR DOS ESPECTROS DE RMN ¹H	105

1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda mundial por petróleo e, conseqüentemente, a intensificação das atividades de exploração, produção, armazenamento e transporte desta matéria-prima, tem tornado os derramamentos de óleo cada vez mais frequentes, ocasionando efeitos prejudiciais à vida marinha e ao meio ambiente (BORGES, 2015; BAHARUDDIN *et al.*, 2020).

Ao longo dos anos, diversos derramamentos de média e larga escala foram registrados ao redor do mundo, a exemplo do Torrey Canyon em 1967, com 119000 toneladas de petróleo derramadas, o Amoco Cadiz em 1978, com 227000 toneladas, Exxon Valdez em 1989, com 37000 toneladas, o Sea Empress em 1996 com 72000 toneladas e o Deepwater Horizon, no Golfo do México em 2010, que liberou 4,9 milhões de barris de petróleo bruto no mar (HENKEL *et al.*, 2014; BRAKSTAD; LEWIS; BEEGLE-KRAUSE, 2018). No Brasil, em 2019, um derramamento afetou mais de 1000 localidades ao longo da costa nordestina e de parte do Sudeste (IBAMA, 2020) e estima-se que cerca de 5000 toneladas de resíduos oleosos tenham sido removidas das praias, manguezais e recifes de corais afetados (BRUM *et al.*, 2020).

Nesse sentido, diversas técnicas de remediação podem ser aplicadas na tentativa de reduzir os impactos ocasionados por estes acidentes, dentre elas o emprego dos surfactantes químicos, que têm a capacidade de dispersar as manchas de óleo em gotículas pequenas, facilitando sua biodegradação (JIN *et al.*, 2019). Os surfactantes têm se destacado ao longo dos anos devido ao importante papel que desempenham na vida cotidiana e nos mais diversos segmentos industriais, como o farmacêutico, cosmético, alimentício e petrolífero (KHAN *et al.*, 2019).

Estas aplicações são possíveis graças à sua estrutura química anfifílica que permite a adsorção em superfícies e interfaces, além da capacidade de agregar-se em soluções formando micelas (HOLMBERG, 2002). Entretanto, grande parte dos tensoativos convencionais são derivados do petróleo, o que resulta em elevada toxicidade e baixa biodegradabilidade, limitando sua aplicação e, conseqüentemente, trazendo a necessidade de desenvolver novos surfactantes com propriedades físico-químicas aprimoradas e ecologicamente corretos (ALI *et al.*, 2019; FELIX *et al.*, 2019; MUSTAHIL *et al.*, 2019).

Sob este aspecto, tensoativos baseados em ácidos graxos têm se tornado cada vez mais importantes, graças a sua biocompatibilidade e baixo custo, já que podem ser facilmente extraídos de plantas e animais (LI *et al.*, 2021). No entanto, sua aplicação é limitada devido à baixa solubilidade em água à temperatura ambiente, principalmente aqueles ácidos com

cadeias mais longas. Este problema pode ser contornado a partir da sua associação com contra-íons orgânicos, a exemplo da colina e das alcanolaminas, que impedem a cristalização da cadeia dos ácidos graxos (FAMEAU; ZEMB, 2014). Dentre as alcanolaminas, destaca-se a monoetanolamina devido ao baixo custo, boa estabilidade térmica (PINKERT *et al.*, 2011), além de ser regulamentada como aditivo alimentar pelo FAA (*Food Additives Amendment*) (REIS, 2021).

Os líquidos iônicos também surgem como uma alternativa promissora para remediação de derramamento de petróleo por apresentarem a importante característica de automontagem, isto é, diversas combinações de cátions e ânions podem ser realizadas conferindo-lhes propriedades de interesse, como baixa volatilidade, estabilidade térmica e química, alta condutividade iônica, baixa toxicidade e anfifilicidade (RODRIGUES *et al.*, 2019; FERREIRA *et al.*, 2022; JAIN *et al.*, 2022). Sob este aspecto, diversos líquidos iônicos ativos de superfície (SAILS) foram desenvolvidos (JIN *et al.*, 2015; SINGH *et al.*, 2016; NABIPOUR *et al.*, 2017). Observa-se, entretanto, que grande parte das pesquisas utiliza como cátion o imidazólio, piridínio, pirrolidínio, alquilamônio e morfolínio, além de ânions baseados em halogêneos, como o cloro e flúor, resultando em substâncias altamente tóxicas e de baixa biodegradabilidade (TRIVEDI *et al.*, 2011; GEHLOT *et al.*, 2017).

Assim, faz-se necessário o estudo de classes de líquidos iônicos ambientalmente mais seguras, a exemplo dos próticos baseados em monoetanolamina. Diversos estudos foram desenvolvidos utilizando a monoetanolamina na síntese de líquidos iônicos, como no de Ferreira *et al.*, (2022), que utilizou o acetato de 2-hidroxi-etilamônio (2-HEAA), acetato de N-metil-2-hidroxi-etilamônio (M-2HEAA) e acetato de 2-hidroxi-dietilamônio (HDEAA) no pré-tratamento de biomassa de coco para produção de nanocelulose e no estudo de Reis (2021), que utilizou líquidos iônicos baseados em monoetanolamina na cristalização do fármaco isoniazida. Além disso, também foram aplicados no pré-tratamento de bagaço de caju para melhorar a hidrólise enzimática (REIS *et al.*, 2017). Entretanto, ainda não há pesquisas a respeito do uso de líquidos iônicos baseados em monoetanolamina como surfactantes para remediação de derramamento de petróleo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Sintetizar líquidos iônicos próticos e soluções surfactantes baseadas em monoetanolamina e ácidos graxos, caracterizá-los em relação às propriedades tensoativas e verificar seu desempenho na remediação de derramamento de petróleo.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar os líquidos iônicos butirato de butirolactama (BTB), acetato de 2-hidroxiethylamônio (2-HEAA), propanoato de 2-hidroxiethylamônio (2-HEAP) e laurato de colina (LAU-CO);
- Avaliar a síntese dos líquidos iônicos por FTIR e RMN;
- Determinar dados de densidade e viscosidade dos líquidos iônicos em diferentes temperaturas;
- Preparar as soluções surfactantes baseadas em ácido oleico, ácido láurico e monoetanolamina;
- Analisar as propriedades surfactantes de tensão superficial e índice de emulsificação dos líquidos iônicos próticos e das soluções surfactantes baseadas em monoetanolamina e ácidos graxos;
- Determinar o equilíbrio hidrofílico-lipofílico (EHL) do laurato de colina e das soluções surfactantes baseadas em monoetanolamina e ácidos graxos;
- Verificar o desempenho do laurato de colina e das soluções baseadas em monoetanolamina e ácidos graxos na remediação de derramamento de petróleo através da remoção de hidrocarbonetos da areia, determinação da área de deslocamento de óleo e teste de dispersão de baixa energia.
- Avaliar a toxicidade aguda do laurato de colina e das soluções baseadas em monoetanolamina e ácidos graxos frente ao microcrustáceo *Artemia salina*.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Petróleo

O petróleo é uma complexa mistura de componentes orgânicos, apresentando-se no estado sólido, líquido ou gasoso, dependendo das condições de temperatura e pressão a que esteja submetido (ROSA; CARVALHO; XAVIER, 2006). Dentre estes componentes, destacam-se os hidrocarbonetos saturados, que constituem o maior grupo e incluem alcanos de cadeia normal e ramificada (parafínicos) e cicloalcanos (naftênicos), e os hidrocarbonetos aromáticos, que compreendem as moléculas aromáticas puras, cicloalcano-aromáticos (naftenoaromáticos) e, usualmente, compostos cíclicos de enxofre. Além desses, também estão presentes as resinas e os asfaltenos, que são componentes policíclicos e de alto peso molecular, compreendendo átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio (TISSOT; WELTE, 1984). A predominância de um ou mais desses componentes influencia as características do petróleo e, conseqüentemente, auxilia em sua classificação. Nesse sentido, os óleos são separados em base parafínica, base naftênica, base aromática e extrapesado (THOMAS, 2004). Com o intuito de padronizar internacionalmente a classificação do petróleo, o Instituto Americano de Petróleo criou uma escala arbitrária baseada em dados de densidade do óleo cru, denominada gravidade API ou °API. De acordo com essa classificação, quanto menor o °API mais pesado é considerado o petróleo (SANTOS *et al.*, 2014). A Tabela 1 mostra a classificação de petróleos segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis do Brasil levando em consideração o °API.

Tabela 1 - Classificação de petróleos segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis do Brasil

Classificação	°API
Leve	$API \geq 31$
Médio	$22 \leq \text{°API} < 31$
Pesado	$10 \leq \text{°API} < 22$
Extrapesado	$\text{°API} \leq 10$

Fonte: Adaptado de AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (2000).

O petróleo é a principal fonte de energia do mundo, correspondendo a cerca de 31,3% da matriz energética (EPE, 2019). No entanto, a sua extensa e fundamental importância para

a sociedade vai além deste aspecto, visto que também é um insumo básico para a produção de inúmeros bens de consumo que são indispensáveis no cotidiano (SANTOS, 2019). Segundo Brasil *et al.*, (2017), esses derivados podem ser divididos em duas classes principais: os combustíveis e os não-combustíveis, conforme apresentados no Quadro 1.

Quadro 1 - Principais derivados do petróleo e suas aplicações

Derivados Combustíveis	Uso principal
Gasolina	Combustível Automotivo
Óleo diesel	Combustível Automotivo
Óleo combustível	Indústria naval, geração de eletricidade
Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)	Uso doméstico
Querosene de Aviação (QAV)	Combustível aeronáutico
Querosene iluminante	Iluminação
Derivados Não-Combustíveis	Uso principal
Parafina	Indústria alimentícia, velas
Nafta	Indústria petroquímica
Propeno, Tolueno, Eteno	Indústria de plásticos e tintas
Óleos lubrificantes	Lubrificação de máquinas e motores
Asfalto	Pavimentação de rodovias e avenidas
Coque	Indústria metalúrgica

Fonte: Adaptado de Brasil *et al.*, (2017)

Segundo dados do Instituto Brasileiro de Petróleo (IBP), a produção mundial de petróleo bruto em 2021 foi de 89,8 milhões de barris/dia, liderada pelos Estados Unidos, com 16585 barris/dia, seguidos da Arábia Saudita (10954 barris/dia) e da Rússia (10944 barris/dia). O Brasil foi o 9º maior produtor de petróleo do mundo, com 2987 barris/dia, repetindo a posição de 2020. De acordo com a Organização dos Países Exportadores de petróleo (OPEP), a demanda mundial de petróleo em 2022 cresceu 2,64 milhões de barris/dia, mostrando que o seu consumo continua intenso, principalmente nas economias mais avançadas. Nesse contexto, também se observa o crescimento das atividades de exploração, produção, armazenamento e transporte desta matéria-prima. Essa última apresenta grande

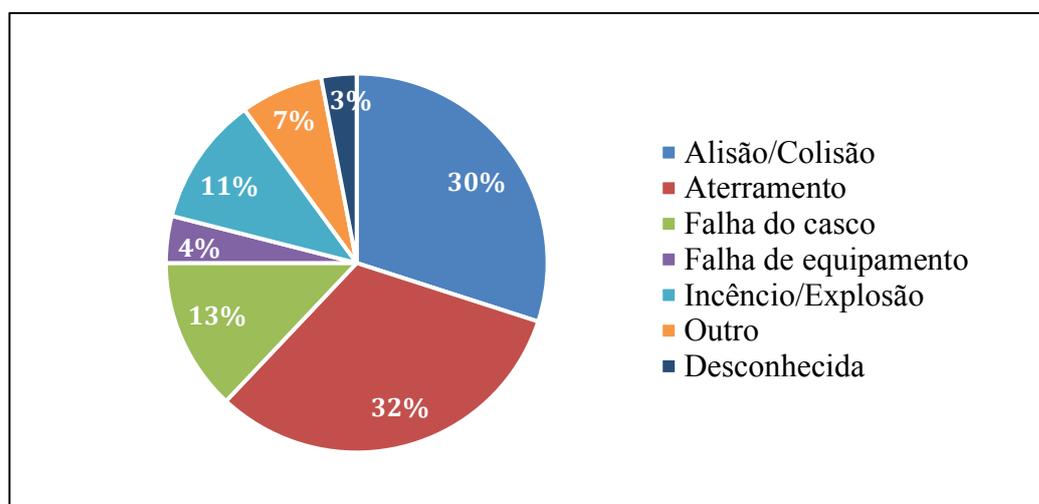
potencial poluidor, podendo provocar grandes acidentes ambientais, a exemplo dos derramamentos de petróleo no mar (BORGES, 2015; GALIERIKOVÁ; MATERNA, 2020).

3.2 Derramamentos de Petróleo

O transporte marítimo de petróleo e derivados é frequentemente realizado utilizando-se dutos submarinos instalados no leito marinho, ou através de navios tanques, também conhecidos como petroleiros. Esses últimos exercem um importante papel na cadeia produtiva e comercial da indústria petrolífera, visto que todo o óleo importado ou produzido em campos nacionais, bem como os produtos refinados, é transportado e distribuído pelos portos nacionais e internacionais pelos navios petroleiros (CHEN *et al.*, 2019; GREENE; JIA; RUBIO-DOMINGO, 2020).

Sob este aspecto, um possível acidente envolvendo o derramamento da carga transportada pode ocorrer de forma crônica, como resultado da ação rotineira de manutenção dos navios e constantes descargas nos portos e terminais, e de forma aguda como resultado de problemas nas embarcações (SILVA, 2004; PRABOWO; BAE, 2019). A Figura 1 indica as principais causas de derramamento de óleo em grande escala registrados entre 1970 e 2021 segundo a *International Tanker Owners Pollution Federation* (ITOPF, 2022).

Figura 1 - Principais causas de derramamento de petróleo.



Fonte: Adaptado de ITOPF (2022)

Segundo ITOPF (2022), milhares de toneladas de petróleo foram derramados no mar nas últimas décadas provenientes de acidentes de larga e média escala. Um quarto de todos os derramamentos registrados nos últimos 52 anos foram grandes (>700 toneladas) e cerca de

52% desses acidentes ocorreu na década de 1970. Na década de 1990, por exemplo, houve 358 derramamentos, resultando em 1134000 toneladas de óleo perdido. Na década de 2000, foram perdidas 196000 toneladas, sendo 75% deste montante derramado em apenas 10 incidentes. A Tabela 2 mostra os 20 maiores derramamentos de petroleiros que ocorreram no mundo desde 1967.

Tabela 2 - Maiores acidentes do mundo por volume derramado.

Posição	Navio	Ano	Localização	Quantidade (Ton)
1	Atlantic Empress	1979	Tobago - Índias	287000
2	ABT Summer	1991	Angola	260000
3	Castillo de Bellver	1983	Sul da África	252000
4	Amoco Cadiz	1978	França	223000
5	Haven	1991	Genova - Itália	144000
6	Odyssey	1988	Canadá	132000
7	Torrey Canyon	1967	Reino Unido	119000
8	Sea Star	1972	Golfo de Oman	115000
9	Sanchi	2018	China	113000
10	Irenes Serenade	1980	Navarino Bay - Grécia	100000
11	Urquiola	1976	La Coruña - Espanha	100000
12	Hawaiian Patriot	1977	Honolulu	95000
13	Independenta	1979	Bósforo - Turquia	95000
14	Jakob Maersk	1975	Porto - Portugal	88000
15	Braer	1993	Ilhas Shetland – Reino Unido	85000
16	Aegean Sea	1992	La Coruña - Espanha	74000
17	Sea Empress	1996	Milford Haven – Reino Unido	72000
18	Khark 5	1989	Costa Atlântica - Marrocos	70000
19	Nova	1985	Ilha Kharg – Golfo do Irã	70000
20	Katina P	1992	Maputo - Moçambique	67000

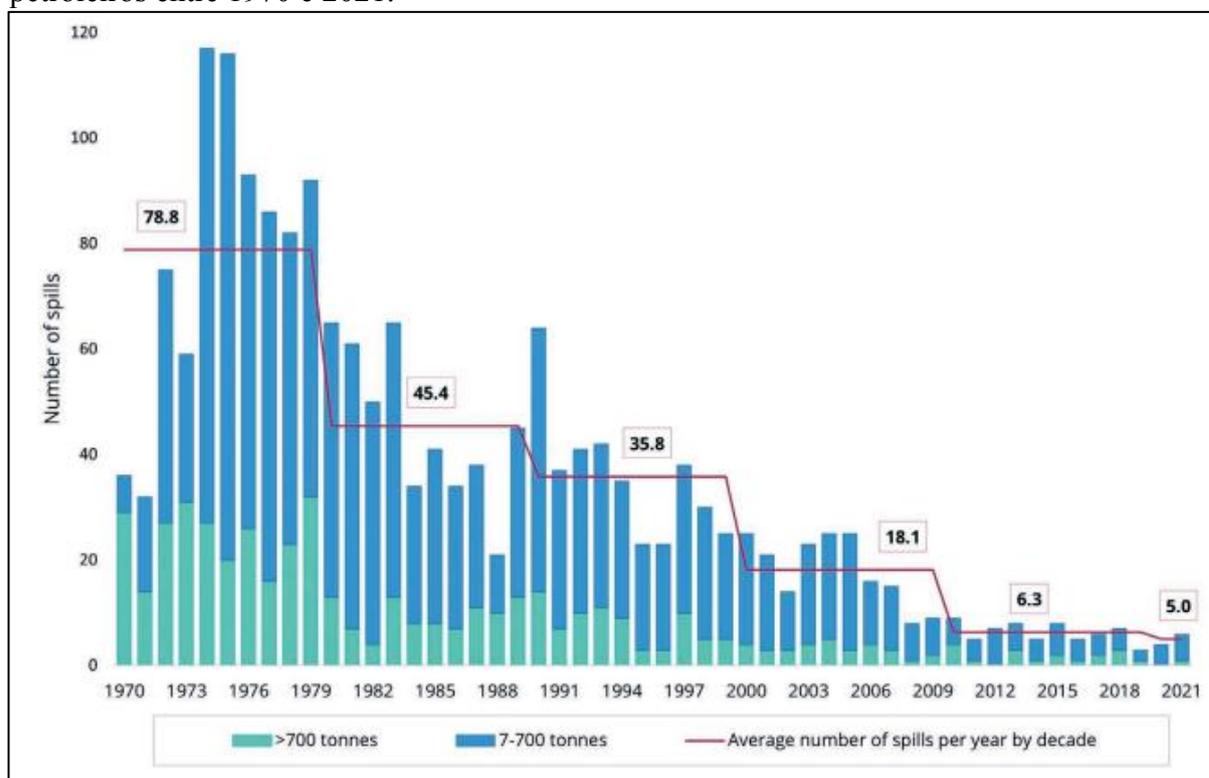
Fonte: Adaptado de ITOPF (2022)

Além desses, outro derramamento que ganhou grande destaque mundial foi o que ocorreu após a explosão da plataforma de perfuração Deepwater Horizon, no Golfo do México, em 2010, no qual estima-se que cerca de 4 milhões de barris de petróleo tenham sido

liberados a 1500 metros de profundidade, sendo considerado o maior derramamento de óleo marinho da história dos Estados Unidos (ROMERO *et al.*, 2017).

A fim de minimizar os riscos de acidentes nas atividades petrolíferas, uma série de mudanças foram implementadas ao longo dos anos na estrutura dos petroleiros, como a obrigatoriedade do casco duplo e do lastro segregado, bem como alterações nas práticas de navegação (SILVA, 2004). Isso resultou na redução da frequência de derramamentos ao longo dos anos, mesmo com o aumento geral no comércio de petróleo. Assim, observou-se que o número médio de acidentes, bem como o volume de petróleo derramado, diminuiu 90% entre os anos de 1970 e 2010 (ITOPF, 2022). A Figura 2 mostra a frequência de derramamentos de média e larga escala entre 1970 e 2021.

Figura 2 - Número de vazamentos médios (7-700 toneladas) e grandes (>700 toneladas) de petroleiros entre 1970 e 2021.



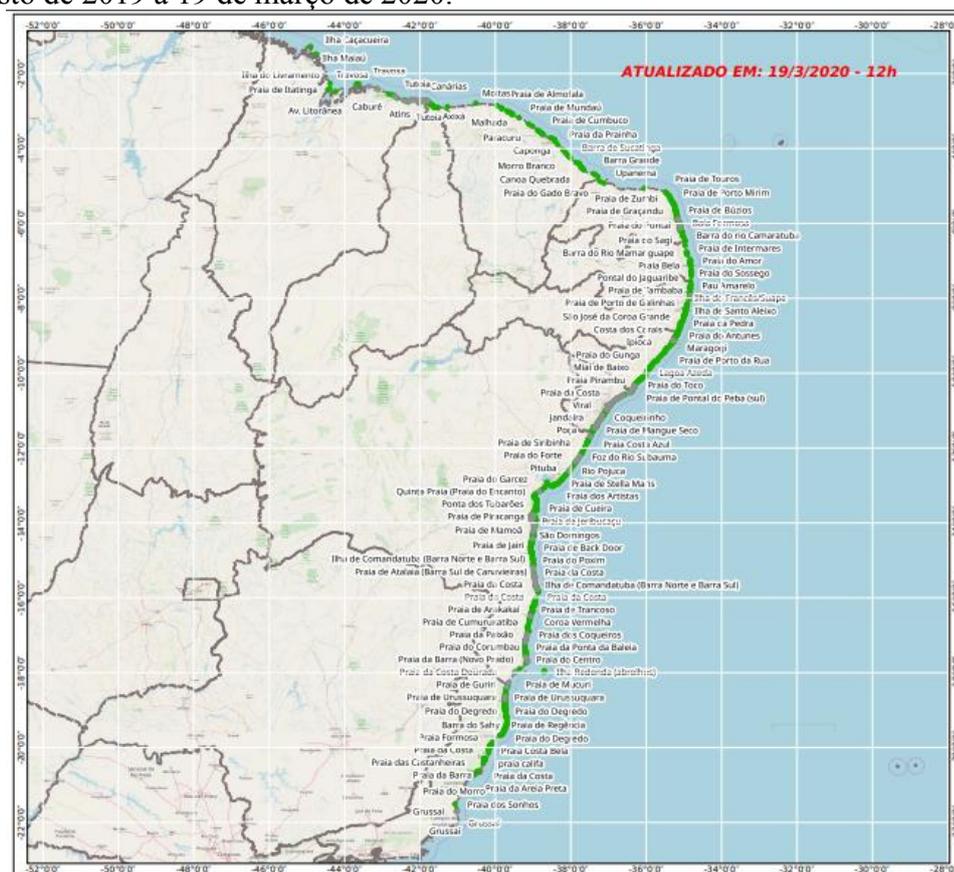
Fonte: ITOPF (2022)

Embora a frequência de derramamentos tenha diminuído ao longo das últimas décadas, como apresentado na Figura 2, o volume total de óleo perdido em 2021 para o meio ambiente devido a derramamentos de petroleiros foi de aproximadamente 10000 toneladas, revelando um aumento em relação aos dois anos anteriores (ITOPF, 2022).

No Brasil, de agosto de 2019 a janeiro de 2020, detectou-se o espalhamento de grandes quantidades de petróleo por correntes marinhas, atingindo mais de 1000 localidades

ao longo da costa nordestina e de parte do sudeste (IBAMA, 2020), como mostra a Figura 3, configurando-se como o mais grave acidente ambiental da costa brasileira. Estima-se que mais de 5000 toneladas de resíduos oleosos tenham sido removidas das praias, manguezais e recifes de corais afetados pelo acidente (BRUM *et al.*, 2020), despertando preocupação em relação aos distúrbios causados à biodiversidade devido à toxicidade desses produtos químicos (MAGRIS; GIARRIZZO, 2020).

Figura 3 - Locais oleados (pontos cinza) ao longo da costa do Brasil oficialmente registrados de 30 de agosto de 2019 a 19 de março de 2020.

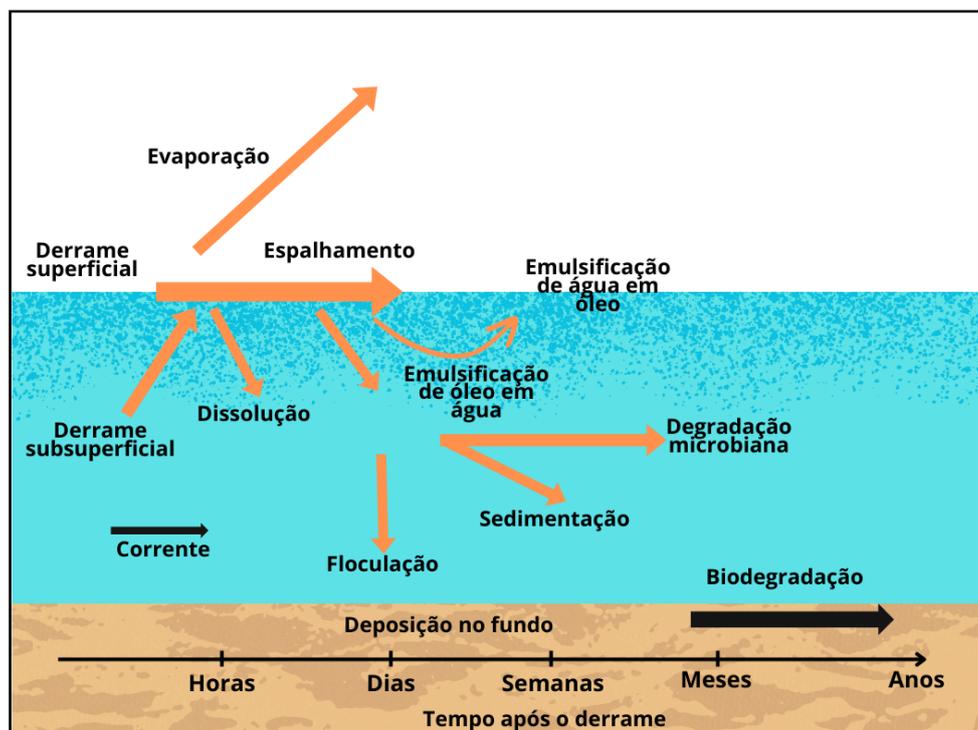


Fonte: Adaptada de IBAMA (2020)

Segundo Tournadre (2014), o Brasil tornou-se mais vulnerável aos impactos ecológicos e socioeconômicos da poluição por petróleo bruto em ambientes marinhos em virtude do grande aumento do tráfego marítimo no país nos últimos anos. De acordo com relatório emitido pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) a respeito dos acidentes ambientais registrados em 2020, os produtos mais recorrentes a atingir os ambientes marinhos no país foram o petróleo e seus derivados, somando 41 ocorrências (IBAMA, 2020).

Uma vez derramado no mar, o óleo pode sofrer uma série de alterações como resultado da combinação de diversos fatores, que podem ser agrupados em duas categorias principais: os processos de transporte e os físico-químicos, conjuntamente chamados de intemperismo (PALADINO, 2000). De acordo com Kasimu (2020), os principais processos de intemperismo do óleo incluem o espalhamento, evaporação, dispersão, emulsificação, dissolução e biodegradação, mostrados na Figura 4.

Figura 4 - Principais processos de intemperismo durante um derramamento.



Fonte: Adaptado de Paladino (2000)

O espalhamento corresponde à expansão horizontal da mancha de óleo devido a sua tendência de escoar sobre si mesmo, causada pela força gravitacional e pela tensão superficial. É um dos processos que mais afetam o comportamento da mancha (PALADINO, 2000). A evaporação depende da volatilidade do óleo, mas também é influenciada pela temperatura, velocidade do vento e espessura da mancha, podendo diminuir o volume derramado no ecossistema marinho, visto que os elementos mais voláteis do óleo passam para o estado gasoso enquanto os componentes pesados permanecem no mar (ÜLKER *et al.*, 2022). A dispersão é influenciada pela energia das ondas e turbulência marinha que promovem a quebra da mancha de óleo em gotículas suspensas na coluna d'água, facilitando a biodegradação e sedimentação (KASIMU, 2020).

No processo de emulsificação, gotículas de água são arrastadas para o óleo resultando na formação de *mousse* e, dessa forma, a viscosidade da mancha de óleo pode aumentar significativamente, assim como seu volume, impactando nos custos de limpeza (YOU *et al.*, 2011). Além disso, gotículas emulsionadas podem permanecer na coluna de água por períodos mais longos (KERAMEA *et al.*, 2021).

A dissolução é considerada um processo importante, pois embora as quantidades de compostos solúveis sejam muito pequenas, a exemplo dos hidrocarbonetos aromáticos, são os elementos mais tóxicos do petróleo para os organismos aquáticos, desempenhando um papel significativo na avaliação do impacto ambiental (KERAMEA *et al.*, 2021).

Segundo Vilcáez, Li e Hubbard (2013), a biodegradação do óleo por bactérias nativas é um dos processos naturais mais importantes que podem atenuar os impactos ambientais dos derramamentos de óleo, isso porque os microrganismos podem usá-lo como fonte de elétrons, carbono e oxigênio como receptor de elétrons, degradando-o. A cinética desse processo pode ser afetada pela concentração inicial de óleo, abundância de microrganismos degradadores, pela concentração de oxigênio dissolvido e a disponibilidade da interface óleo-água.

De acordo com Kingston (2002), a contaminação por óleo pode persistir no ambiente marinho por muitos anos após um derramamento e os efeitos decorrentes destes acidentes podem ser mensuráveis por décadas após o evento. Nesse contexto, incalculáveis danos podem ser ocasionados a todo o meio ambiente, principalmente aos organismos marinhos, comprometendo a qualidade de vida e o equilíbrio econômico e social da comunidade local (BORGES, 2015).

Entre os principais impactos decorrentes dos vazamentos de óleo na zona costeira, destacam-se as alterações físicas e químicas de *habitats*, danos a aves e mamíferos por contato físico, ingestão, inalação e absorção dos componentes tóxicos do petróleo, efeitos letais ou subletais na flora, alterações de curto e longo prazo nas comunidades biológicas, perda de uso das áreas de recreação, tais como as praias, além dos impactos econômicos causados pela interrupção do turismo e das atividades pesqueiras (CERQUEIRA, 2010). Além disso, há os riscos associados à saúde humana pela exposição direta ou indireta às substâncias tóxicas, podendo resultar em alterações hepáticas e hormonais, irritação respiratória, danos ao sistema nervoso central, entre outros distúrbios (PENA *et al.*, 2020).

Tomando como exemplo o derramamento ocorrido na costa brasileira em 2019, estima-se que a saúde de 144000 pescadores artesanais foi afetada pelo petróleo (IBAMA, 2019). Além disso, segundo Magris *et al.* (2020) e Magalhães *et al.* (2021) o óleo impactou manguezais, praias, recifes de corais e prados de ervas marinhas.

3.3 Técnicas de remediação

Os derramamentos de petróleo têm um grande impacto econômico no que diz respeito à limpeza, principalmente naqueles que ocorrem perto de linhas costeiras. Estima-se que o custo de limpeza das costas é de 4 a 5 vezes maior do que as despesas de remoção do óleo em mar aberto. Esse valor também aumenta com volume e taxa de derramamento (CHANG *et al.*, 2014). Nesse sentido, é sempre melhor evitar os vazamentos ou agir rapidamente para amenizar seus impactos.

Segundo Dhaka e Chattopadhyay (2021), existem várias técnicas de remediação que podem ser empregadas para limpeza do óleo da água e são, geralmente, classificadas em quatro grandes categorias: remediação física, química, biológica e térmica. As técnicas de remediação física incluem as barreiras de contenção, skimmers e materiais sorventes, nas técnicas de remediação química são utilizados dispersantes e materiais solidificantes, as técnicas de remediação biológica empregam microrganismos que aceleram a degradação natural dos componentes do óleo e na técnica térmica é realizada a queima do óleo (DAVE; GHALY, 2011).

O método de remediação mais apropriado a ser aplicado depende de alguns fatores, como as condições climáticas, o tipo de contaminante e de derramamento, localização da área contaminada e do tempo. Ainda é importante destacar que quase todos os métodos de limpeza disponíveis provocam algum tipo de impacto adicional específico ao meio ambiente, podendo até mesmo agravar os danos. Nesse sentido, é importante conhecer as características dos ambientes atingidos (BORGES, 2015).

3.3.1. Remediação física

As técnicas físicas, em contraste com as técnicas química e térmica, exercem pouco ou nenhum efeito negativo, além de não precisarem de permissão prévia de agências governamentais para serem utilizadas (DHAKA; CHATTOPADHYAY, 2021). As barreiras de contenção têm a função de confinar o óleo e manter a espessura da mancha adequada para operações de remediações posteriores, caracterizando-se como uma estratégia primária (MAPELLI *et al.*, 2017). São leves, exigem pouco espaço de armazenamento, são resistentes à abrasão e podem ser utilizadas em qualquer tipo de derramamento. Entretanto, são incapazes de suportar fortes correntes de vento e água, necessitam intensivamente de mão de obra e máquinas (HOANG *et al.*, 2018).

Essas barreiras são frequentemente usadas em combinação com os skimmers, que são dispositivos estacionários ou móveis responsáveis por succionar o óleo e bombeá-lo para unidades de armazenamento para utilizações posteriores (DOSHI *et al.*, 2018). Estes equipamentos são eficazes para uma ampla faixa de viscosidades de óleo, conseguindo um elevado rendimento de recuperação. No entanto, não são adequados se houver a presença de componentes inflamáveis, devido ao risco de explosão, seu desempenho diminui com a redução da espessura da mancha de óleo, além de sugar uma grande quantidade de água. Assim como as barreiras, necessitam de mão de obra intensiva e maquinaria, aumentando o custo (DAVE; GHALY, 2011).

Os sorventes são materiais oleofílicos, hidrofóbicos e recuperam o óleo da superfície da água através de adsorção ou absorção. Podem ser classificados de acordo com a fonte de origem em sorventes orgânicos naturais, inorgânicos naturais e sorventes sintéticos (SUN, 2010). Segundo ITOPF (2018), para um material ser considerado um bom sorvente deve apresentar uma grande área superficial. Alguns materiais sorventes naturais incluem os resíduos de produtos agrícolas: feno, penas, espigas de milho, algodão, serragem, palha entre outros, que apresentam um baixo custo, são biodegradáveis e não tóxicos. No entanto, também demonstram reutilização limitada, baixa capacidade de sorção e fracas propriedades flutuantes (ABDULLAH *et al.*, 2010; AL-JAMMAL, YUZAKOVA, 2016).

Os sorventes inorgânicos naturais apresentam alta área de sorção e são quimicamente estáveis. No entanto, têm baixa reutilização, não são biodegradáveis, apresentam um custo maior que alguns sorventes naturais orgânicos e sintéticos, além de oferecerem riscos à saúde humana se inalados (DAVE; GHALY, 2011; AZIZIAN; KHOSRAVI, 2019). Por fim, os materiais absorventes sintéticos possuem propriedades oleofílicas aprimoradas, são altamente flutuantes, reutilizáveis e podem ser utilizados para uma ampla gama de óleos. Por outro lado, não são biodegradáveis e apresentam problemas de descarte e armazenamento (DAVE; GHALY, 2011).

3.3.2 Remediação biológica

A biorremediação é uma opção promissora, visto que é eficaz e econômica, além de provocar menos danos ambientais quando comparados aos métodos químicos (ATLAS *et al.*, 2009). Essa técnica usa microrganismos para mitigar ou eliminar riscos ambientais e tenta acelerar as taxas naturais de biodegradação modificando os fatores ambientais. Geralmente, a degradação de poluentes de hidrocarbonetos depende da composição do óleo, da natureza do

consórcio microbiano e de fatores ambientais que influenciam as atividades microbianas (HOANG *et al.*, 2018). Estes fatores incluem biodisponibilidade de hidrocarbonetos, transferência de massa através da membrana celular e limitações metabólicas (YANG *et al.*, 2009).

Muitos microrganismos mostraram a capacidade de degradar hidrocarbonetos de petróleo através da quebra e metabolização desses compostos. Entre as bactérias, destacam-se: *Arthrobacter* spp, *Brevebacterium*, *Dietzia*, *Flavobacterium*, *Mycobacterium*, *Pseudomonas* spp. e *Rhodococcus*, *Alcanivorax* sp., *Aeribacillus pallidus*, *Cycloclasticus*, *Neptumonas*, *Sphingomonas*, *Citrobacter* sp., *Oleispira antarctica*, *Alcanivorax* sp., *Enterobacter* sp., *Lysinbacillus* sp., *Staphylococcus* sp., *Achromobacter*, *Alkanindiges*, *Alteromonas*, *Burkholderia*, *Kocuria*, *Marinobacter*, *Pandoraea* (XU *et al.*, 2018). Também podem ser citados alguns fungos, como: *Aspergillus*, *Candida*, *Fusarium* e *Phanerochaete*, *Curvularia*, *Drechslera*, *Lasiodiplodia*, *Mucor*, *Penicillium*, *Rhizopus*, *Trichoderma* (ANNO *et al.*, 2021).

No processo de remediação biológica deve-se ressaltar também a ação dos biossurfactantes secretados pelos microrganismos. Várias espécies microbianas foram identificadas como produtoras de biossurfactantes, cujas estruturas químicas variam amplamente (ZOBAER, 2023). Entre estas substâncias podem ser citados os ramnolipídeos produzidos por *Pseudomonas* sp., soforolipídeos produzidos por *Candida* sp., surfactinas de *Bacillus subtilis*, lipopolissacarídeos produzidos por *Acinetobacter calcoaceticus*, lipídios de trealose (trehalolipídios) produzidos por *Mycobacterium* sp. e *Rhodococcus erythropolis* e fosfolipídeos produzidos por *Thiobacillus thiooxidans* (PATEL *et al.*, 2018).

Assim como os dispersantes químicos, os biossurfactantes são substâncias anfipáticas capazes de promover a redução significativa da tensão superficial e interfacial, além de se agruparem para formar micelas (NG *et al.*, 2022; SAMADI *et al.*, 2023). Nesse sentido, podem ser utilizados na remediação de derramamento de petróleo por apresentarem alta atividade emulsificante e capacidade de remover hidrocarbonetos de solos contaminados (D'ALMEIDA *et al.*; 2023). Além disso, são mais vantajosos do que os surfactantes comerciais sintéticos, visto que possuem baixa toxicidade, meias-vidas ambientais curtas e eficácia em condições adversas de temperatura, salinidade e pH (GEETHA *et al.*, 2018, SELVA *et al.*, 2023).

3.3.3. *Remediação térmica*

A queima *in situ* é o método pelo qual o óleo é queimado no local do derramamento sob condições controladas. Esse processo é associado ao método físico das barreiras, cuja função é conter o óleo a fim de garantir uma mancha contínua e com espessura inflamável. O potencial de ignição e queima do óleo depende de vários parâmetros, principalmente espessura da mancha de óleo, tipo de óleo, tempo de intemperismo e condições operacionais (FRITT-RASMUSSEN *et al.*, 2015). Segundo Carlson *et al.* (2018), a queima do óleo pode reduzir em até 10 vezes sua concentração, entretanto, a parte solúvel permanece na superfície do mar, representando maior potencial de toxicidade para as espécies marinhas. Além dos ambientes marinhos, a queima *in situ* também pode ser aplicada em ambientes costeiros, de água doce, árticos e terrestres, trazendo a preocupação associada ao destino dos resíduos de queima altamente viscosos e pegajosos que podem ser difíceis e demorados de coletar, ameaçando a biodiversidade (FRITT-RASMUSSEN *et al.*, 2016; EKPERUSI *et al.*, 2019).

Outra desvantagem do processo de queima é a formação da pluma preta altamente tóxica formada pelos subprodutos da combustão, incluindo óxidos de nitrogênio, compostos orgânicos voláteis, dióxido de enxofre, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, monóxido de carbono e material particulado (AURELL *et al.*, 2021).

3.3.4 *Remediação química*

Em derramamentos de óleo em grande escala geralmente são aplicados dispersantes químicos, que são substâncias contendo uma mistura de surfactantes e vários solventes a fim de atenuar os impactos causados ao meio ambiente. Segundo Place *et al.* (2016), a fração de solvente geralmente consiste em destilados de petróleo, enquanto a fração de surfactante inclui sulfosuccinato de dioctilsódio (DOSS), Tween 80, Tween 85, Span 80 e o α - e β -etilhexil sulfosuccinato (α -/ β -EHSS). Essas substâncias reduzem a tensão interfacial entre o óleo e a água e, assim, com a energia fornecida pelo movimento das ondas, a mancha se divide em gotículas menores que podem ser degradadas ou dissolvidas na água (KUJAWINSKI *et al.*, 2011).

Segundo Jin *et al.* (2019), os dispersantes de derramamento de óleo passaram por três estágios ao longo do tempo. Os de primeira geração foram preparados a partir de surfactantes aniônicos altamente tóxicos, como os éteres de alquilfenol polioxietileno. Os de segunda geração são conhecidos como “Corexit”, que contém surfactantes não iônicos, a exemplo do

Tween 80, Tween 85, Span 80 e, finalmente, os dispersantes de terceira geração, que utilizam matérias-primas naturais, como óleos vegetais, apresentam boa capacidade emulsificante e baixa toxicidade em comparação com as duas primeiras gerações.

Ademais, líquidos iônicos com propriedades tensoativas também vêm sendo estudados com a finalidade de aplicá-los na dispersão de manchas de óleo. Baharuddin *et al.* (2020), por exemplo, avaliou a capacidade dispersiva dos líquidos iônicos 1-butil-3-metilimidazólio lauroilsarcosinato [Bmim][Lausar], 1,1'-(1,4-butanodiol) bis(1-H-pirrolidínio) dodecilbenzenossulfonato [BDP][DDBS], citrato de tetrabutylamônio [TBA][Cit], polifosfato de tetrabutylamônio [TBA][PP] e tetrabutylamônio etoxilado oleil éter glicolato [TBA][EEG] e obteve eficácia de dispersão de óleo cru entre 70,75% e 94,71%. Também há estudos da associação de surfactantes convencionais, a exemplo do Tween 80, com líquidos iônicos a fim de melhorar as propriedades tensoativas (NAZAR *et al.*, 2021). Além disso, líquidos iônicos formados a partir de ácidos graxos de cadeia longa, também vêm sendo desenvolvidos como potenciais surfactantes para remediação, como no estudo realizado por Shah *et al.* (2018), que avaliou a atividade interfacial e a capacidade de dispersão de petróleo bruto do laurato de colina, oleato de colina e miristato de colina.

Uma grande desvantagem dos dispersantes químicos é a solubilidade aquosa, isto é, após a aplicação no oceano, devido ao grande volume de água, bem como a alta corrente oceânica e altura das ondas, o dispersante pode não entrar em contato com o óleo derramado, reduzindo a eficiência de dispersão. Para contornar este problema, é necessário aplicar uma grande quantidade de produto, o que pode colocar em risco a vida da fauna e flora marinha (NYANKSON *et al.*, 2020).

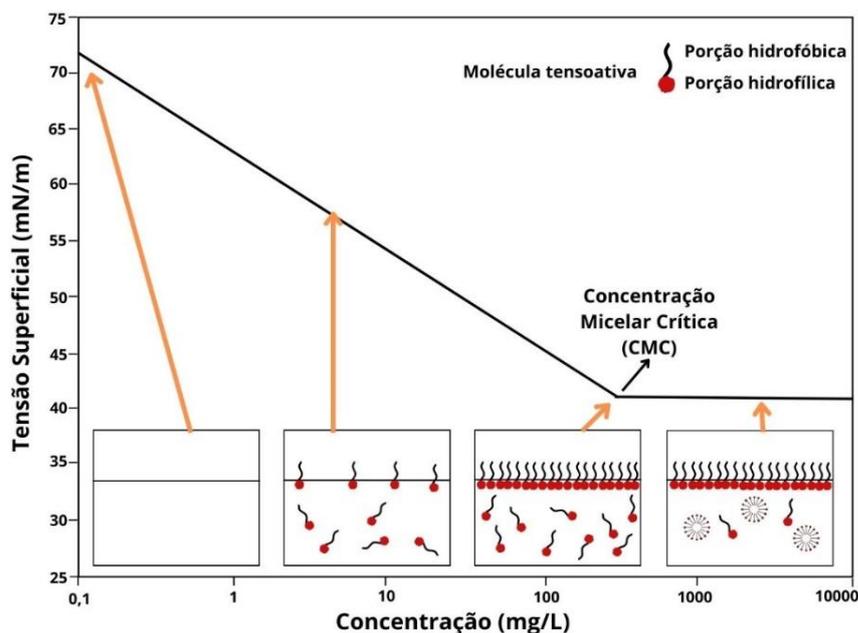
Além dos dispersantes, também podem ser aplicados agentes gelificantes a fim de solidificar os óleos líquidos em agregados semi-sólidos, sólidos ou viscosos que podem ser retirados da superfície do mar. Entre os agentes solidificantes mais estudados estão os derivados do álcool polivinílico, proteína de soja, sorbitol e quitosana (WANG *et al.*, 2016). Segundo Cui *et al.* (2017), a síntese de um agente gelificante é limitada pelo rendimento da reação e sua purificação, além disso, requerem solventes transportadores, que são essencialmente tóxicos para a vida marinha. Nesse sentido, sua aplicabilidade em grandes derramamentos de óleo fica limitada devido à baixa disponibilidade e o alto custo de transporte e a elevada toxicidade.

3.4 Surfactantes

Os surfactantes ou tensoativos são compostos que possuem comportamento anfifílico, isso porque apresentam em sua estrutura uma parte hidrofílica, que tem afinidade com a água, e uma parte hidrofóbica, que interage com água de forma repulsiva. Se forem adicionados a líquidos imiscíveis, a exemplo de um sistema óleo/água, tendem a se acumular entre as duas fases, causando a redução da tensão interfacial (FRANÇA, 2014).

Existe uma grande variedade de surfactantes, cujas características funcionais permitem sua aplicação em diversos setores industriais, como na recuperação de petróleo, tratamento de resíduos oleosos, indústria farmacêutica, de alimentos e mineração (WANG *et al.*; 2019; MASSARWEH; ABUSHAIKHA, 2020; LIAO *et al.*, 2021). Dentre as funções principais estão a detergência, emulsificação, lubrificação, capacidade espumante, molhante e estabilizante, solubilização e dispersão de fases (SHEN; GAO, 2019; FARIAS *et al.*, 2021).

Figura 5 - Comportamento do surfactante em solução em função da tensão superficial.



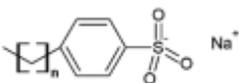
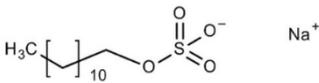
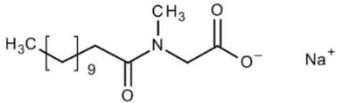
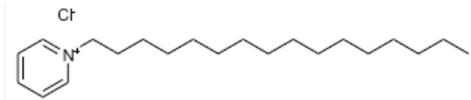
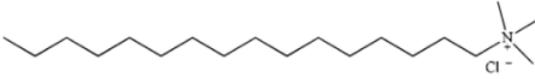
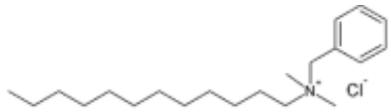
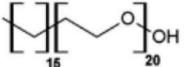
Fonte: Adaptado de Santos *et al.* (2007)

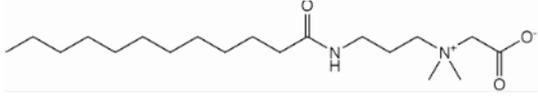
Como apresentado na Figura 5, quando em solução, dependendo do solvente, os surfactantes se concentram na superfície, minimizando a força de coesão entre as moléculas de solvente e reduzindo a tensão superficial. Após a saturação dessas substâncias na solução, ocorre espontaneamente a formação de agregados moleculares, conhecidos como micelas. A concentração mínima na qual essas estruturas são formadas é chamada de Concentração

Micelar Crítica (CMC) (BRAGA *et al.*, 2017). Este parâmetro é um dos mais importantes para a caracterização das propriedades de superfície de espécies surfactantes, o que também determina sua utilidade industrial (VIADA *et al.*, 2018).

Segundo Castro (2021), a classificação primária dos surfactantes é feita com base na carga do grupo da cabeça polar, dividindo-os em quatro classes: surfactantes aniônicos, catiônicos, não-iônicos e anfóteros ou zwitteriônicos, como mostra o Quadro 2. Os catiônicos possuem a parte hidrofílica constituída por um átomo ou grupo carregado positivamente, enquanto a dos aniônicos é carregada negativamente. Já os anfóteros são aqueles em que a parte hidrofílica, em solução aquosa, exibe características aniônicas ou catiônicas dependendo do pH do meio. Por fim, os não aniônicos possuem uma parte hidrofílica que interage fortemente com a água e não exibe carga em solução.

Quadro 2 - Classificação dos surfactantes e exemplos de estruturas aniônicas, catiônicas, não-iônicas e anfóteras.

Classes de surfatantes	Nome	Estrutura Química
Aniônicos	Sulfonato de alquilbenzeno	
	Dodecil sulfato de sódio (SDS)	
	N-lauroilsarcosinato de sódio (Gardol®)	
Catiônicos	Cloreto de cetilpiridínio	
	Cloreto de dodecil trimetilamônio	
	Cloreto de hexadecilbenzildimetilamônio	
Não-iônicos	Éter hexadecil (20) - Polioxietilênico (Brij 58®)	

Anfótero	Cocamidopropil betaína	
-----------------	------------------------	--

Fonte: Adaptado de Bittencourt (2021)

3.5 Surfactantes baseados em ácidos graxos

Os ácidos graxos são compostos obtidos a partir da hidrólise de diversas fontes oleoquímicas que determinam sua composição. Podem ser facilmente encontrados, por exemplo, nos animais, caracterizando-se por cadeias saturadas, enquanto as fontes marinhas (óleo de peixe) são caracterizadas por ácidos de cadeia longa e insaturados. Nos vegetais, a composição vai depender da origem e tipo de planta, podendo ser encontrada uma grande variedade de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poliinsaturados, a exemplo dos ácidos palmítico, caprílico, cáprico, mirístico, palmitoleico, esteárico, láurico, oleico, ricinoleico, linoleico, erúcico, entre outros, em diferentes fontes, como babaçu, canola, coco, oliva, palma, amendoim, soja, cártamo e girassol (JOHANSSON; SVENSSON, 2001; GIAKOUMIS, 2018).

Nesse sentido, o baixo custo influenciado pela disponibilidade, bem como a baixa toxicidade e a boa biocompatibilidade, aumentou o interesse em utilizar os ácidos graxos na composição de surfactantes verdes para lidar com questões ambientais e sustentáveis (BHADANI *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2021; FAMEAU; MARANGONI, 2022). Além disso, alguns estudos demonstraram que os surfactantes produzidos a partir de ácidos graxos podem apresentar propriedades superiores àquelas obtidas por surfactantes convencionais derivados do petróleo, como espumas termorresponsivas e interfaces (FAMEAU *et al.*, 2013). Bhadani *et al.* (2017), por exemplo, sintetizaram surfactantes biodegradáveis à base de imidazólio, ácido oleico e ácido esteárico que foram capazes de se agregar em micelas em baixas concentrações. Kelleppan *et al.* (2017) sintetizaram tensoativos a partir dos ácidos esteárico, oleico, linoleico, linolênico e isoesteárico e observaram a formação de micelas longas, cilíndricas e flexíveis que influenciaram na eficácia interfacial. Ali *et al.* (2019), sintetizaram surfactantes biocompatíveis a base de ácido oleico, linoleico e erúcico e obtiveram valores de CMC menores do que os surfactantes convencionais dodecil sulfato de sódio (SDS) e dodecil benzeno sulfato de sódio (SDBS).

Boas propriedades superficiais e interfaciais, além de capacidade de formar emulsões estáveis, foram observadas para um surfactante catiônico sintetizado a partir de ácidos graxos

extraídos do óleo de nim (*Azadirachta indica*) (PRATAP *et al.*, 2021). Surfactantes derivados de ácidos graxos também foram avaliados para aplicação em recuperação avançada de óleo e foi observada significativa redução da tensão interfacial e alteração da molhabilidade da rocha (SAXENA *et al.*, 2017).

A baixa solubilidade dos ácidos graxos em água é o principal problema que restringe a aplicabilidade desses surfactantes. Algumas estratégias físico-químicas, entretanto, foram estudadas para contornar essa dificuldade como a modificação química, mistura com tensoativos catiônicos para obter sistemas catiônicos e o pareamento com contra-íons orgânicos (YANOVSKY *et al.*, 2018; GHARBI *et al.*, 2020; HSIEH *et al.*, 2021). Como exemplo, pode-se citar o estudo desenvolvido por Li *et al.* (2021) baseado na síntese de surfactantes de ácido láurico e ácido oleico que foram pareados com a monoetanolamina como contra-íon e exibiram a capacidade de diminuir a tensão interfacial óleo-água. Estes surfactantes também foram capazes de melhorar a eficiência do processo de recuperação avançada de petróleo (LU *et al.*, 2022; ZHANG *et al.*, 2023).

Os ácidos graxos também têm sido estudados como potenciais ânions tanto para líquidos iônicos clássicos como para os próticos, a fim de substituir os componentes derivados do petróleo (MUSTAHIL *et al.*, 2019). Nesse contexto, destacam-se os líquidos iônicos ativos de superfície baseados em aminoácidos e ácidos graxos, como o N-lauroil sarcosinato de colina, N-lauroil glicinato de colina e o N-lauroil aspartato de colina, que apresentam alta eficácia como surfactantes, superiores até mesmo aos tensoativos iônicos tradicionais SDS e SDBS (MOSHIKUR *et al.*, 2020). Estudos também apontam as excelentes propriedades tensoativas dos líquidos iônicos baseados em colina, ácido láurico e ácido oleico, como o laurato de colina e oleato de colina e sua capacidade de aplicação como dispersantes de óleo (SHAH *et al.*, 2018).

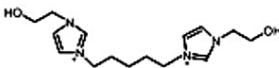
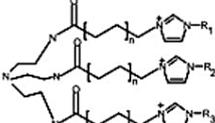
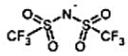
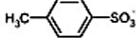
3.6 Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos (LIs) são sais compostos apenas por íons, com ponto de fusão abaixo de 100 °C que tem atraído bastante atenção da comunidade acadêmica e industrial devido as suas propriedades únicas, como pressão de vapor desprezível, não inflamabilidade, excelente solubilidade para compostos orgânicos e inorgânicos, ampla janela eletroquímica, alta polaridade, estabilidade química e térmica. Além disso, suas propriedades podem ser adaptadas a partir da combinação adequada de cátions e ânions, caracterizando-os como “solventes de design” (MESQUITA *et al.*, 2019; BUARQUE *et al.*, 2021).

Segundo Palacio *et al.* (2010), o número de combinações que podem ser usadas para produzir um líquido iônico está na faixa de um milhão. Esta característica de automontagem pode favorecer sua aplicação em uma ampla gama de processos, a exemplo dos químicos, biológicos, eletroquímicos, ciência de polímeros, catálise, biocatálise, entre outros (COSTA *et al.*, 2017; RODRIGUES *et al.*, 2020; MEDEIROS *et al.*, 2022).

A Figura 6 apresenta a estrutura dos cátions e ânions tipicamente utilizados na síntese de líquidos iônicos. Os cátions são geralmente compostos por núcleos orgânicos, como imidazólio, piridínio, fosfônio, pirrolidínio, piperidínio e morfolínio, enquanto os ânions típicos incluem derivados de halogênios, nitratos, percloratos, acetato, flúor, tetrafluoroborato e adipato (SINGH; SAVOY, 2020).

Figura 6 - Exemplos de cátions e ânions típicos utilizados na síntese de LIS.

a) Cátions típicos	b) Ânions típicos
<p>Monocátions</p>  <p>Alquilimidazólio</p>  <p>N-alkil-piridínio</p>  <p>Tetra-alkil-amônio</p>  <p>Tetra-alkil-fosfônio</p>  <p>Trialkilsulfônio</p> <p>Dicátions</p>  <p>Dicátion derivado de imidazólio</p> <p>Tricátions</p>  <p>Tricátion derivado de imidazólio</p>	<p>Monoânions</p> <p>Br⁻, Cl⁻ Halogênios</p> <p>NO₃⁻ Nitrato</p> <p>ClO₄⁻ Perclorato</p> <p>BF₄⁻ Tetrafluoroborato</p> <p>PF₆⁻ Hexafluorofosfato</p>  <p>Bis(trifluorometanosulfonyl) amida</p>  <p>Tolueno-4-sulfonato</p> <p>Diânions</p>  <p>Adipato</p>

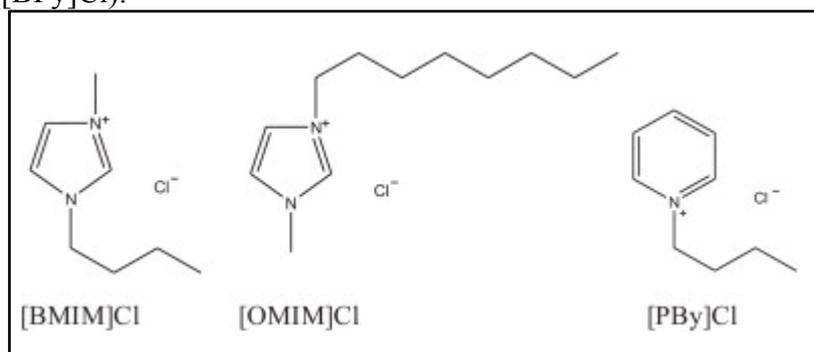
Fonte: Adaptado de Palacio *et al.* (2010)

Devido às propriedades projetáveis, os líquidos iônicos podem apresentar características diferentes, por esse motivo, torna-se necessária sua classificação (MEDEIROS, 2022). Assim, essas substâncias podem ser divididas em duas classes principais: líquidos iônicos apróticos e líquidos iônicos próticos (PERIC *et al.*, 2013).

3.6.1 Líquidos iônicos apróticos

Os líquidos iônicos apróticos são considerados clássicos ou convencionais uma vez que suas estruturas são baseadas principalmente em cátions orgânicos volumosos como imidazólio, piridínio, pirazólio, morfolônio, amônio, fosfório, sulfônio e pirrolidínio e grande variedade de ânions, como haletos (Cl^- , Br^- , I^-), acetato, nitrato, sulfato de hidrogênio, tetrafluorborato, alquil sulfato, entre outros (JESUS; MACIEL FILHO, 2022). Sua síntese é realizada tipicamente por um processo de várias etapas envolvendo alquilação, troca iônica e purificação de produtos e intermediários (JIN *et al.*, 2021; STETTNER; BALDUCCI, 2021). Segundo Peric *et al.* (2013), os líquidos iônicos apróticos, principalmente aqueles com estrutura molecular mais complexa, são mais tóxicos e menos biodegradáveis do que os próticos quando testados em organismos aquáticos. Além disso, o alto custo de síntese tem dificultado suas aplicações industriais (BUARQUE *et al.*, 2021). A Figura 7 apresenta a estrutura de alguns líquidos iônicos apróticos: o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM]Cl), cloreto de metil-3-octilimidazólio ([OMIM]Cl) e cloreto de N-butilpiridínio ([BPy]Cl).

Figura 7 - Exemplos de estruturas de líquidos iônicos apróticos: cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM]Cl), cloreto de metil-3-octilimidazólio ([OMIM]Cl) e cloreto de N-butilpiridínio ([BPy]Cl).



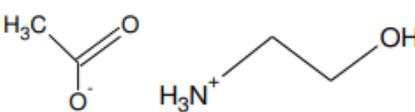
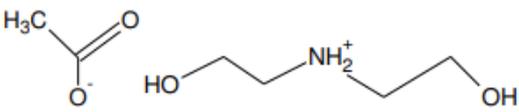
Fonte: Peric *et al.* (2013)

3.6.2 Líquidos iônicos próticos

Os líquidos iônicos próticos são aqueles sintetizados a partir de uma reação de neutralização através da transferência de prótons de um ácido de Brønsted para uma base de Brønsted (MAI *et al.*, 2014). Sua estrutura é baseada em ânions como o formato, acetato, propionato, glicolato, benzoato, hexanoato, octanoato, succinato, entre outros (JESUS;

MACIEL FILHO, 2022) e cátions como aminas substituídas (monoetanolamina, dietanolamina, etanolamina), colina e γ -butirolactama (BESSA *et al.*, 2020; SKARPALEZOS *et al.*, 2021; REIS, 2021; ACHINIVU *et al.*, 2022). De acordo com Botton (2007), apresentam excelente estabilidade térmica e química e a maioria tem um custo de produção cerca de 75 a 100 vezes menor que os líquidos iônicos apróticos. Também se destacam pela menor toxicidade e maior biodegradabilidade quando comparados aos líquidos iônicos apróticos, além de apresentarem síntese mais simples, visto que, devido ao princípio de doador e receptor de prótons, podem ser sintetizados em uma única etapa de reação (BESSA *et al.*, 2020; STETTNER; BALDUCCI, 2021). Devido a estas características, os líquidos iônicos próticos são utilizados em diversas aplicações, como purificação de produtos químicos derivados de biomassa (JÚNIOR; ROCHA, 2021), extração de biomoléculas (RODRIGUES *et al.*, 2020), separação de componentes orgânicos (BESSA *et al.*, 2022), no pré-tratamento para fracionamento de biomassa (REIS *et al.*, 2017; FERREIRA *et al.*, 2022), alteração da molhabilidade de rochas para recuperação avançada de petróleo (ABDULLAH *et al.*, 2017), entre outras. A Figura 8 apresenta a estrutura química de dois líquidos iônicos próticos, o acetato de 2- hidroxietilamônio (2-HEAA) e o acetato de 2-hidroxi-dietilamônio (2-HDEAA).

Figura 8 - Exemplos de estruturas de líquidos iônicos próticos

Descrição	Estrutura química
2-HEAA	
2-HDEEA	

Fonte: Adaptado de Lopes (2018)

3.7 Líquidos iônicos ativos de superfície

Líquidos iônicos com longas cadeias alquil geralmente se comportam como compostos anfífilicos capazes de exibir interações interfaciais entre o ar e a água e formar

agregados micelares. Estas substâncias são chamadas de líquidos iônicos ativos de superfície (SAILS) e se assemelham aos tensoativos catiônicos clássicos em sua estrutura molecular, ou seja, apresentam uma cadeia alquílica hidrofóbica e um grupo de cabeça polar junto com um contra-anião (VIEIRA *et al.*, 2017; BUETTNER *et al.*, 2022). Nesse sentido, são capazes de alterar a molhabilidade de superfícies sólidas, formar emulsões estáveis e apresentam boas propriedades de formação de espuma (SHI *et al.*, 2016; NAJIMI *et al.*, 2019). Além disso, apresentam pressão de vapor insignificante e não inflamabilidade, alta resistência térmica e capacidade de dissolver substâncias orgânicas, inorgânicas e até poliméricas (MA *et al.*, 2017; SINGH *et al.*, 2017; PILLAI *et al.*, 2022).

O caráter anfifílico dos líquidos iônicos ativos de superfície confere-lhes propriedades tensoativas ainda melhores do que as dos surfactantes convencionais, visto que esses tensoativos convencionalmente utilizados estão sujeitos à separação de fases devido às limitações de solubilidade e ao fato de que os sistemas micelares formados costumam ser termodinamicamente desfavoráveis, o que acaba restringindo seu uso em muitas aplicações (TRIVEDI *et al.*, 2011; KAUR *et al.*, 2018).

Várias estruturas de líquidos iônicos de superfície ativa foram sintetizadas e investigadas modificando-se parâmetros que influenciam o comportamento de agregação, como tipos de grupos carregados, comprimentos de cadeia alquila, tipos de contra-íons e comprimento de cadeia lateral (ZHOU *et al.*, 2018; BUETTNER *et al.*, 2022). Assim, podem ser encontrados vários grupos de líquidos iônicos tensoativos, como os aniônicos, catiônicos, catiônicos Gemini, dicáticos, cataniônicos e paramagnéticos (KULSHRESTHA; GEHLOT; KUMAR, 2021; KAUR; KUMAR; SINGLA, 2022).

Nesse sentido, devido a sua natureza altamente ajustável, esta nova classe de surfactantes encontrou aplicações em diferentes campos, como extração de biocompostos (RESSMANN *et al.*, 2013); estabilização de biomoléculas (HARADA *et al.*, 2018); liberação de fármacos (PYNE *et al.*, 2017), catálise (VIEIRA *et al.*, 2017), modulação de atividade enzimática (RATHER *et al.*, 2020), absorção de gás (ÁVILA *et al.*, 2023), eletrólise (BHAT *et al.*, 2019), inibição de corrosão metálica (PATEL *et al.*, 2020), entre outros.

Além disso, há muitos estudos da literatura a respeito da utilização dos líquidos iônicos tensoativos no processo de recuperação avançada de petróleo (EOR). Manshad *et al.* (2017), por exemplo, verificaram alteração da molhabilidade e redução da tensão interfacial entre o óleo e a água através da inundação de líquidos iônicos baseados em metilimidazólio e piridina, o que melhora a eficiência de recuperação de óleo nos

reservatórios. Nandwani *et al.* (2018) estudaram uma mistura sinérgica de tensoativos e concluíram que a formulação química contendo um líquido iônico tensoativo a base de fosfônio e um surfactante não-iônico foi um bom candidato para os processos químicos EOR mesmo sob condições severas de salinidade.

Vários líquidos iônicos também foram avaliados com dispersantes de derramamento de óleo no mar. O tosilato de octadecilamônio etoxilado, por exemplo, alcançou eficiência de dispersão do petróleo superior a 80% (ATTA *et al.*, 2016). Shafiee *et al.* (2021) estudaram SAILs assimétricos baseados em imidazólio e piridínio e verificaram alta eficiência na dispersão do petróleo. Nazar *et al.* (2021) formularam um novo dispersante composto pelo líquido iônico 1-butil-3-metilimidazólio lauroil sarcosinato e por Tween 80 e obtiveram resultados eficazes na remediação de derramamento de óleo no mar. Baharuddin *et al.* (2020) formulou um dispersante a base de água e dos líquidos iônicos lauroilsarcosinato de 1-butil-3-metilimidazólio, 1,1'-(1,4-butanodiil)bis(1-H-pirrolidínio)dodecilbenzenossulfonato, citrato de tetrabutylamônio, polifosfato de tetrabutylamônio e obteve eficácia de dispersão para óleos leves e pesados variando de 70,75% a 94,71%.

A maioria dos SAILs usados até agora são considerados “verdes” devido a sua pressão de vapor desprezível, entretanto, são geralmente formados por cátions sintéticos de nitrogênio quaternário como a alquilamônia, dialquilimidazólio ou piridínio e ânions com átomos de halogênio, como o cloro ou flúor, o que pode provocar a liberação de HCL ou HF por hidrólise sob certas condições, representando um perigo ao meio ambiente (TRIVEDI *et al.*, 2011; ČOBANOV *et al.*, 2018).

Nesse sentido, têm sido estudados novos líquidos iônicos tensoativos que apresentem menor toxicidade e alta biodegradabilidade, provenientes de matérias-primas ecologicamente corretas e naturalmente abundantes, a exemplo daqueles baseados em colina, aminoácidos e ácidos graxos (ISLAM *et al.*, 2020; SZEPINSKI *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2023). Gehlot *et al.* (2017), por exemplo, investigaram o comportamento de automontagem e a ecotoxicidade do SAIL dodecilbenzenossulfonato de colínio (Cho[DBS]) e concluíram que ele apresenta excelente propriedade ecológica e menor toxicidade para microalgas em água doce, além de possuir um baixo valor de concentração micelar crítica. Moshikur *et al.* (2020) sinterizaram líquidos iônicos baseados em N-lauroil-aminoácidos e colina e verificaram que suas propriedades tensoativas foram superiores aos surfactantes iônicos convencionais (dodecil benzeno sulfato de sódio) SDBS e (dodecil sulfato de sódio) SDS, além de serem menos citotóxicos.

Ali *et al.* (2019) caracterizaram líquidos iônicos à base de colina e ácidos graxos (oleato de colina, linoleato de colina e erucato de colina) e concluíram que os valores de CMC foram menores do que os dos surfactantes iônicos convencionais e que são praticamente inofensivos em relação à toxicidade, tornando-os compatíveis com aplicações biológicas e biomédicas. Os líquidos iônicos palmitato de colina e laurato de colina também foram avaliados quanto à atividade de superfície e verificou-se que foram capazes de se auto-agregar em água formando micelas e reduzir a tensão superficial da água, além de serem capazes de dispersar petróleo (PANDA *et al.*, 2018; SHAH *et al.*, 2018). A mistura binária de laurato de colina e biosurfactante sofrorolípido lactônico foi avaliada quanto à capacidade de dispersão do petróleo a partir do teste do balão defletor e alcançou eficácia de 83% (SHAH *et al.*, 2019). Sob este aspecto, as características notáveis destes líquidos iônicos surfactantes baseados em componentes biocompatíveis os validam como excelentes alternativas para remediação de derramamento de óleo em relação aos surfactantes comerciais existentes (SHAH; REDDY; MONIRUZZAMAN, 2022).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

Os reagentes γ -butirolactama (99%), cloreto de colina (99%), dodecil sulfato de sódio (SDS) (99%) e ácido oleico (90%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich Chemical Co. O ácido butírico (99%) e ácido acético (99%) foram obtidos da Vetec Química Fina Ltda. A monoetanolamina (99%), hidróxido de potássio (85%), dicromato de potássio (99%) e o cloreto de sódio (99%) foram obtidos da Neon Comercial Reagentes Analíticos Ltda. Os ácidos propanoico (99,5%) e láurico (98%) foram obtidos da Dinâmica Química Contemporânea Ltda e da Êxodo Científica Ltda, respectivamente. A areia de quartzo branco (50-70 mesh) foi obtida da Sigma-Aldrich Chemical Co., o óleo de motor TRM 5 e os cistos de *Artemia salina* foram obtidos no comércio local da cidade de Fortaleza, Ceará. O petróleo bruto médio (24 °API) foi cedido gentilmente pelo Laboratório de Equilíbrio de Fases do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará.

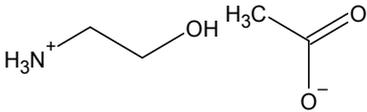
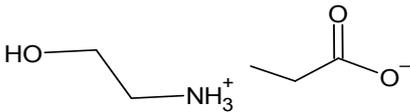
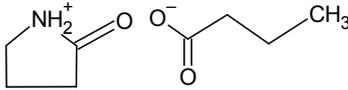
4.2 Preparação dos surfactantes

4.2.1 Síntese dos líquidos iônicos butirato de butirolactama (BTB), acetato de 2-hidroxi-etilamônio (2-HEAA) e propanoato de 2-hidroxi-etilamônio (2-HEAP)

A síntese dos líquidos iônicos butirato de butirolactama (BTB), acetato de 2-hidroxi-etilamônio (2-HEAA) e propanoato de 2-hidroxi-etilamônio (2-HEAP) foi realizada de acordo com a metodologia descrita por Du *et al.* (2005) e Chhotaray *et al.* (2014). Para a síntese do BTB realizou-se uma reação equimolar entre a amida cíclica γ -butirolactama e o ácido butírico em um balão de fundo redondo de três tubulaturas equipado com um condensador, um termômetro e um funil de separação. O ácido carboxílico foi gotejado lentamente sobre a amida e mantido sob agitação constante a 25 °C durante 24 h. O produto obtido passou por evaporação rotativa durante 24 h a 60 °C sob 20 kPa e, em seguida, foi armazenado a 25 °C em frasco âmbar para posterior utilização. Para a síntese do 2-HEAA e 2-HEAP, respectivamente, a reação equimolar foi realizada entre o ácido acético e a monoetanolamina e entre o ácido propanoico e a monoetanolamina também em um balão de fundo redondo de três tubulaturas equipado com um condensador, um termômetro e um funil de separação. Os ácidos foram gotejados lentamente sobre a monoetanolamina e as soluções

foram mantidas sob agitação constante a 25 °C durante 24 h. O produto obtido passou por evaporação rotativa durante 24 h a 60 °C sob 20 kPa e, em seguida, foi armazenado a 25 °C em frasco âmbar para posterior utilização. O Quadro 3 apresenta a estrutura química dos líquidos iônicos sintetizados.

Quadro 3 - Nomes, abreviaturas e estrutura química dos líquidos iônicos produzidos.

Nome	Abreviação	Estrutura química
Acetato de 2-hidroxiethylamônio	2-HEAA	
Propanoato de 2-hidroxiethylamônio	2-HEAP	
Butirato de butirolactama	BTB	

Fonte: Autora (2023)

4.2.2 Síntese do líquido iônico laurato de colina (LAU-CO)

A síntese do laurato de colina (LAU-CO) consistiu, primeiramente, na produção do precursor hidróxido de colina seguindo a metodologia de Fan *et al.* (2013) com algumas modificações de acordo com Reis (2021). Quantidades equimolares de cloreto de colina e hidróxido de potássio foram dissolvidas separadamente em etanol (1:10 m/v) sob agitação constante e aquecimento (50 °C). Em seguida, as diluições foram adicionadas a um reator de vidro equipado com agitador e banho termostático. A reação foi conduzida durante 24 h, a 60 °C e 600 rpm. Após resfriamento a 25 °C, o KCl foi removido por filtração a vácuo utilizando um filtro millipore e uma membrana de politetrafluoretileno (PTFE) com 0,45 µm de porosidade. Por fim, o hidróxido de colina foi rotaevaporado durante 24 h a 60 °C sob 20 kPa para remoção do etanol.

O laurato de colina foi sintetizado de acordo com o método estabelecido por Shan *et al.* (2018), com adaptações. O ácido láurico, previamente diluído em etanol, foi gotejado lentamente sobre o hidróxido de colina sob agitação à 25 °C, em uma razão molar de 1:1. A reação foi conduzida por 24 horas e, por fim, o produto obtido passou por evaporação rotativa

durante 24 h a 60 °C sob 20 kPa para remoção do etanol. O líquido iônico foi armazenado em frasco âmbar a 25 °C. O Quadro 4 apresenta a estrutura química do laurato de colina.

Quadro 4 - Nome, abreviatura e estrutura química do líquido iônico laurato de colina.

Nome	Abreviação	Estrutura química
Laurato de colina	LAU-CO	

Fonte: Autora (2023)

4.2.3 Preparação das soluções surfactantes de ácido graxo e monoetanolamina

As soluções surfactantes foram preparadas de acordo com metodologia descrita por Lu *et al.* (2019), na qual o ácido graxo e a monoetanolamina foram misturados na proporção de 1:1 mol/L em água deionizada. Os ácidos graxos utilizados neste estudo foram o ácido láurico (C₁₂H₂₄O₂) e o ácido oleico (C₁₈H₃₄O₂). As soluções surfactantes foram sonicadas a 45 °C por 5 h em um banho ultrassônico SSBu da SolidSteel e, posteriormente, foram agitadas durante 48 h em agitador magnético. O Quadro 5 apresenta a estrutura química das soluções surfactantes preparadas.

Quadro 5 - Nome, abreviatura e estrutura química das soluções surfactantes.

Nome	Abreviação	Estrutura química
Solução surfactante de ácido láurico e monoetanolamina	MEA-AL	
Solução surfactante de ácido oleico e monoetanolamina	MEA-AO	

Fonte: Autora (2023)

4.3 Caracterização dos compostos sintetizados

4.3.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas em um espectrômetro de infravermelho por Transformada de Fourier Cary 630 da Agilent Technologies. Os espectros de transmitância foram adquiridos na região de 650-4000 cm^{-1} , com resolução espectral de 1 cm^{-1} e 32 scans.

4.3.2 RMN de ^1H dos líquidos iônicos sintetizados

A espectroscopia de ressonância magnética baseada na identificação de hidrogênios foi realizada para os líquidos iônicos sintetizados e suas misturas físicas equimolares. Os espectros para o núcleo de ^1H foram obtidos em um equipamento Agilent DD2 de 600 MHz equipado com uma sonda One Probe de 5 mm de diâmetro interno (HF/15N-31P) de detecção inversa e gradiente de campo no eixo “z”. Para a preparação das amostras, 15 mg dos líquidos iônicos e das misturas físicas foram dissolvidas em 550 μL de solventes específicos. O clorofórmio deuterado (CDCl_3) foi utilizado para o laurato de colina (LAU-CO) e o dimetilsulfóxido deuterado (DMSO- d_6) foi utilizado para o acetato de 2-hidroxi-etilamônio (2-HEAA), propanoato de 2-hidroxi-etilamônio (2-HEAP) e butirato de butirolactama (BTB).

Para realizar o experimento de RMN de ^1H , foi utilizado um tempo de espera entre cada aquisição de 2 s, AQ de 3.3s, ganho de 26, 32 transientes em uma janela espectral de 16 ppm e 32k de número de pontos reais a 26 °C. Para o processamento desses dados, os espectros foram referenciados com o padrão interno propionato de tetrametilsilil (TMSP- d_4) em 0 ppm. Os deslocamentos químicos foram obtidos com o auxílio do software MestReNova v6.0.2-5475.

A pureza dos líquidos iônicos sintetizados foi determinada de acordo com Bessa *et al.* (2020) a partir da comparação das integrais de todos os picos dos espectros com as integrais dos picos referentes aos líquidos iônicos. Assim, a soma de todos os sinais de baixa ou alta intensidade dos espectros foi obtida e considerada como 100% e comparada com a soma de todos os sinais específicos de cada líquido iônico, obtendo-se a concentração relativa.

4.3.3 Densidade e viscosidade dos líquidos iônicos

A densidade e viscosidade dos líquidos iônicos sintetizados foram mensuradas em duplicata utilizando o viscodensímetro digital Anton Paar SVM 3000 de oscilação U-Tube, à pressão atmosférica (101,325 kPa) e na faixa de temperatura de 25 °C a 60 °C. As medidas tomadas possuem incerteza de 0,35% para a viscosidade e 0,0005 g/cm³ para a densidade.

4.3.4 Teste de miscibilidade

A miscibilidade do BTB, 2-HEAA, 2-HEAP, LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO em água e em solução salina a 3,5% m/v foi determinada a 30 °C por método gravimétrico baseado no ponto de nuvem de acordo com o procedimento descrito por Bessa (2019), que consiste na pesagem de 10 g do solvente (água ou solução salina a 3,5%) diretamente em uma célula de vidro contendo uma barra magnética, acoplada a um banho termostático (Tecnal TE-184) e agitador magnético. Os líquidos iônicos e as soluções de MEA-AL e MEA-AO foram adicionados gota a gota sob agitação vigorosa (300 rpm) até a visualização do ponto de turbidez, que é o indicativo do limite de miscibilidade.

4.5 Avaliação das propriedades tensoativas dos compostos sintetizados

4.5.1 Tensão superficial e concentração micelar crítica

A metodologia do anel de Du Nöuy foi aplicada para obtenção dos valores de tensão superficial AA 30 °C, utilizando o tensiômetro digital Kruss EasyDine K-20 equipado com um banho termostático (Julabo F25-ED). Foram preparadas diferentes soluções variando-se a concentração das substâncias estudadas em água deionizada e o equipamento foi programado para realizar medições sequenciadas. Para a obtenção da média e desvio padrão, foram consideradas 15 medições consecutivas de tensão superficial. As incertezas associadas ao equipamento são de 0,01 mN/m para tensão superficial e 0,1 °C para a temperatura. A precisão do tensiômetro foi verificada determinando a tensão superficial do tolueno a 20 °C, obtendo-se o valor de 30 mN.m⁻¹, que corrobora com a literatura. O CMC foi determinado a partir dos dados de tensão obtidos para as várias diluições das substâncias em estudo e consistiu no ponto de interseção entre as duas linhas retas ajustadas aos dados pré-CMC, que

correspondem aos valores decrescentes de tensão, e pós-CMC, que correspondem aos valores de tensão que não apresentam mais alterações significativas (JIAN *et al.*, 2011).

4.5.2 Índice de emulsificação

As emulsões foram preparadas em triplicata de acordo com a metodologia descrita por Cooper e Goldenberg (1987), com algumas modificações: 2 mL da fonte de hidrocarboneto (querosene ou óleo de motor) foram adicionados a 2 mL das substâncias a serem testadas quanto a atividade surfactante: os líquidos iônicos BTB, 2-HEAA e 2-HEAP, a solução aquosa do LAU-CO (100 mmol/L), MEA-AL (100 mmol/L) e MEA-AO (100 mmol/L). A solução de dodecil sulfato de sódio (SDS) a 100 mmol/L foi utilizada como controle positivo e a água deionizada como controle negativo. As misturas foram agitadas em vórtex Q220 (QUIMIS) vigorosamente por 2 min, deixadas em repouso a 25 °C e observadas após 30 min e 24 h para verificação da estabilidade. O índice de emulsificação foi determinado após 24 horas segundo a Equação 1, descrita por Cooper e Goldenberg (1987). A emulsão é considerada estável se 50% ou mais de seu volume original for retido após 24 h (SOUSA *et al.*, 2014).

$$\text{Índice de emulsificação} = \frac{\text{Altura da camada emulsificada}}{\text{altura total}} \times 100 \quad (1)$$

4.5.3 Determinação do equilíbrio hidrofílico-lipofílico (EHL)

Os valores de EHL do LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO foram determinados de acordo com o método de Griffin (GRIFFIN, 1949), baseado na comparação visual de uma série de emulsões formadas por tensoativos de EHL conhecido. Os surfactantes utilizados como padrão foram o Span 80 (EHL 4,3) e o Tween 20 (EHL 16,7). Além disso, o óleo de parafina foi utilizado como fase oleosa de referência. O procedimento foi realizado de acordo com a metodologia descrita por Nollet *et al.* (2019) e Haidar *et al.* (2022) consistindo na formação de uma série de emulsões utilizando 8 g de água, 1,5 g de óleo de parafina e aproximadamente 0,5 g da mistura de Span 80 e Tween 20 em diferentes proporções, de modo que o EHL, calculado de acordo com a Equação 2, variasse de 5,6 a 15,3. Estas misturas foram agitadas em vórtex por 2 minutos e deixadas em repouso por 24 h. Também foram preparadas emulsões utilizando 0,5 g de cada surfactante em teste (LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO). Após 24 horas, as emulsões produzidas com os surfactantes de EHL

conhecido foram comparadas visualmente com as formadas pelos surfactantes em estudo. Assim, atribuiu-se ao LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO o valor de EHL da emulsão que se assemelhava em relação à altura da camada emulsificada.

$$\text{EHL} = \frac{M_s \cdot \text{EHL}_s + M_t \cdot \text{EHL}_t}{M_s + M_t} \times 100 \quad (2)$$

Sendo M_s e M_t as massas (g) dos surfactantes Span 80 e Tween 20, respectivamente, e EHL_s e EHL_t seus valores de equilíbrio hidrofílico-lipofílico.

4.6 Remoção de óleo de motor da areia por meio de ensaio cinético

A análise de remoção do óleo de motor da areia foi realizada para os compostos que apresentaram as melhores propriedades surfactantes: LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO. O procedimento foi conduzido conforme descrito por Chaprão *et al.* (2015), com adaptações. Primeiramente, 10 g de areia foram contaminadas com 1 g de óleo de motor em um tubo Falcon de 50 mL. Em seguida, foram adicionados 20 mL dos surfactantes em estudo (LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO) a $\frac{1}{2}$ da CMC, na CMC e com triplo da CMC. O dodecil sulfato de sódio (SDS) e a água foram utilizados, respectivamente, como controle positivo e negativo e a análise foi realizada em duplicata. Os tubos foram agitados horizontalmente em banho Dubnoff QUIMIS Q226M no nível 5 de agitação (150 ciclos/minuto), a 30 °C durante 24 horas. Após este período, o sobrenadante contendo o óleo removido da areia foi retirado e o tubo contendo a areia e o óleo residual foi seco em estufa a 60 °C durante 48 h. O óleo removido da areia foi determinado gravimetricamente utilizando a Equação 3:

$$\text{Óleo de motor removido (\%)} = \frac{(O_i - O_r)}{O_i} \times 100 \quad (3)$$

Sendo O_i a massa de óleo de motor adicionada inicialmente na areia e O_r a massa de óleo de motor remanescente na areia após a lavagem com os surfactantes.

4.7 Área de deslocamento de óleo

O teste de deslocamento do óleo foi realizado de acordo com a metodologia descrita por Pelé *et al.* (2019), com algumas adaptações, e consistiu na adição de 40 mL de água deionizada em uma placa de Petri de 9 cm de diâmetro, seguida da adição de 1 mL de petróleo bruto médio (24 °API) na superfície da camada de água. Esta mistura foi aquecida até 70 °C a fim de que o petróleo se espalhasse por toda a área da placa. Em seguida, adicionou-se 0,5 mL dos surfactantes em estudo (LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO) na concentração de 100 mmol/L no centro da camada de petróleo. O dodecil sulfato de sódio (SDS) e a água foram utilizados como controle positivo e negativo, respectivamente. A análise foi realizada em triplicata e os diâmetros das zonas claras foram medidos com uma régua. Os valores médios foram utilizados para calcular a área de deslocamento de óleo (ADO) de acordo com a Equação 4, dada por Morikawa *et al.* (1993):

$$ADO = \pi \times (\text{raio})^2 \quad (4)$$

4.8 Teste de dispersão de baixa energia

O teste de dispersão de baixa energia foi realizado de acordo com adaptação do método descrito por Fernandes *et al.* (2019). Primeiramente, 100 mL de soluções aquosas de LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO a 100 mmol/L foram introduzidos em frascos Erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, 100 µL de petróleo bruto (24 ° API) foram adicionados à superfície das soluções. Os frascos foram agitados durante 24 h a 250 rpm e 30 °C em incubadora shaker Tecnal TE-424. Após 10 minutos de repouso uma alíquota da solução foi observada pelo Microscópio Digital HAIZ (50x-1600x) utilizando o software HiView versão 1.4, a fim de visualizar as gotículas dispersas de petróleo.

4.9 Toxicidade aguda frente ao microcrustáceo *Artemia salina*

Os surfactantes LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO foram testados em relação a toxicidade frente ao microcrustáceo *Artemia salina* de acordo com metodologia descrita por Miguel *et al.* (2021) e Meyer *et al.* (1982), com algumas modificações (REIS, 2021). Inicialmente, 0,2 g de cistos de *Artemia salina* foram adicionados a 200 mL de solução de

NaCl a 3,5% m/v e pH 8. Eles foram mantidos sob iluminação e aeração constante durante 48 h a $24\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$. Os náupilos eclodidos foram separados por fototaxia positiva e, em placas de 24 poços com volume final de 2 mL, foram expostos a cinco concentrações dos surfactantes em estudo (10, 100, 250, 500 e 1000 $\mu\text{g/mL}$), ao controle positivo (solução aquosa de NaCl a 3,5% m/v e pH 8) e ao controle negativo, que consiste em uma solução de dicromato de potássio 0,5 mol/L. A cada um dos poços foram adicionados 10 náupilos do microcrustáceo e todos os tratamentos foram realizados em triplicata. Após 24 h e 48 h de incubação sob iluminação constante, realizou-se a contagem dos náupilos mortos. O teste foi validado apenas quando a taxa de sobrevivência do grupo controle positivo foi $\geq 90\%$ (JOHARI et al., 2018). A porcentagem de mortes foi determinada de acordo com a Equação 5 (SANTOS; PIOVEZAN, 2019) e convertida em valores de probidade pelo programa Microsoft Excel para determinar a concentração que matou 50% dos indivíduos em 48 h (CL_{50}).

$$M (\%) = \frac{Am - Am_{cn}}{Av_{cn}} \times 100 \quad (5)$$

Sendo Am a média dos náupilos mortos em determinada concentração, Am_{cn} a média de náupilos mortos no controle negativo e Av_{cn} a média de náupilos vivos no controle negativo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos compostos sintetizados

5.1.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR fornece dados importantes acerca da estrutura de moléculas, visto que, para cada ligação química existe um valor específico de comprimento de onda da luz absorvida, semelhante a uma impressão digital molecular (VAJEKAR; SHANKARLING, 2019). Na Figura 9 estão os espectros de FTIR na faixa de 650 - 4000 cm^{-1} das substâncias sintetizadas neste estudo: BTB, 2-HEAA, 2-HEAP, LAU-CO, MEA-AO e MEA-AL.

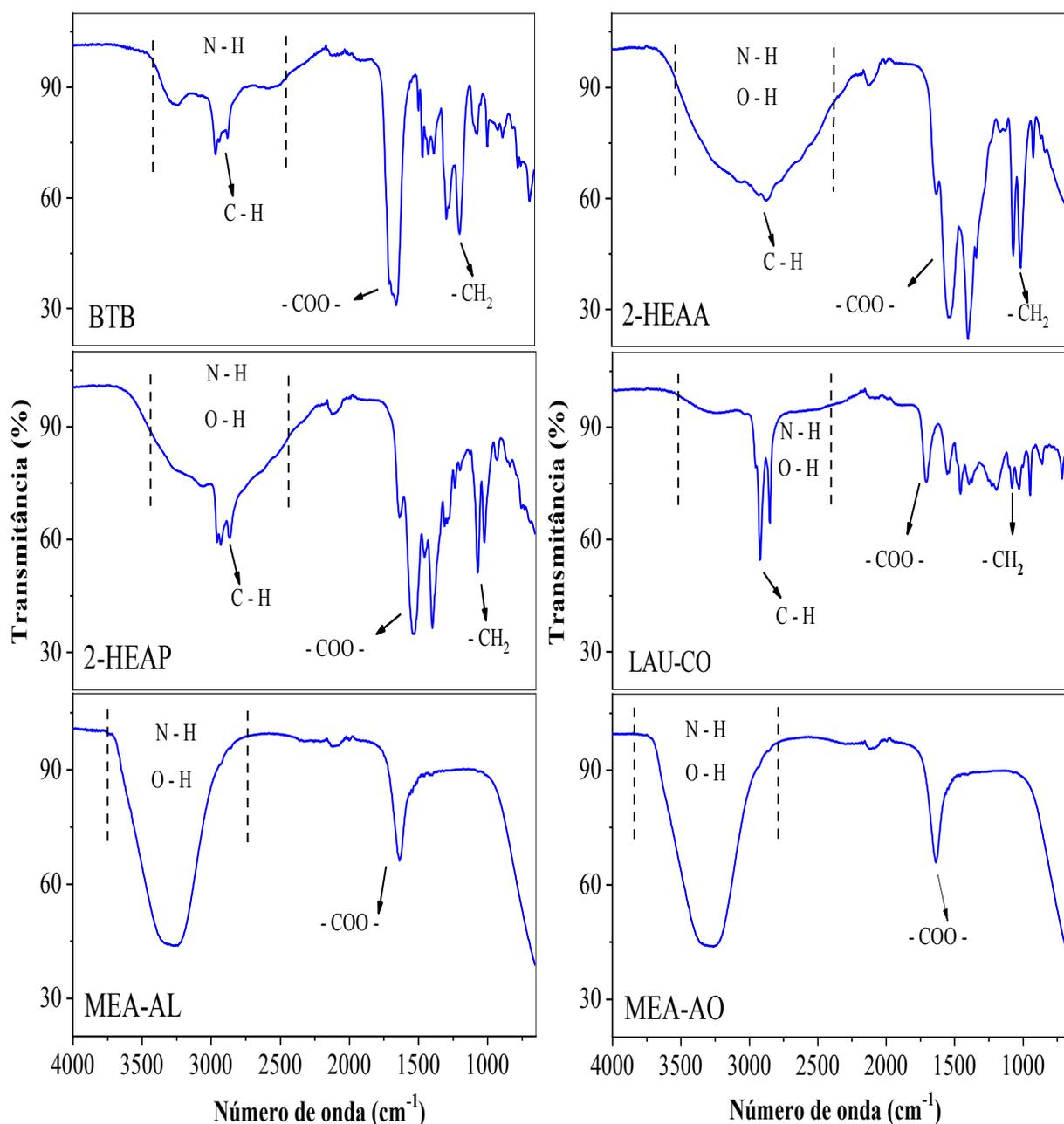
As bandas largas na faixa de 3500 cm^{-1} a 2400 cm^{-1} presentes nos espectros do BTB, 2-HEAA, 2-HEAP e LAU-CO são características da ligação O-H e nelas também está incorporada a vibração do alongamento N-H para 2-HEAA, 2-HEAP e o LAU-CO. As bandas de absorção observadas nos intervalos de 2963 cm^{-1} - 2877 cm^{-1} para o BTB, 2926 cm^{-1} - 2866 cm^{-1} para o 2-HEAA, 2956 cm^{-1} - 2866 cm^{-1} para o 2-HEAP e 2922 cm^{-1} - 2851 cm^{-1} para o LAU-CO são atribuídos à vibração de estiramento C-H (BARARI *et al.*, 2022).

Também é possível confirmar a presença de modos vibracionais assimétricos referentes ao grupo carboxilato ($-\text{COO}^-$) e da ligação N-H em 1651 cm^{-1} (BTB), 1535 cm^{-1} (2-HEAA), 1536 cm^{-1} (2-HEAP) e 1707 cm^{-1} (LAU-CO) e do grupamento $-(\text{CH}_2)$ em 1289 cm^{-1} e 1192 cm^{-1} (BTB), 1070 cm^{-1} e 1014 cm^{-1} (2-HEAA), 1070 cm^{-1} e 1021 cm^{-1} (2-HEAP), 1084 cm^{-1} e 1036 cm^{-1} (LAU-CO). O espectro do 2-HEAA foi bastante semelhante ao obtido no estudo realizado por Reis (2021) e ao do 2-HEAP, já que a diferença entre eles está apenas no comprimento da cadeia carbônica do ânion.

Observa-se que os espectros do MEA-AL e do MEA-AO são bastante semelhantes, visto que a diferença em suas estruturas químicas está apenas no comprimento da cadeia carbônica do ácido graxo e na presença de uma dupla ligação do ácido oleico. A banda de absorção intensa na faixa de 3700 cm^{-1} e 2800 cm^{-1} em ambos os espectros representam a presença do grupo -OH proveniente da monoetanolamina. Já a banda centrada em 1636 cm^{-1} corresponde ao grupo carbonila do ácido graxo (BHAT *et al.*, 2018).

Com base nesses resultados, é possível notar que os grupos químicos identificados nos espectros dos líquidos iônicos produzidos estão em conformidade com suas estruturas químicas.

Figura 9 - Espectros de FTIR das substâncias sintetizadas BTB, 2-HEAA, 2-HEAP, LAU-CO, MEA-AO e MEA-AL.



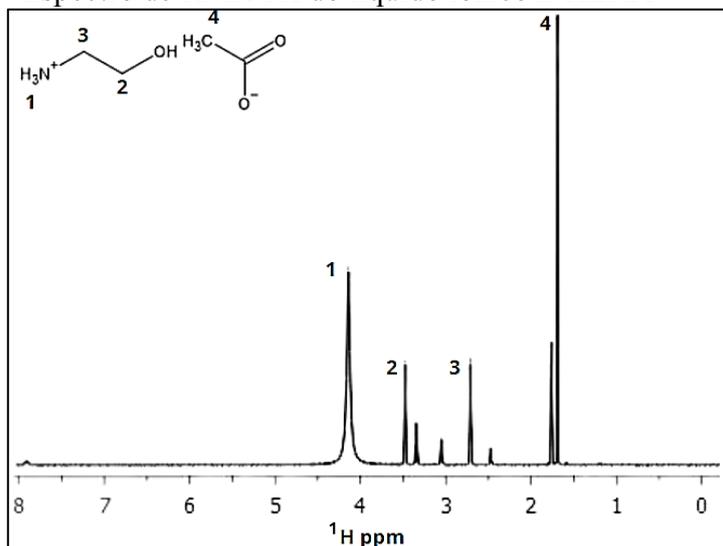
Fonte: Autora (2023)

5.1.2 RMN de ¹H dos líquidos iônicos sintetizados

Os líquidos iônicos 2-HEAA, 2-HEAP, BTB e LAU-CO e suas misturas físicas foram caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética baseada na identificação de hidrogênios. Nas Figuras 10 e 11, respectivamente, são mostrados os espectros de RMN de ¹H do líquido iônico 2-HEAA e da mistura física de seus componentes. No líquido iônico é

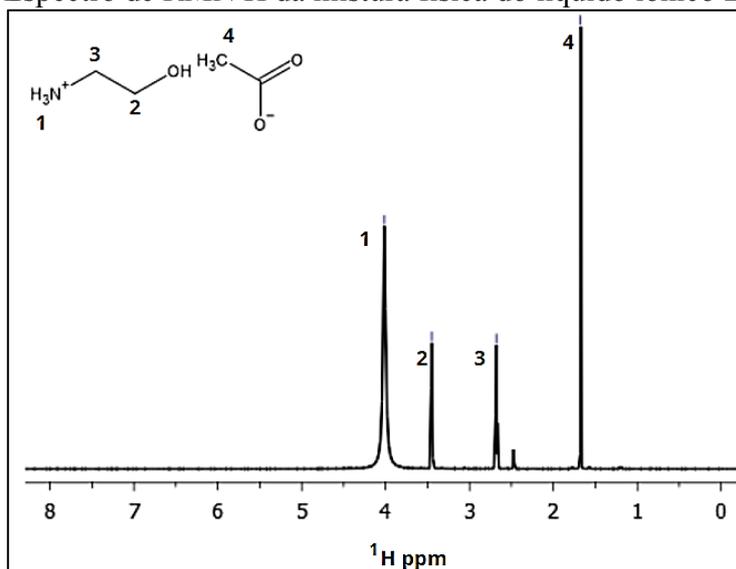
observada a presença de um singlete em 4,14 ppm (1) referente aos hidrogênios ligados ao nitrogênio no grupo (NH₃), que na mistura física estava localizado em 4,01 ppm. A variação deste deslocamento indica que a formação do líquido iônico ocorre por meio de interações não covalentes do grupo amina da monoetanolamina com o oxigênio do ácido carboxílico (RODRIGUES *et al.*, 2018). O tripleto referente ao grupo (CH₂) ligado à hidroxila do líquido iônico em 3,48 ppm (2) apareceu em 3,45 ppm na mistura física. O deslocamento químico em 2,68 ppm na mistura física referente aos hidrogênios do grupo (CH₂) ligado ao nitrogênio apareceu em 2,71 ppm no líquido iônico. Por fim, o deslocamento químico em 1,69 ppm (4) indica a presença do singlete do grupo (CH₃) ligado ao grupo carbonila, cujo pico na mistura física localizava-se em 1,67 ppm. Os valores dos deslocamentos encontrados foram próximos aos da caracterização realizada por Ferreira *et al.* (2022) para o 2-HEAA, cujo tripleto referente aos hidrogênios do grupo (CH₂) ligado ao nitrogênio apareceu em 2,77 ppm, o tripleto referente ao grupo (CH₂) ligado à hidroxila apareceu em 3,52 e o singlete do grupo (CH₃) ligado ao grupo carbonila apareceu em 1,70 ppm.

Figura 10 - Espectro de RMN 1H do líquido iônico 2-HEAA



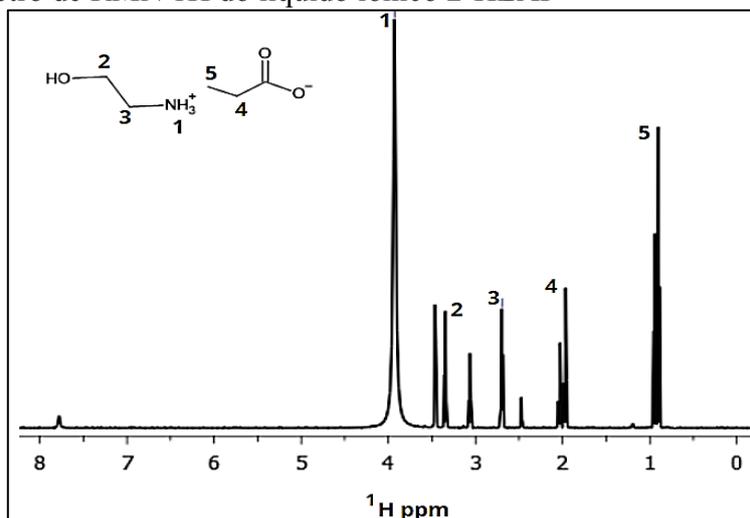
Fonte: Autora (2023)

Figura 11 - Espectro de RMN H da mistura física do líquido iônico 2-HEAA

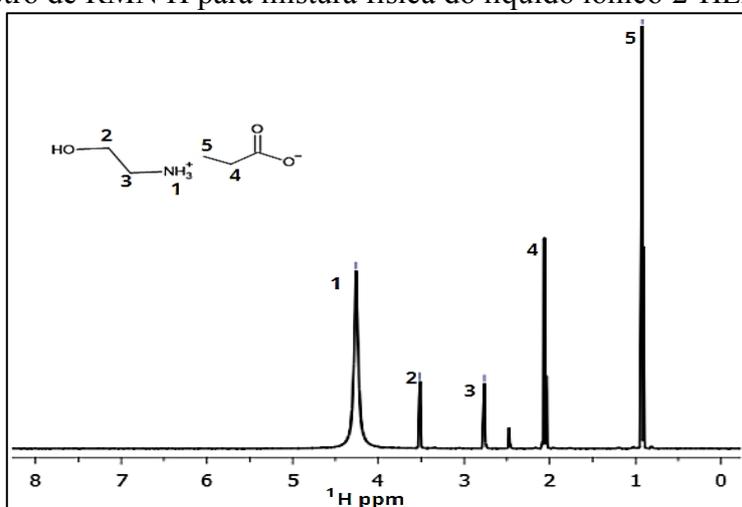


Fonte: Autora (2023)

Os espectros do líquido iônico 2-HEAP e da mistura física de seus componentes estão apresentados, respectivamente, nas Figuras 12 e 13. O singlete ligado ao nitrogênio do cátion em 3,93 ppm (1) no líquido iônico foi deslocado de 4,26 ppm em relação à mistura física, indicando, assim como no líquido iônico 2-HEAA, interações não covalentes do grupo amina da monoetanolamina com o oxigênio do ácido carboxílico (RODRIGUES *et al.*, 2018). Em 3,35 ppm (2) observa-se a presença do tripleto do grupo (CH₂) ligado à hidroxila no líquido iônico, que na mistura física estava localizado em 3,51 ppm. O tripleto do grupo (CH₂) ligado ao nitrogênio aparece em 2,70 ppm (3) no líquido iônico e foi deslocado de 2,76 ppm na mistura física. O quadrupletto do grupo (CH₂) ligado ao grupo carbonila aparece em 2,00 ppm (4) no líquido iônico, deslocado de 2,06 ppm na mistura física. Por fim, o tripleto correspondente aos hidrogênios do grupo (CH₃) ligado ao (CH₂) em 0,94 ppm no líquido iônico foi deslocado de 0,92 ppm na mistura física. Observa-se também que há uma semelhança entre os espectros dos líquidos iônicos 2-HEAP e 2-HEAA, visto que ambos são formados a partir do cátion monoetanolamina, cujos hidrogênios aparecem representados pelos deslocamentos químicos (1, 2 e 3) nos dois espectros (Figura 10 e Figura 12), e um ácido carboxílico.

Figura 12 - Espectro de RMN ^1H do líquido iônico 2-HEAP

Fonte: Autora (2023)

Figura 13 - Espectro de RMN ^1H para mistura física do líquido iônico 2-HEAP

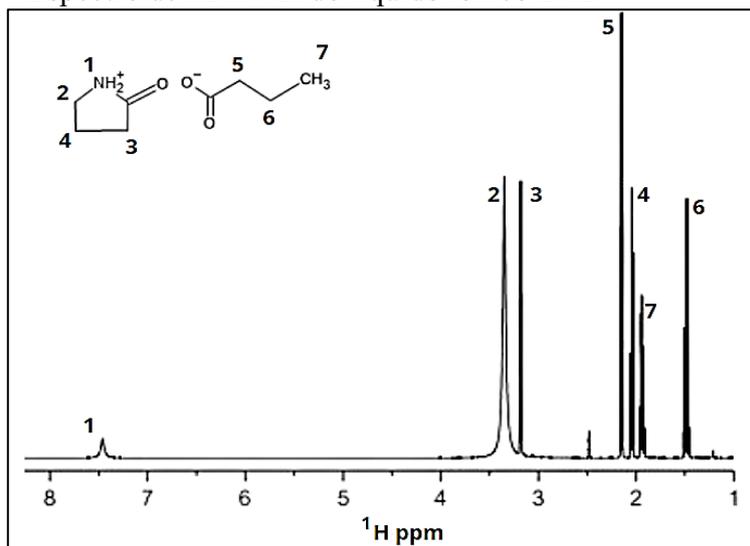
Fonte: Autora (2023)

Os deslocamentos encontrados foram próximos aos obtidos por Janković *et al.* (2019) para o 2-HEAP, cujo quadrupletto do grupo (CH_2) ligado à carbonila aparece em 2,09 ppm e o tripleto correspondente aos hidrogênios do grupo (CH_3) ligado ao (CH_2) aparece em 0,96 ppm. Os tripletos do grupo (CH_2) ligados à hidroxila e ao nitrogênio, respectivamente, aparecem em 3,72 ppm e 3,04 ppm, valores que apresentam uma maior diferença quando comparados os deslocamentos obtidos no presente trabalho. Isso pode ser atribuído ao fato de que Janković *et al.* (2019) utilizou o solvente D_2O como solvente na análise, enquanto no presente estudo foi utilizado o DMSO-d_6 . Segundo Achanta *et al.* (2022), o solvente influencia na detecção de alguns sinais do espectro, nesse sentido, uma mesma substância

pode apresentar deslocamentos diferentes de acordo com a sensibilidade do solvente utilizado.

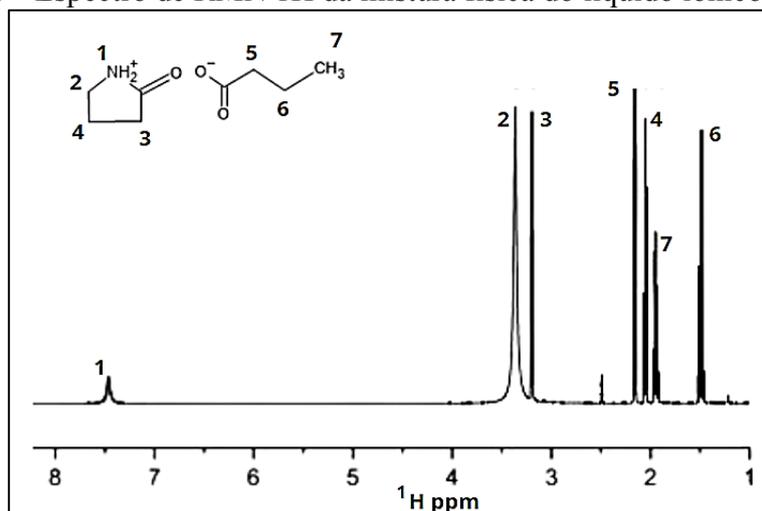
Nas Figuras 14 e 15, respectivamente, são apresentados os espectros de RMN de ^1H do líquido iônico BTB e da mistura física de seus componentes. É possível observar em ambos os espectros os dois tripletos presentes no anel do cátion em 3,19 ppm (3) e 3,39 ppm (2), um quintupletto também presente no anel em 2,12 ppm (4), o tripleto do grupo (CH_2) ligado à carbonila em 2,23 ppm (5), o tripleto do grupo (CH_3) do ânion em 1,98 ppm (7) e o multipletto do grupo (CH_2) ligado ao grupo (CH_3) no ânion em 1,49 ppm. Apenas o singletto do grupo NH_2 sofreu deslocamento, que foi de 7,48 ppm na mistura física para 7,46 ppm no líquido iônico. A inalteração dos deslocamentos químicos do BTB em relação à mistura física pode estar relacionada à fraca interação dos grupos iônicos precursores ou indicar que as reações de formação do líquido iônico ocorreram rapidamente. Comportamento semelhante foi observado por Bessa *et al.* (2020) para os líquidos iônicos butirato de butirolactama (BTB), acetato de butirolactama (BTA) e hexanoato de butirolactama (BTH), que considerou a inalteração dos deslocamentos químicos como resultado da rápida reação entre a γ -butirolactama e o ácido carboxílico.

Figura 14 - Espectro de RMN ^1H do líquido iônico BTB



Fonte: Autora (2023)

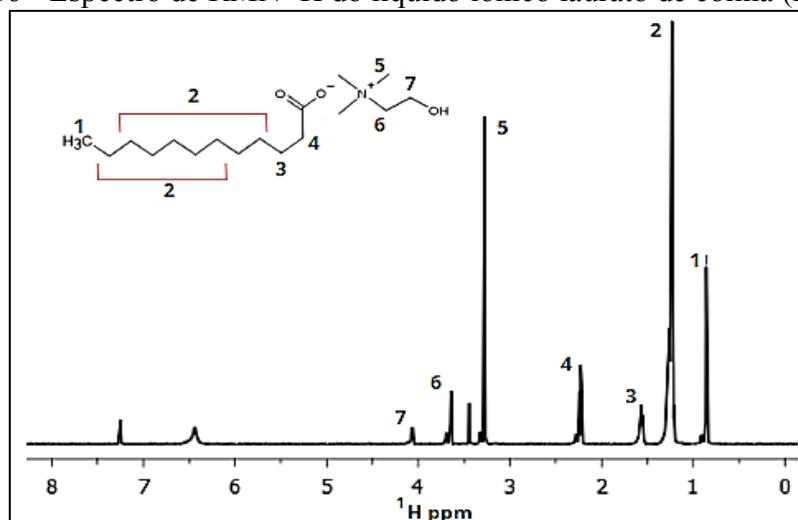
Figura 15 - Espectro de RMN ^1H da mistura física do líquido iônico BTB



Fonte: Autora (2023)

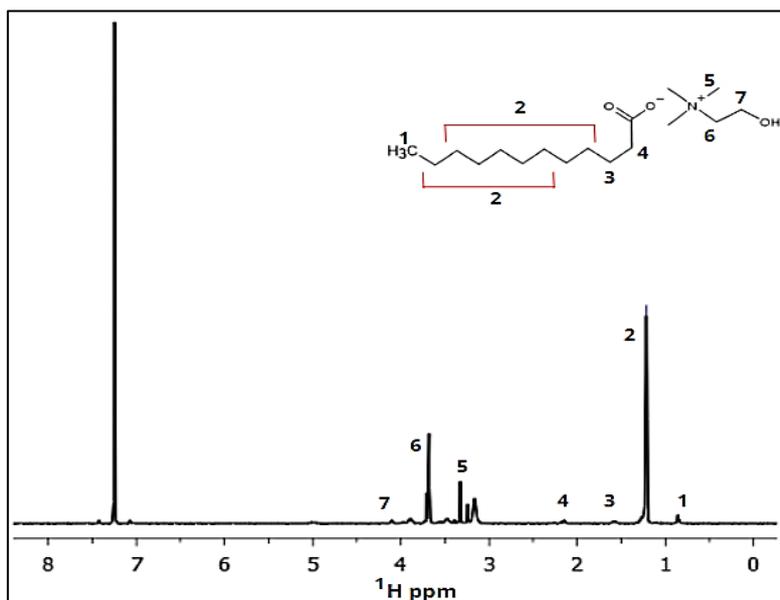
Nas Figuras 16 e 17, respectivamente, são apresentados os espectros de RMN de ^1H do líquido iônico LAU-CO e da mistura física de seus componentes. É possível identificar o tripleto do grupo (CH_3) ligado ao (CH_2) em 0,86 ppm no líquido iônico, cujo valor na mistura física era 0,85 ppm (1). O tripleto do grupo (CH_2) ligado à hidroxila localizado em 4,11 ppm na mistura física foi deslocado para 4,09 ppm (7) no líquido iônico. Em 2,23 ppm (4) aparece o sinal correspondente ao tripleto do grupo (CH_2) ligado à carbonila, cujo valor na mistura física era 2,22 ppm.

Figura 16 - Espectro de RMN ^1H do líquido iônico laurato de colina (LAU-CO)



Fonte: Autora (2023)

Figura 17 - Espectro de RMN ^1H da mistura física do líquido iônico laurato de colina (LAU-CO)

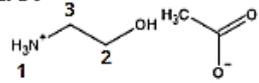
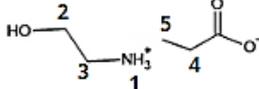
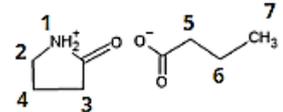
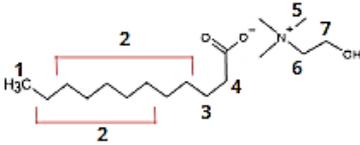


Fonte: Autora (2023)

O tripleto do grupo (CH_2) ligado ao nitrogênio localizado em 3,70 ppm na mistura física foi deslocado para 3,59 ppm no líquido iônico (6). O deslocamento químico em 3,28 ppm (5) no líquido iônico corresponde ao singlete ligado ao nitrogênio e estava localizado em 3,36 ppm na mistura física. Em 1,25 ppm (2) aparece o deslocamento químico correspondente aos 16 hidrogênios da cadeia carbônica do ânion, localizado em 1,22 ppm antes da formação do líquido iônico. Por fim, em 1,56 ppm (3) está localizado o deslocamento químico de um tripleto do grupo (CH_2) no líquido iônico, que se manteve inalterado em relação à mistura física. Os deslocamentos químicos do líquido iônico foram semelhantes aos obtidos por Panda *et al.* (2018) para o LAU-CO, que apresentou um tripleto do grupo (CH_3) ligado ao (CH_2) em 0,87 ppm, um singlete de 16 hidrogênios em 1,24 ppm, um tripleto do grupo (CH_2) ligado à hidroxila em 4,03 ppm, um tripleto do grupo (CH_2) ligado à carbonila em 2,11 ppm, um tripleto do grupo (CH_2) ligado ao nitrogênio em 3,25 ppm e um tripleto de 2 hidrogênios em 1,53 ppm.

Assim, a partir das mudanças nos deslocamentos químicos dos hidrogênios e levando-se em consideração a semelhança dos espectros dos líquidos iônicos deste estudo com os caracterizados na literatura, conclui-se que realmente houve uma reação entre os componentes dos LIs e não apenas uma mistura física, já que a alteração nos deslocamentos, resumidos no Quadro 6, indica a ocorrência de interações químicas entre os grupos iônicos (REIS *et al.*, 2017).

Quadro 6 - Deslocamentos químicos de RMN ^1H dos líquidos iônicos sintetizados e das suas misturas físicas

Molécula	$\delta^1\text{H}$ (ppm) do líquido iônico	$\delta^1\text{H}$ (ppm) da mistura física
2-HEAA 	1- 4,14 2- 3,48 3- 2,71 4- 1,69	1- 4,01 2- 3,45 3- 2,68 4- 1,67
2-HEAP 	1- 3,93 2- 3,35 3- 2,70 4- 2,00 5- 0,94	1- 4,26 2- 3,51 3- 2,76 4- 2,06 5- 0,92
BTB 	1- 7,46 2- 3,39 3- 3,19 4- 2,12 5- 2,23 6- 1,49 7- 1,98	1- 7,48 2- 3,39 3- 3,19 4- 2,12 5- 2,23 6- 1,49 7- 1,98
LAU-CO 	1- 0,86 2- 1,25 3- 1,56 4- 2,23 5- 3,28 6- 3,59 7- 4,09	1- 0,85 2- 1,22 3- 1,56 4- 2,22 5- 3,36 6- 3,70 7- 4,11

Fonte: Autora (2023)

Os espectros de RMN deste estudo foram obtidos de forma qualitativa, o que acaba restringindo a determinação concentração absoluta dos líquidos iônicos. Entretanto, foi possível determinar a pureza a partir da comparação entre as integrais dos sinais gerais dos espectros e as integrais específicas de cada LI. Assim, os resultados foram apresentados na Tabela 3. Os valores referentes às integrais são mostrados no Apêndice B (Figuras B1 a B4). A baixa pureza encontrada para os líquidos iônicos pode estar relacionada a pureza dos reagentes utilizados na síntese. Além disso, durante o período decorrido da síntese até a análise de RMN podem ter ocorrido processos de degradação que geraram componentes secundários, além da absorção de água, que também compromete a pureza. A ocorrência de contaminações durante o procedimento experimental também pode ter influenciado. Apesar disso, vale destacar que estes valores são apenas uma estimativa, já que os espectros foram obtidos de forma qualitativa. Além disso, alguns sinais dos líquidos iônicos não apareceram no espectro, como o referente ao hidrogênio das hidroxilas do 2-HEAA, 2-HEAP e LAU-CO, cujos valores de pureza foram os menores quando comparados ao BTB (95,7%), que teve todos os sinais identificados.

Tabela 3 - Pureza dos líquidos iônicos 2-HEAA, 2-HEAP, BTB e LAU-CO

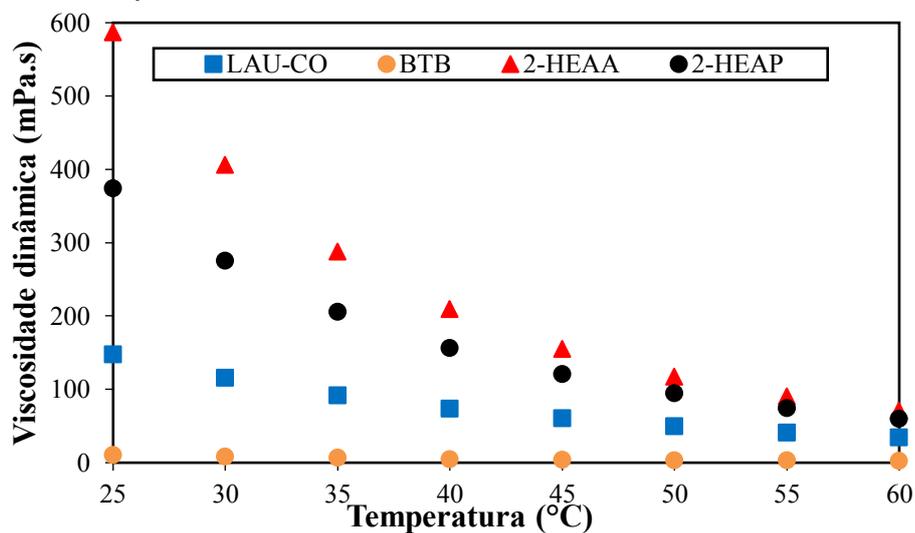
Líquidos iônicos	Concentração relativa (%)
2-HEAA	90,6
2-HEAP	85,9
BTB	95,7
LAU-CO	84,6

Fonte: Autora (2023)

5.1.3 Densidade e viscosidade dos líquidos iônicos

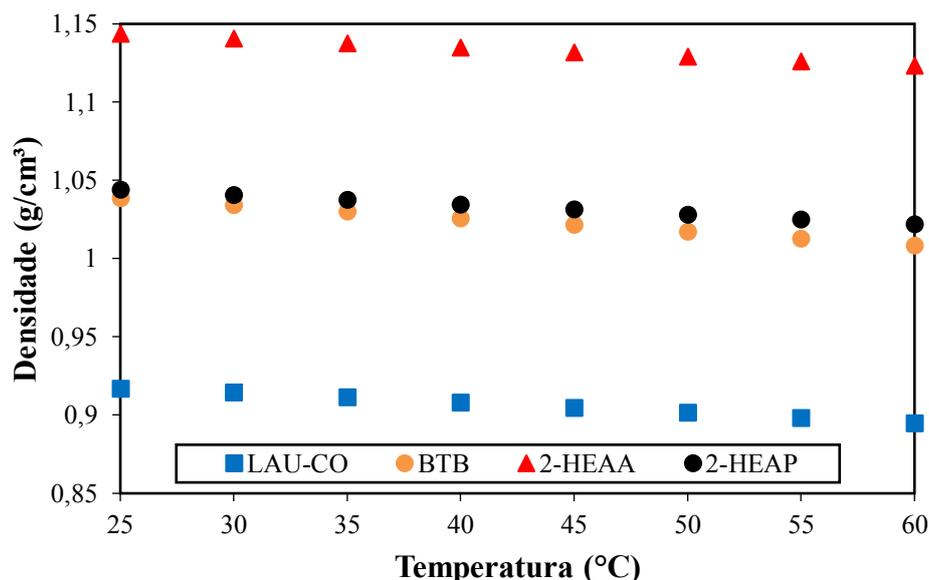
A viscosidade e a densidade dos líquidos iônicos laurato de colina, butirato de butirolactama, acetato de 2-hidroxiethylamônio e propanoato de 2-hidroxiethylamônio foram determinadas para diferentes temperaturas, e os resultados estão apresentados nas Figuras 18 e 19, respectivamente.

Figura 18 - Viscosidade dinâmica (mPa.s) dos líquidos iônicos LAU-CO, BTB, 2-HEAA e 2-HEAP a diferentes temperaturas.



Fonte: Autora (2023)

Figura 19 - Densidade (g/cm^3) dos líquidos iônicos LAU-CO, BTB, 2-HEAA e 2-HEAP a diferentes temperaturas.



Fonte: Autora (2023)

Como esperado, observou-se que ambas as propriedades diminuíram com o aumento da temperatura para todos os líquidos iônicos. Isso ocorre porque a viscosidade depende da força interativa entre as moléculas, nesse sentido, quando o calor é aplicado aos fluídos, elas podem deslizar umas sobre as outras mais facilmente, tornando o líquido menos viscoso (KRISNANGKURA; YIMSUWAN; PAIRINTRA, 2006). Para o 2-HEAP, por exemplo, a viscosidade diminuiu de 374,77 mPa.s para 60,242 mPa.s quando a temperatura foi elevada de 25 °C para 60 °C. Em relação à densidade, a elevação da temperatura leva ao aumento da energia cinética das moléculas, que se distanciam provocando o aumento do volume, comportamento que leva à diminuição da densidade (KILARU; BAKER; SCOVAZZO, 2007).

O tipo de cátion e ânion que compõe o líquido iônico também exerce grande influência sobre estas propriedades físicas. De modo geral, a densidade diminui com o aumento do comprimento da cadeia alquila como resultado do aumento da fração de grupos metileno ($-\text{CH}_2$) (MARTINS *et al.*, 2016), o que pode explicar a tendência de redução da densidade na seguinte sequência: 2-HEAA > 2-HEAP > BTB > LAU-CO. Sob este aspecto, o laurato de colina é o que apresenta a maior cadeia alquila e, conseqüentemente, a menor densidade em todas as temperaturas.

Devido aos altos pesos moleculares e às múltiplas interações intermoleculares, como ligações de hidrogênio, interações dispersivas e eletrostáticas, a maioria dos líquidos iônicos exibem maiores viscosidades do que os solventes moleculares comuns (MARTINS *et al.*,

2016), a exemplo dos líquidos iônicos 2-HEAA e 2-HEAP, que apresentaram elevada viscosidade a 25 °C (587,41 mPa.s e 374,77 mPa.s, respectivamente) quando comparados aos demais líquidos iônicos deste estudo. Ambos possuem 3 hidrogênios ligados ao nitrogênio em sua cadeia catiônica, o que possibilita o estabelecimento de ligações cruzadas, elevando a viscosidade (FERREIRA *et al.*, 2022). O BTB, por sua vez, foi o que apresentou a menor viscosidade nas temperaturas estudadas, isso porque líquidos iônicos à base de lactâmicos apresentam fraca interação iônica devido à sua menor capacidade de formar fortes pontes de hidrogênio entre os átomos de nitrogênio do cátion e do ânion (BESSA *et al.*, 2022). Nesse sentido, a partir dos dados apresentados, observa-se que líquidos iônicos com diferentes viscosidades podem ser obtidos alterando-se o cátion e o ânion.

Conhecer a viscosidade de substâncias de interesse é de grande importância do ponto de vista da engenharia, visto que é fundamental para cálculos de transferência de massa, modelagem, fluxo de fluido e projeto de equipamentos, sendo indispensável quando se considera o aumento de escala de aplicações baseadas em líquidos iônicos (MARTINS *et al.*, 2016; KHAN *et al.*, 2017). Segundo Zhang *et al.* (2015), a alta viscosidade LIs é geralmente considerada uma séria desvantagem do ponto de vista laboratorial e industrial, visto que dificulta as operações de agitação, separação, mistura e transporte. Nesse sentido, pensando do ponto de vista da aplicação em remediação de derramamento de petróleo, espera-se que líquidos iônicos com baixas viscosidades sejam mais adequados, visto que sua interação com o petróleo e com as superfícies as quais ele está aderido seria mais eficiente.

5.1.4 Teste de miscibilidade

A miscibilidade dos líquidos iônicos e das soluções de MEA-AL e MEA-AO em água e em solução de NaCl a 3,5% m/v está apresentada na Tabela 4. Nenhuma das misturas binárias apresentou turbidez ao longo da titulação, indicando a completa miscibilidade dos titulantes em ambos os solventes testados. A solubilidade dos líquidos iônicos em água é fortemente influenciada pela estrutura dos seus cátions e ânions, principalmente no que diz respeito ao tamanho da cadeia carbônica ácida, já que o aumento do comprimento leva à redução da hidrofiliabilidade (BESSA *et al.*, 2020). Nesse sentido, a completa miscibilidade dos líquidos iônicos BTB, 2-HEAA e 2-HEAP pode ser atribuída à menor cadeia carbônica dos ácidos e, conseqüentemente, menor hidrofobicidade, bem como à alta polaridade dos cátions e sua capacidade de estabelecer ligações de hidrogênio com as moléculas de água (RODRIGUES *et al.*, 2021). A miscibilidade é um fator importante para a aplicação em

remediação de derramamento de petróleo no mar, visto que é uma das limitações dos surfactantes químicos convencionais, o que acaba influenciando na interação com a mancha de óleo e, conseqüentemente, reduzindo a eficiência de dispersão.

Tabela 4 - Dados de miscibilidade dos líquidos iônicos BTB, 2-HEAA, 2-HEAP e das soluções de MEA-AL e MEA-AO em água e em solução de NaCl 3,5% m/v a 30 °C.

Titulante	Solvente	Miscibilidade
BTB	Água deionizada	Completamente miscível
	Solução NaCl 3,5% m/v	Completamente miscível
2-HEAA	Água deionizada	Completamente miscível
	Solução NaCl 3,5% m/v	Completamente miscível
2-HEAP	Água	Completamente miscível
	Solução NaCl 3,5% m/v	Completamente miscível
LAU-CO	Água deionizada	Completamente miscível
	Solução NaCl 3,5% m/v	Completamente miscível
MEA-AL	Água deionizada	Completamente miscível
	Solução NaCl 3,5% m/v	Completamente miscível
MEA-AO	Água deionizada	Completamente miscível
	Solução NaCl 3,5% m/v	Completamente miscível

Fonte: Autora (2023)

Em relação ao LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO seria esperada uma baixa solubilidade em água devido à hidrofobicidade da grande cadeia carbônica dos ácidos graxos que os compõe. Entretanto, a associação destes ácidos com os contra-íons orgânicos monoetanolamina e colina impede a cristalização em solução aquosa, reduzindo o ponto de Krafft para ser inferior à temperatura ambiente e aumentando a solubilidade em água (LI *et al.*, 2021; WOLFRUM *et al.*, 2022). O ponto de Krafft é um critério para definir a solubilidade de um surfactante e corresponde à temperatura na qual as cadeias alquil fundem resultando na dissolução de cristais de surfactante em micelas e monômeros (DAVE; JOSHI, 2017). A associação dos ácidos láurico e oleico com os contra-íons orgânicos resultam em temperaturas de Krafft menores que 0 °C (SHAH *et al.*, 2018), provocando um aumento significativo de sua solubilidade e, conseqüentemente, expandindo as aplicações desses surfactantes.

Também foi observado que mesmo com a presença do NaCl as substâncias testadas mantiveram-se solúveis. Segundo Chang, Chen e Peng (2018), a presença de eletrólitos na

água geralmente afeta a solubilidade de um composto através dos efeitos de *salting-out* e *salting-in*. O *salting-out* diminui a solubilidade e ocorre em concentrações elevadas de sal enquanto o *salting-in* aumenta a solubilidade de um composto e ocorre em baixas concentrações de sal. Nesse sentido, o NaCl pode ter contribuído para a miscibilidade do BTB, 2-HEAA, 2-HEAP, LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO em água através do efeito *salting-in*, aumentando o número de moléculas de água disponíveis para o estabelecimento de ligações de hidrogênio com a porção hidrofílica (AHMED *et al.*, 2018; KANG *et al.*, 2020).

5.4 Tensão superficial dos líquidos iônicos BTB, 2-HEAA e 2-HEAP

A tensão superficial de soluções aquosas dos líquidos iônicos BTB, 2-HEAA e 2-HEAP a 30 °C foi determinada variando-se a concentração. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5. A tensão superficial não seguiu a tendência que era esperada, isto é, a redução contínua com o aumento da concentração de líquido iônico (SAKTHIVEL *et al.*, 2015), visto que, para o BTB, nas concentrações de 300 ppm, 500 ppm, 800 ppm, 5000 ppm e 10000 ppm houve um aumento da tensão superficial em relação à água deionizada (52 mN/m). Isso também foi observado nas soluções contendo o 2-HEAA a partir de 200 ppm e nas soluções contendo o 2-HEAP, exceto nas concentrações de 800 ppm e 7000 ppm. A ausência de moléculas de líquido iônico na superfície da solução, bem como sua orientação, pode ser a razão deste comportamento, já que a redução da tensão é provocada pela preferência da molécula em se orientar de modo que sua cabeça hidrofílica seja direcionada para dentro da água e a calda hidrofóbica para fora, interrompendo as ligações de hidrogênio na interface ar-água (RUSSO; HOFFMANN, 2011; SMITH *et al.*, 2022). Sob este aspecto, o curto comprimento das cadeias alquila dos líquidos iônicos butirato de butirolactama, acetato de 2-hidroxietilamônio e propanoato de 2-hidroxietilamônio pode ter influenciado essa orientação devido a menor hidrofobicidade (BARARI *et al.*, 2022).

Para o BTB e o 2-HEAA houve uma pequena diminuição da tensão na concentração de 100 ppm, sendo 46,8 mN/m e 48,1 mN/m, respectivamente, os valores mínimos encontrados, correspondendo a uma redução de 10% e 7,5% em relação à água deionizada. Para o 2-HEAP o valor mínimo encontrado foi de 51,1 mN/m a 800 ppm, uma redução de 1,7%. Nesse sentido, a redução máxima de tensão obtida com os líquidos iônicos deste estudo foi de 10%.

Sakthivel *et al.* (2015), determinaram a tensão superficial de uma solução aquosa com líquidos iônicos aromáticos baseados em imidazólio e observou redução da tensão entre 15%

a 30% em relação ao controle nas temperaturas de 15 °C a 45 °C, mostrando que são mais eficientes do que os líquidos iônicos deste estudo. Isto pode ser explicado pela diferença entre os comprimentos de cadeia, isto é, desempenhos ruins de redução de tensão superficial são observados para líquidos iônicos que apresentam cadeias curtas, como é o caso do BTB, 2-HEAA e 2-HEAP. A redução da tensão superficial é um importante parâmetro de eficácia de um surfactante e está relacionada a sua capacidade de adsorver-se na interface ar-água, minimizando a força de coesão entre as moléculas e influenciando as propriedades de superfície, mesmo em baixas concentrações (QAZI *et al.*, 2020). Nesse sentido, pôde-se constatar que os líquidos iônicos butirato de butirolactama, propanoato de 2-hidroxiethylamônio e acetato de 2-hidroxiethylamônio não apresentam boa capacidade tensoativa.

Tabela 5 - Tensão superficial (mN/m) dos líquidos iônicos BTB, 2-HEAA e 2-HEAP em água deionizada a 30 °C.

Concentração (ppm)	Tensão superficial (mN/m)		
	BTB	2-HEAA	2-HEAP
0	52,0 ± 0,10	52,0 ± 0,10	52,0 ± 0,10
100	46,8 ± 0,07	48,1 ± 0,11	53,3 ± 0,04
200	49,8 ± 0,04	62,0 ± 0,22	56,8 ± 0,06
300	56,6 ± 0,02	60,3 ± 0,05	60,6 ± 0,05
500	50,2 ± 0,04	65,8 ± 0,20	52,5 ± 0,05
800	53,9 ± 0,14	62,4 ± 0,60	51,1 ± 0,00
5000	50,2 ± 0,14	70,8 ± 0,00	59,1 ± 0,20
7000	49,7 ± 0,05	54,7 ± 0,30	51,8 ± 0,00
10000	52,6 ± 0,05	52,6 ± 0,10	52,8 ± 0,04

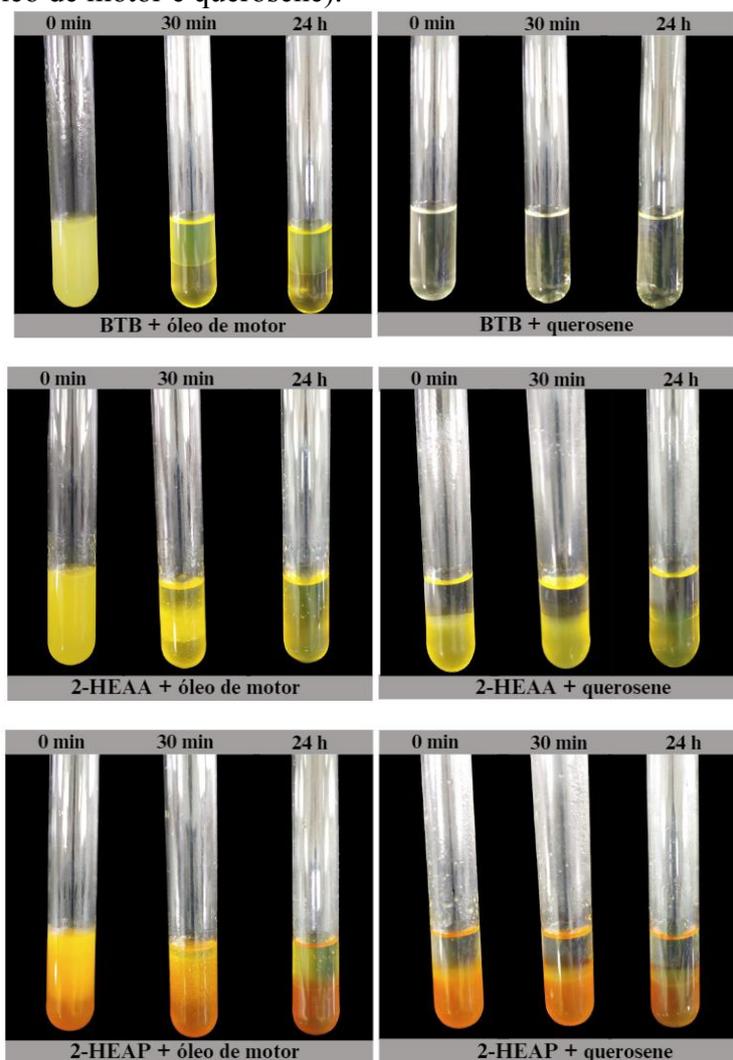
Fonte: Autora (2023)

5.5 Índice de emulsificação dos líquidos iônicos BTB, 2-HEAA e 2-HEAP

A Figura 20 mostra a estabilidade das emulsões formadas entre os líquidos iônicos BTB, 2-HEAA e 2-HEAP e as fontes de hidrocarboneto (querosene e óleo de motor) após 30 minutos e 24 horas de repouso. Observa-se que após 30 minutos a emulsão entre o BTB e o óleo de motor foi completamente desfeita e as fases separaram-se totalmente, demonstrando que não é estável. Em relação ao querosene não houve nem mesmo a formação de emulsão

com a agitação vigorosa, o que também ocorreu para o 2-HEAA e o 2-HEAP. Com o óleo de motor, observa-se que para estes dois líquidos iônicos uma fase emulsionada permaneceu na interface após 30 minutos, no entanto, se desfez completamente após 24 horas de repouso. Estes resultados indicam que os líquidos iônicos estudados não produzem emulsões estáveis, corroborando com o comportamento encontrado na análise de tensão superficial, atestando que eles não apresentam atividade surfactante, já que não modificaram eficientemente as propriedades de superfície dos sistemas. Por esse motivo, não foram utilizados nas demais análises deste trabalho.

Figura 20 - Estabilidade das emulsões formadas entre os líquidos iônicos e as fontes de hidrocarboneto (óleo de motor e querosene).



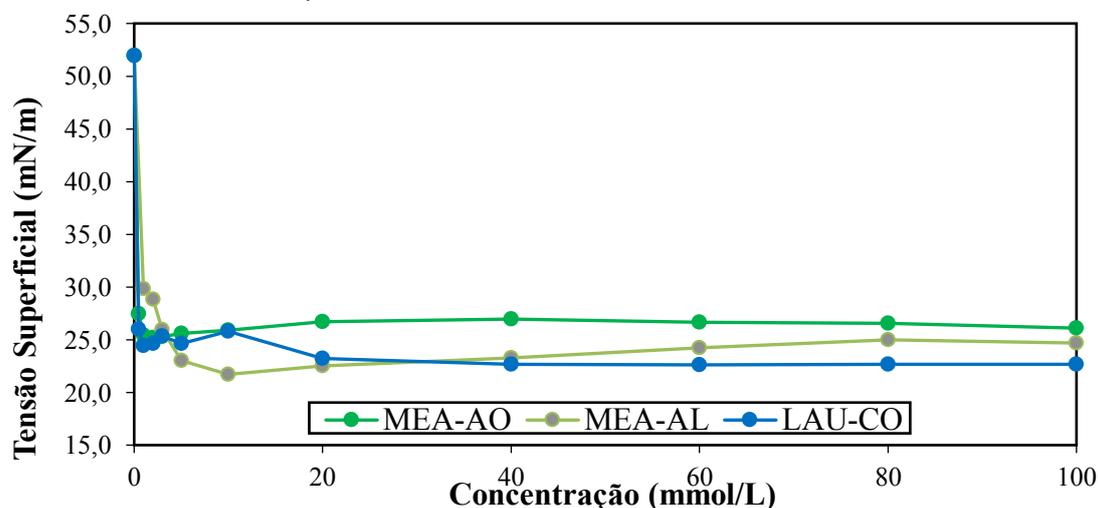
Fonte: Autora (2023)

5.6 Tensão superficial e concentração micelar crítica (CMC) dos surfactantes baseados em ácidos graxos

A tensão superficial é uma das propriedades fundamentais para caracterizar a interface de um sistema e seu comportamento ajuda a definir quando os surfactantes atingem a CMC, isto é, a concentração na qual as soluções de tensoativos começam a formar micelas em grande quantidade e a tensão não é mais significativamente reduzida à medida que a concentração de surfactante aumenta (KHAN *et al.*, 2008; MARTÍNEZ-BALBUENA *et al.*, 2017). Nesse sentido, a tensão superficial dos surfactantes baseados em ácidos graxos MEA-AO, MEA-AL e LAU-CO foi determinada em diferentes concentrações a 30 °C.

A partir da Figura 21, observa-se que os três surfactantes analisados diminuíram significativamente a tensão superficial da água. O LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO alcançaram, respectivamente tensões de 22,7 mN/m, 21,7 mN/m e 25,2 mN/m a 30 °C (Tabela 5), correspondendo a uma redução de mais de 50% em relação à água deionizada (controle). Os valores foram muito menores do que aqueles obtidos para os líquidos iônicos BTB, 2-HEAP e 2-HEAA, o que pode estar relacionado ao maior comprimento da cadeia alquila, que favorece uma adsorção mais forte na interface ar-água em comparação com as moléculas menores (BARARI *et al.*, 2022). Este comportamento é influenciado pela presença de mais pontes metileno (-CH₂-) na estrutura aniônica dos surfactantes LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO que elevam seu caráter de hidrofobicidade e aumentam a atividade superficial (SAIEN; ASADABADI, 2015; ZUO *et al.*, 2023).

Figura 21 - Tensão superficial do MEA-AO, MEA-AL e LAU-CO em água deionizada a 30 °C em diferentes concentrações.



Fonte: Autora (2023)

O LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO também foram mais eficientes na redução da tensão do que o surfactante baseado em imidazólio: cloreto de 1-butil-3-metil imidazólio, cuja tensão mínima a 45 °C foi de 50,45 mN/m, levando-se em consideração ainda que o aumento da temperatura diminui a tensão superficial (SAKTHIVEL *et al.*, 2015). Felix *et al.* (2019) relataram uma tensão mínima de 31,8 mN/m utilizando o biossurfactante semipurificado produzido por *Bacillus subtilis*. Cai *et al.* (2021) determinaram a tensão superficial de soluções aquosas do surfactante químico Corexit EC9500A, geralmente utilizado em remediação de derramamento de petróleo no mar, e obtiveram o valor mínimo de 39,96 mN/m a 20 °C. Para o dodecil sulfato de sódio (SDS), surfactante também utilizado em remediação, foi encontrado o valor mínimo de 32,43 mN/m a 35 °C (NIRAULA *et al.*, 2018). Em aplicações práticas de remediação de derramamento de óleo, a redução da tensão é um fator importante, visto que auxilia na dispersão do óleo em pequenas gotículas, cuja menor área superficial torna-o mais facilmente degradável pelas bactérias nativas do oceano (OWOSEN *et al.*, 2014).

Na Figura 21 observa-se que a tensão atinge um valor mínimo para todos os surfactantes e, a partir deste ponto, não ocorrem mais mudanças significativas, visto que a concentração micelar crítica foi alcançada. Sabe-se que propriedades interfaciais importantes, como a detergência e solubilização são afetadas pela existência de micelas em solução (EL-SUKKARY *et al.*, 2008) e, por esse motivo, a CMC é amplamente utilizada como índice para avaliar a atividade de superfície de um surfactante. Nesse sentido, a CMC do LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO foi obtida a partir da interseção entre as retas ajustadas aos dados pré-CMC e pós-CMC (APÊNCIDE A) e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Concentração micelar crítica (CMC) e tensão superficial mínima dos surfactantes LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO a 30 °C.

Surfactante	CMC (mmol/L)	Tensão mínima (mN/m)
LAU-CO	29,9	22,7 ± 0,06
MEA-AL	8,5	21,7 ± 0,03
MEA-AO	1,2	25,2 ± 0,00

Fonte: Autora (2023)

É importante destacar que existe uma diferença entre um surfactante eficaz e um eficiente. A eficácia diz respeito ao valor mínimo ao qual a tensão superficial pode ser

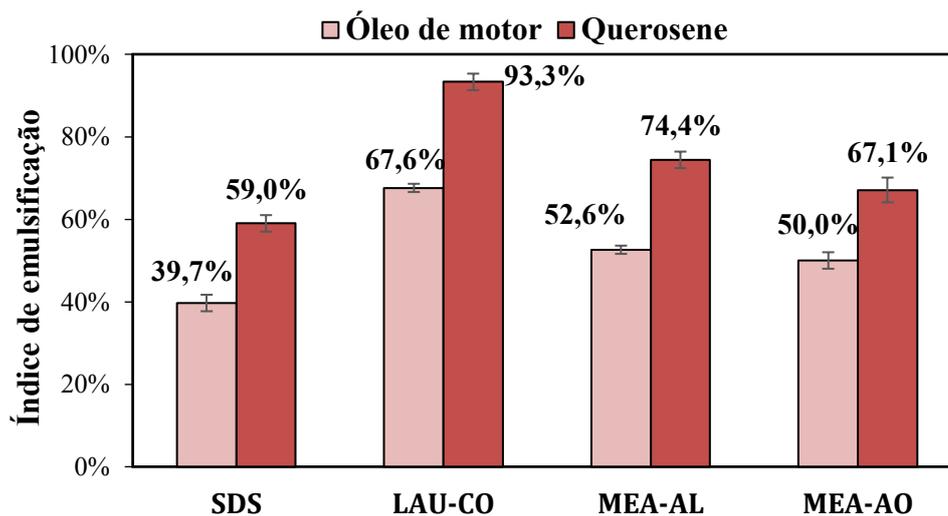
reduzida, enquanto a eficiência é medida pela concentração de tensoativo necessária para reduzir significativamente a tensão superficial da água, ou seja, a CMC (VAZ *et al.*, 2012). Nesse sentido, observa-se que o MEA-AO foi o surfactante mais eficiente, enquanto o MEA-AL foi o mais eficaz, já que provocou a maior redução da tensão superficial. Além disso, foi necessária uma maior concentração de LAU-CO para reduzir significativamente a tensão. Ainda assim, de modo geral, todos os surfactantes apresentaram excelente atividade de superfície mesmo em baixas concentrações. O MEA-AO apresentou CMC inferior ao do SDS, que é de 8,1 mmol/L (JOHNSON; TYRODE, 2005) e dos surfactantes puros Tween 20 e Tween 80, que têm CMC de 2,4 mmol/L e 2,5 mmol/L, respectivamente (SMITH *et al.*, 2022).

Esse é um parâmetro importante quando se pensa na aplicação em remediação de derramamento de óleo, já que uma preocupação é o volume de dispersante e solvente de hidrocarbonetos introduzidos no ecossistema marinho com consequências econômicas e ambientais (HEMMER *et al.*, 2011). Assim, surfactantes que podem reduzir significativamente a tensão em menores concentrações são mais vantajosos.

5.7 Índice de emulsificação dos surfactantes baseados em ácidos graxos

As emulsões são uma dispersão de um líquido em outro líquido imiscível na forma de pequenas gotículas normalmente estabilizadas pela adição de emulsificantes (OWOSEN *et al.*, 2014). Na área de remediação de derramamento de óleo, a estabilidade da emulsão formada por surfactantes é um fator importante, visto que as gotículas de óleo devem permanecer dispersas para facilitar a biodegradação. Nesse sentido, o índice de emulsificação após 24 h dos surfactantes baseados em ácidos graxos LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO foi determinado utilizando as fontes de hidrocarboneto: querosene e óleo de motor. Os resultados, apresentados na Figura 22, também foram comparados com o surfactante convencional dodecil sulfato de sódio (SDS).

Figura 22 - Índice de emulsificação dos surfactantes baseados em ácidos graxos na concentração de 100 mmol/L.



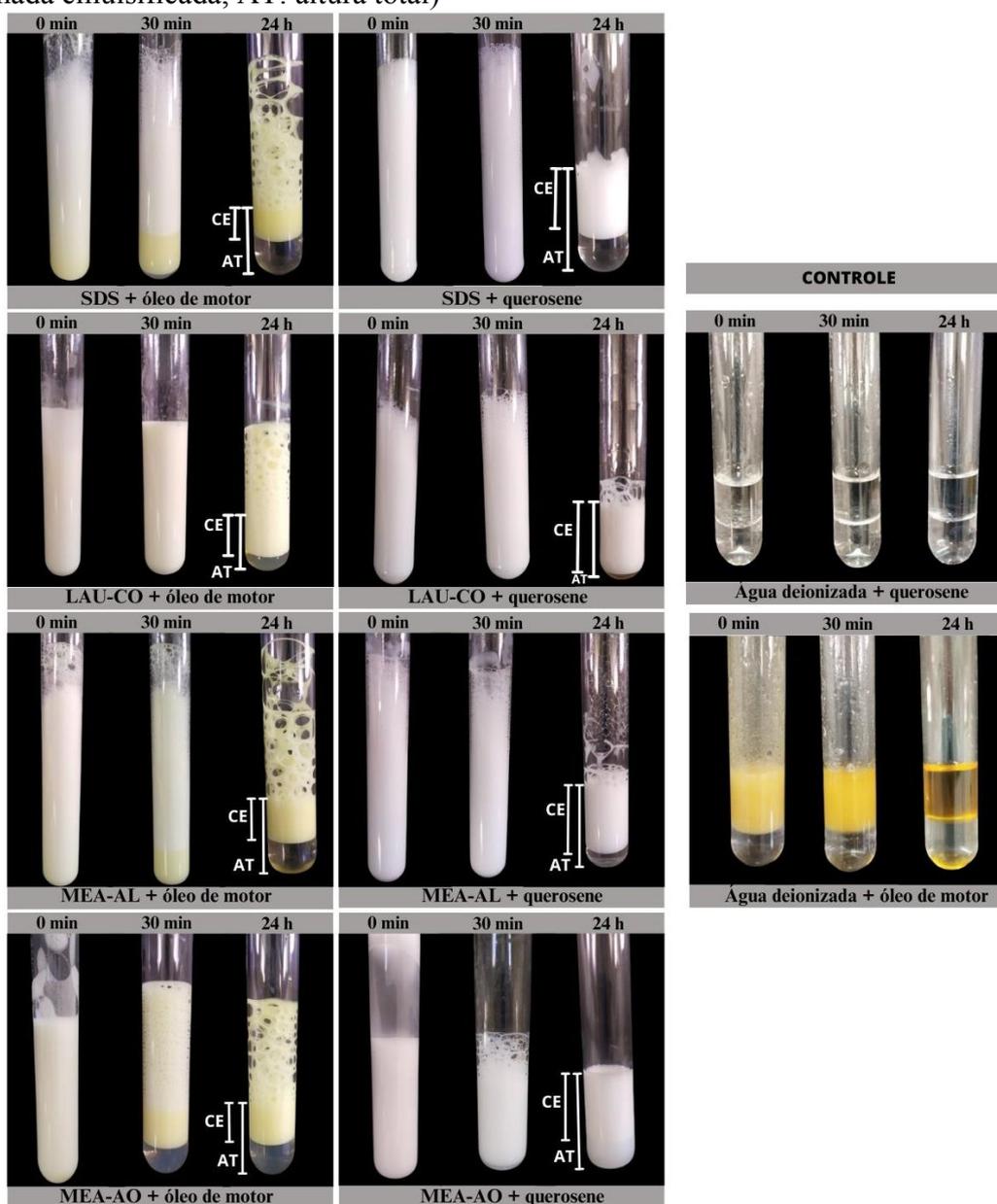
Fonte: Autora (2023)

Segundo Sousa *et al.* (2014), uma emulsão é considerada estável se 50% ou mais de seu volume original for retido após 24 h. Nesse sentido, pode-se concluir que todos os surfactantes baseados em ácidos graxos testados formaram emulsões estáveis com ambas as fontes de hidrocarboneto. As emulsões formadas pelo LAU-CO foram mais estáveis do que aquelas formadas pelo MEA-AL e MEA-AO, além disso, todos foram mais estáveis do que as emulsões produzidas pelo surfactante convencional SDS. Os resultados foram melhores do que aquele obtido por Abdel-Mawgoud *et al.* (2008), que encontrou índice de emulsificação (24 h) de 62,5% entre o biossurfactante surfactina produzido por *Bacillus subtilis* e querosene. Shahaliyan, Safahieh e Abyar (2015) encontraram índices de emulsificação (24 h) em relação ao querosene de 46% e 6,5%, respectivamente, utilizando o meio de sal mineral de *Pseudomonas sp.* e *Bacillus sp.* Felix *et al.* (2019) determinaram o índice de emulsificação (24 h) entre o querosene e a surfactina produzida por *Bacillus LAMI002* e obtiveram o valor de 60%. Selva *et al.* (2021) determinaram o índice de emulsificação entre o óleo de motor e um biossurfactante vegetal produzido a partir do extrato de *Eichhornia crassipes* e obtiveram o valor de 67,4%, próximo ao do LAU-CO (67,6%). Nesse sentido, os surfactantes estudados demonstraram alta capacidade de emulsificar compostos hidrofóbicos.

Percebe-se também que a estabilidade não depende apenas do potencial emulsificante dos surfactantes, mas também do tipo de fonte de hidrocarboneto, visto que o índice de emulsificação foi maior para o querosene do que para o óleo de motor. Esta diferença de comportamento sugere que os surfactantes testados formam emulsões mais estáveis com hidrocarbonetos de cadeia curta, visto que, o querosene é composto por hidrocarbonetos de

menor peso molecular, com cadeias carbônicas variando entre 8 e 16 átomos, enquanto o óleo de motor contém uma ampla gama de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, com comprimentos de cadeia variando de C_{16} a C_{32} (KUPAREVA *et al.*, 2012; RANUCCI *et al.*, 2018). Observa-se na Figura 23 que as emulsões formadas com o querosene permaneceram estáveis após 30 minutos, enquanto aquelas formadas com o óleo de motor perderam estabilidade no mesmo período, com exceção do LAU-CO, cuja emulsão manteve-se estável para as duas fontes hidrofóbicas.

Figura 23 - Emulsões formadas entre os surfactantes baseados em ácidos graxos e as fontes de hidrocarboneto (óleo de motor e querosene) nos tempos 0 min, 30 min e 24 h. (CE: altura da camada emulsificada, AT: altura total)

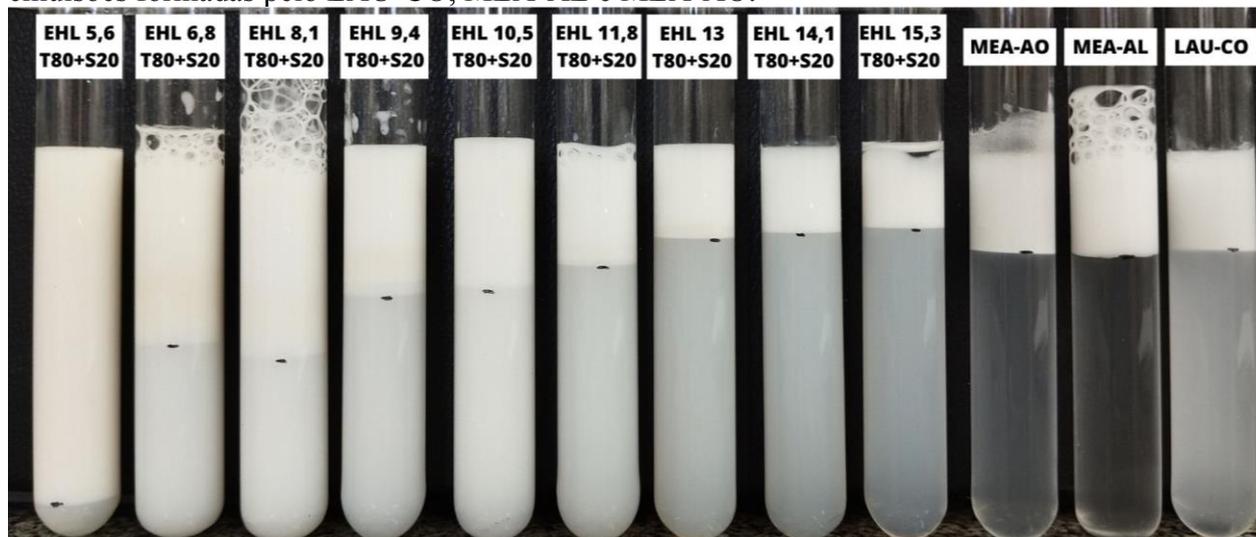


Fonte: Autora (2023)

5.8 Equilíbrio hidrofílico-lipofílico (EHL)

O EHL é uma medida do equilíbrio entre os grupos hidrofílicos e lipofílicos de uma molécula de surfactante e indica sua tendência de se solubilizar em óleo ou água. Nesse sentido, é uma propriedade importante no processo de emulsificação e, conseqüentemente, na seleção de surfactantes para uso como dispersantes em derramamentos de óleo, visto que determina o tipo de emulsão que o surfactante tende a produzir, isto é, emulsões de água em óleo (A/O) ou de óleo em água (O/A) (CHENG *et al.*, 2020; LESLIE; KARDENA; HELMY, 2021). Segundo Lima *et al.* (2019), tensoativos com números de EHL entre 3 e 6 são solúveis em óleo e estabilizam emulsões A/O, valores de EHL entre 8 e 16 são preferencialmente solúveis em água e estabilizam emulsões O/A. A Figura 24 mostra as emulsões formadas entre o óleo de parafina e a mistura dos surfactantes Span 80 e Tween 20 com valores de EHL variando entre 5,6 e 15,3.

Figura 24 – Emulsões formadas entre a água, o óleo de parafina e a mistura dos surfactantes Tween 80 e Span 20 para obtenção de escala de EHL (5,6 a 15,3) e comparação com as emulsões formadas pelo LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO.



Fonte: Autora (2023)

É possível observar que a estabilidade das emulsões mudou de acordo com os valores de equilíbrio hidrofílico-lipofílico, sendo as mais estáveis aquelas que foram preparadas com uma maior proporção de Span 80. Sob este aspecto, comparando as emulsões formadas pelos surfactantes MEA-AL, MEA-AO e LAU-CO com as emulsões formadas pelos surfactantes de referência, percebe-se que o valor de EHL está compreendido entre 11,8 e 13,0, indicando que os tensoativos em estudo produzem preferencialmente emulsões do tipo óleo em água, o

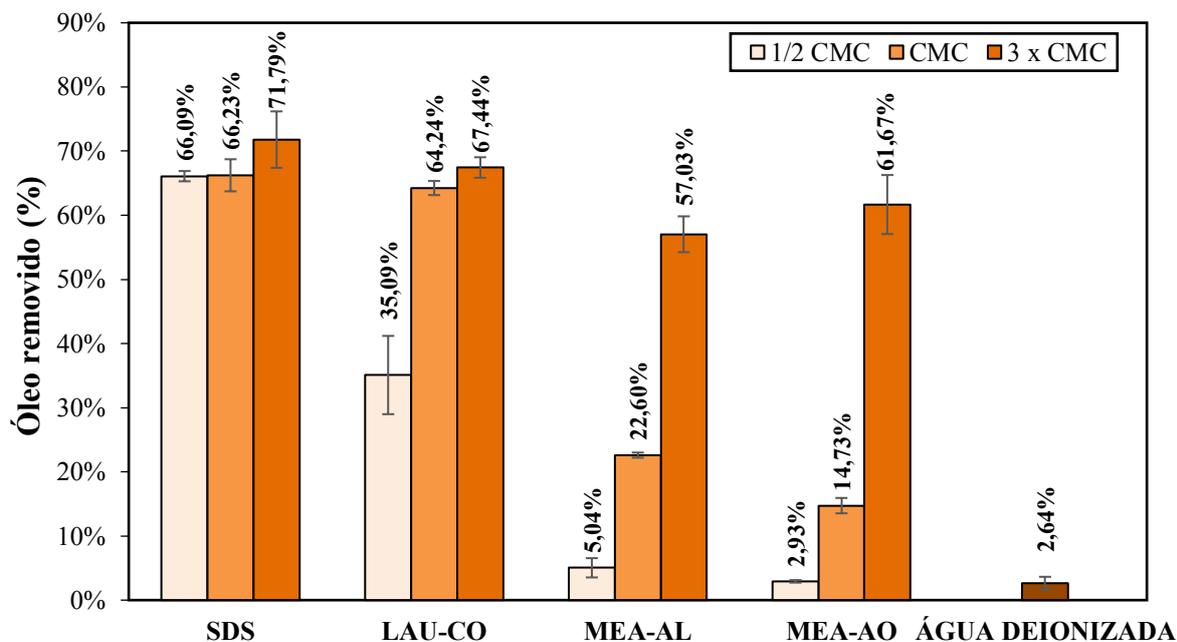
que está de acordo com o pretendido em relação à aplicação em remediação de derramamento de petróleo, visto que, segundo Zhu *et al.* (2022), surfactantes com altos valores de EHL possuem alta eficácia de dispersão de óleo.

Apesar de bastante utilizada para descrever as características e eficácia dos dispersantes na formação de sistemas de emulsão e microemulsão, a escala EHL sozinha não é ferramenta suficiente para avaliação da capacidade de dispersão de um surfactante, visto que não leva em consideração as fortes interações moleculares em um sistema surfactante/óleo/água e as condições do sistema, como temperatura e salinidade (FARAHANI; ZHENG, 2022).

5.9 Remoção de óleo de motor da areia por meio de ensaio cinético

A lavagem utilizando surfactantes para remoção de poluentes hidrofóbicos que se aderem à superfície das partículas do solo tem sido proposta como uma tecnologia de remediação promissora, podendo ser aplicada como um processo *ex-situ* ou *in-situ* a fim de dessorver e concentrar os contaminantes na fase líquida sem modificá-los quimicamente (URUM; PEKDEMIR; ÇOPUR, 2004; SILVA *et al.*, 2021). Dessa forma, a remoção de óleo de motor da areia foi determinada através de ensaio cinético utilizando para lavagem soluções aquosas dos surfactantes LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO a $\frac{1}{2}$ da CMC, na CMC e 3 vezes a CMC. Além disso, o dodecil sulfato de sódio (SDS) e a água foram utilizados como controle. Os resultados estão apresentados nas Figuras 25 e 26. Observa-se que o aumento da concentração provocou uma remoção mais eficiente do óleo da areia e os surfactantes baseados em ácidos graxos apresentaram elevada taxa de remoção de óleo acima da CMC, sendo o LAU-CO o mais eficiente (67,44%), seguido do MEA-AO (61,67%) e do MEA-AL (57,03%). O SDS removeu 66,23% do óleo na CMC, resultado semelhante ao obtido por Chaprão *et al.* (2015), de 63%, com agitação a 28 °C e 150 rpm por 24 h. Nesse sentido, os surfactantes baseados em ácidos graxos analisados neste estudo apresentaram valores de remoção próximos ao do SDS na concentração acima da CMC.

Figura 25 - Óleo de motor removido da areia após ensaio cinético com os surfactantes SDS, LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO a $\frac{1}{2}$ da CMC, na CMC e 3 vezes a CMC.



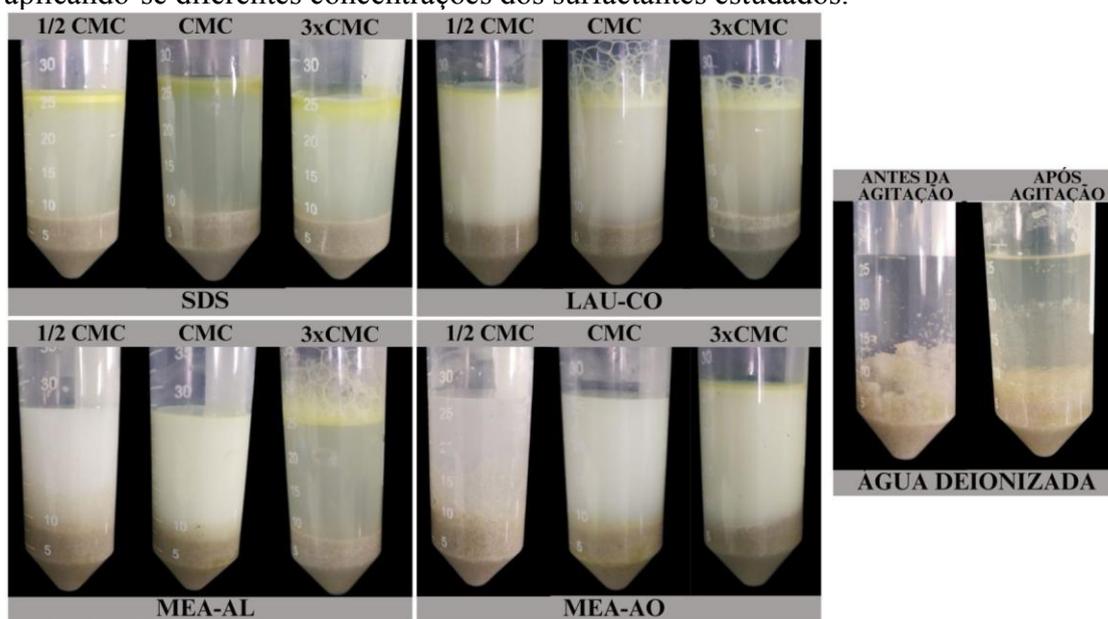
Fonte: Autora (2023)

A remoção de óleo da areia pode ocorrer através de dois mecanismos principais: mobilização e solubilização (LIU *et al.*, 2021). A mobilização atua reduzindo a tensão superficial e interfacial, diminuindo a força capilar e alterando a molhabilidade da superfície sólida, o que facilita a liberação das gotículas de óleo da areia. Isso porque a extremidade hidrofóbica dos monômeros surfactantes adsorve-se na superfície do sólido contaminado com óleo e lentamente penetra e se difunde ao longo da interface óleo/sólido, formando uma camada de adsorção hidrofílica e mudando a molhabilidade da superfície sólida, facilitando a transferência do óleo para a fase líquida (REN *et al.*, 2020). Este mecanismo de mobilização ocorre em concentrações abaixo da CMC, nas quais o surfactante reduz a tensão superficial e interfacial entre os sistemas ar/água, óleo/água e solo/água. Já o mecanismo de solubilização ocorre acima da CMC e a solubilidade do óleo aumenta drasticamente devido à agregação das micelas dos surfactantes. A extremidade hidrofóbica das moléculas de surfactante se agrupa dentro da estrutura da micela e a extremidade hidrofílica fica exposta à fase aquosa. Nesse sentido, o interior hidrofóbico da micela interage com as moléculas de óleo e esse processo de incorporação é conhecido como solubilização (URUM; PEKDEMIR, 2004; JAVANBAKHT; GOUAL, 2016).

Levando estes aspectos em consideração, observa-se na Figura 25 que os surfactantes baseados em ácidos graxos só promoveram alta remoção de óleo da areia acima da CMC, indicando que o mecanismo envolvido predominantemente é a solubilização, como resultado do aumento da micelização. Por outro lado, o SDS apresentou alta remoção de óleo tanto abaixo quanto acima da CMC, indicando que tanto o mecanismo de solubilização quanto o de mobilização estão envolvidos. Esta alta eficiência de remoção do SDS pode estar relacionada a sua estrutura química, visto que sua cabeça hidrofílica é carregada negativamente, promovendo a repulsão entre o dodecil sulfato de sódio e as partículas de areia. Consequentemente, ocorre menor perda de monômeros de SDS por adsorção do solo em comparação com os demais surfactantes testados, cujas cabeças hidrofílicas são carregadas positivamente (URUM; PEKDEMIR, 2004).

Na Figura 26 é possível observar o óleo que foi removido da areia pelos surfactantes baseados em ácidos graxos, mostrando que podem ser usados para remover eficientemente hidrocarbonetos do solo quando aplicados em concentrações acima da CMC.

Figura 26 - Óleo de motor removido da areia após 24 h de agitação (150 ciclos/minuto) a 30 °C aplicando-se diferentes concentrações dos surfactantes estudados.



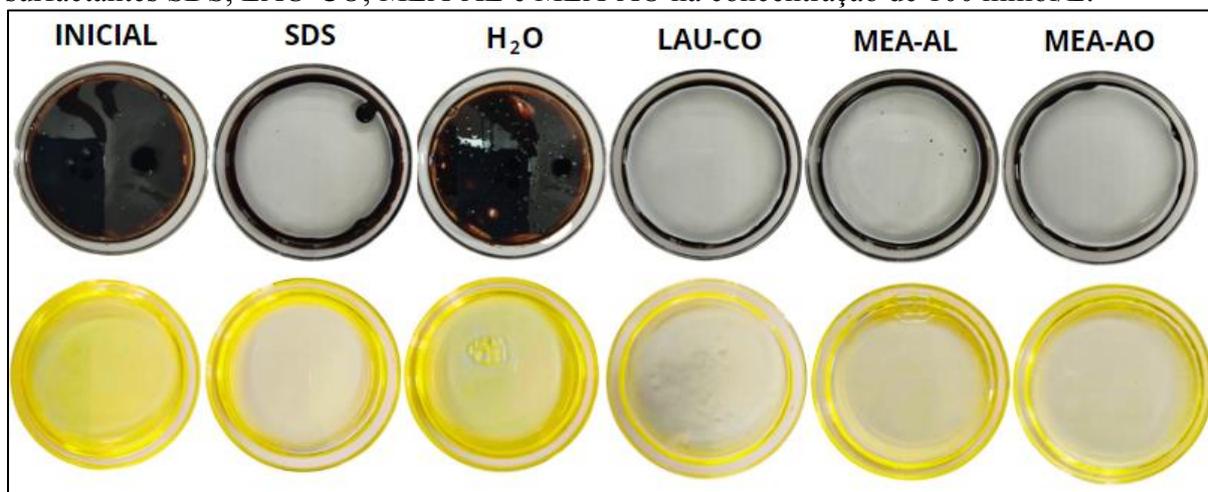
Fonte: Autora (2023)

5.10 Área de deslocamento de óleo

O deslocamento do óleo é um método utilizado para estimar a atividade/eficácia do surfactante em formar uma zona clara em virtude da dispersão do óleo (ASHISH;

DEBNATH, 2018). Na Figura 27 observa-se que nenhuma atividade de dispersão foi percebida adicionando-se água ao petróleo bruto médio (24 °API) e ao óleo de motor. Já para os surfactantes testados, houve a formação de um halo em ambas as fontes de hidrocarboneto, indicando que são capazes de dispersá-las.

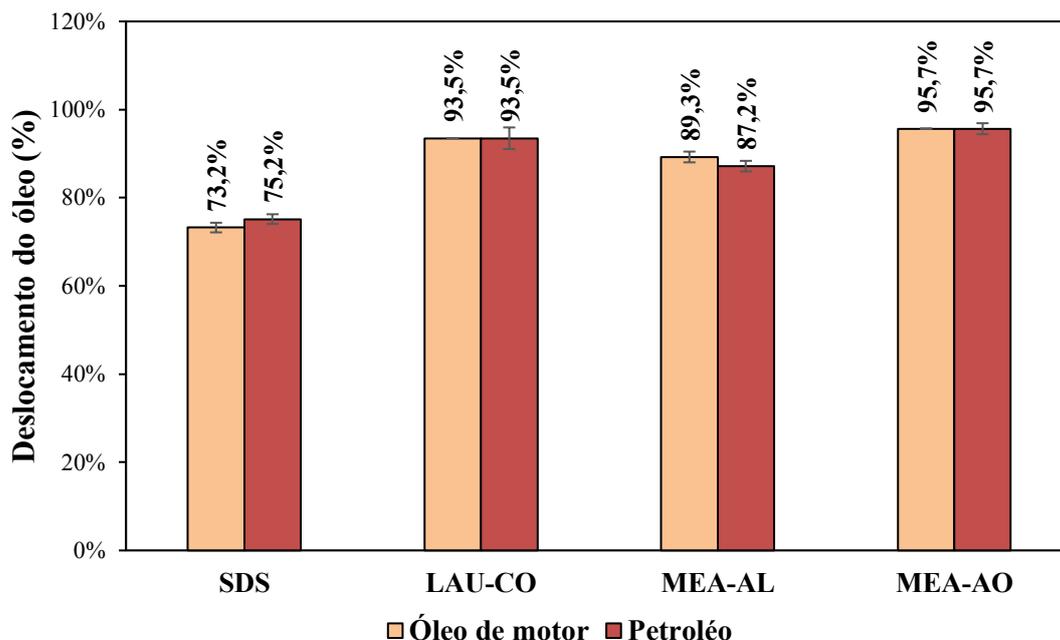
Figura 27 - Áreas de deslocamento de petróleo bruto e óleo de motor obtidas usando os surfactantes SDS, LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO na concentração de 100 mmol/L.



Fonte: Autora (2023)

Com base nos resultados apresentados na Figura 28, percebe-se que os surfactantes baseados em ácidos graxos apresentaram maior área de deslocamento de óleo do que o SDS e, portanto, foram mais eficientes na dispersão das fontes de hidrocarboneto do que o surfactante convencional. Além disso, para todos os surfactantes, o deslocamento do petróleo médio bruto foi muito semelhante ao do óleo de motor. Rodríguez *et al.* (2018) determinaram a área de deslocamento de petróleo bruto aplicando um biossurfactante produzido por *Bacillus atrophaeus* L193 e obtiveram uma zona clara percentual de 14,2%. Silva *et al.* (2021) testaram o surfactante comercial Tween 80 e o biossurfactante produzido por *Starmerella bombicola* e obtiveram deslocamentos próximos a 74,7% e 73,3%, respectivamente, em relação ao petróleo bruto. Satapute e Jogaiah (2022) observaram que o biossurfactante surfactina produzido por *Lysinibacillus* sp deslocou o petróleo em 50%. Estes valores foram menores do que os alcançados pelo MEA-AO, LAU-CO e MEA-AL, que foram de 95,7%, 93,5% e 87,2%, respectivamente, levando-se em consideração a área inicial de 63,6 cm². Esta alta atividade de deslocamento indica que estes surfactantes são capazes de reunir ou empurrar as bordas de uma mancha de óleo em um derramamento para diminuir a área de superfície coberta pelo petróleo bruto (BUIST *et al.*, 2011; KOH *et al.*, 2016).

Figura 28 - Deslocamento de óleo pelos surfactantes SDS, LAU-CO, MEA-AL, MEA-AO na concentração de 100 mmol/L.

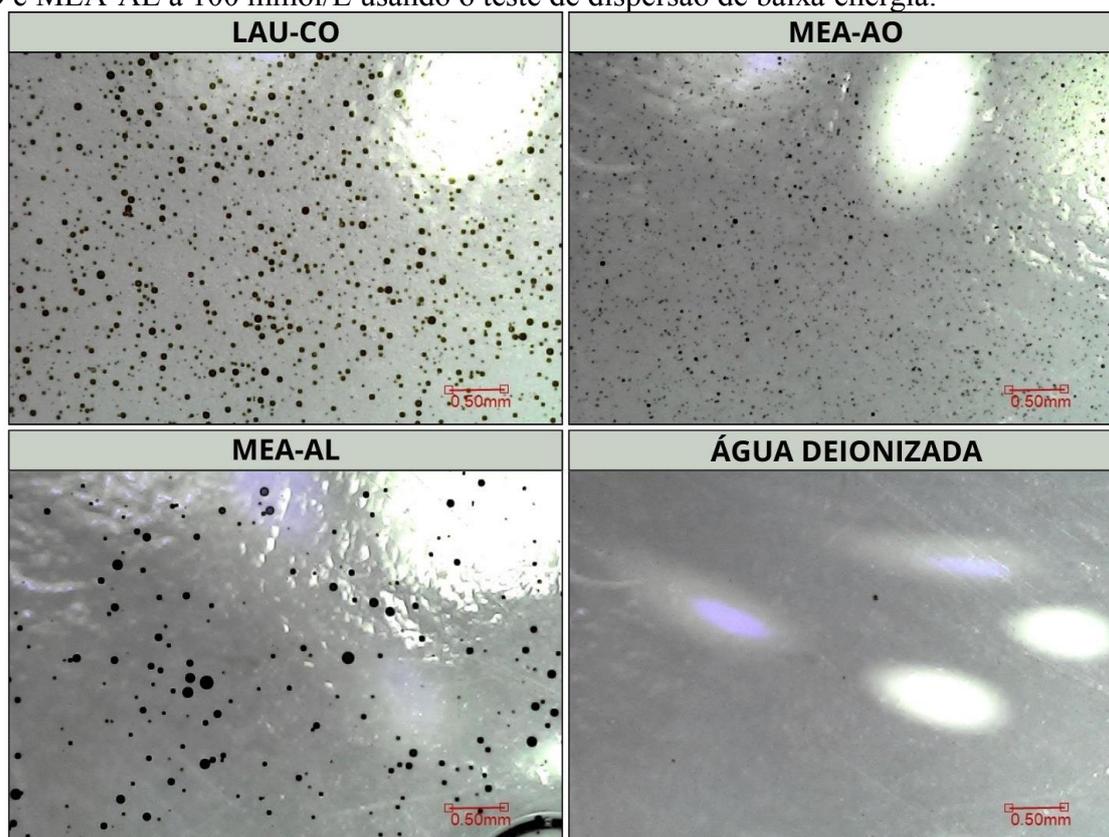


Fonte: Autora (2023)

5.11 Teste de dispersão de baixa energia

O teste de dispersão de baixa energia foi realizado para avaliar se os surfactantes LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO são capazes de quebrar a mancha de óleo em pequenas gotículas. Assim, utilizando a agitação orbital, promoveu-se um cisalhamento moderado correspondendo à ação suave das ondas em uma mancha de óleo (FERNANDES, 2019). Pode-se observar na Figura 29 que os surfactantes promoveram a dispersão do petróleo, caracterizada pela presença de pequenas e numerosas gotículas nas soluções. Isso mostra que os surfactantes avaliados podem ser aplicados para facilitar a degradação do petróleo pelos microrganismos presentes no mar, já que haverá o aumento da área superficial do óleo (BAHARUDDIN *et al.*, 2020). Percebe-se que a quantidade e o tamanho das gotículas variaram de acordo com o surfactante, este último parâmetro aumentando na seguinte ordem: MEA-AO < LAU-CO < MEA-AL. Isso está relacionado à estabilidade destas dispersões, isto é, as gotículas maiores e em menor quantidade indicam uma maior tendência de coalescência, caracterizando uma menor estabilidade (SHAH *et al.*, 2021).

Figura 29 – Dispersões de petróleo bruto (24° API) em soluções aquosas de LAU-CO, MEA-AO e MEA-AL a 100 mmol/L usando o teste de dispersão de baixa energia.



Fonte: Autora (2023)

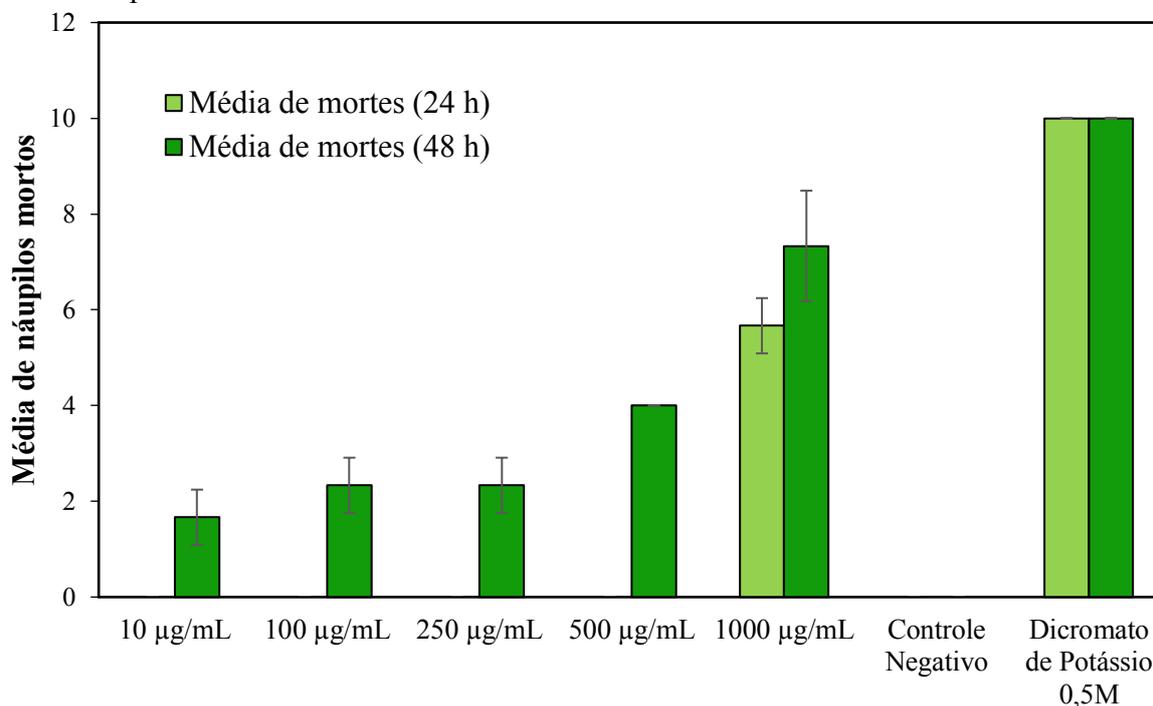
Sob este aspecto, pode-se concluir que com o surfactante MEA-AO foi obtida uma dispersão mais estável, com gotículas menores e, conseqüentemente, mais facilmente biodegradáveis. Alguns fatores podem ter influenciado este comportamento, como a adsorção mais rápida deste surfactante na interface-óleo água e subsequente diminuição da tensão interfacial em comparação com o LAU-CO e o MEA-AL, isso porque cadeias alquílicas mais longas e com insaturações, como é o caso do MEA-AO, proporcionam interações mais fortes com as gotículas de óleo, resultando em dispersões mais estáveis (SHAH *et al.*, 2019).

5.12 Ensaios de toxicidade aguda frente ao microcrustáceo *Artemia salina*

O efeito tóxico dos surfactantes baseados em ácidos graxos LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO foi determinado frente ao microcrustáceo *Artemia salina*. Este invertebrado é frequentemente usado como organismo modelo para determinar a toxicidade de produtos químicos e naturais em um bioensaio de laboratório calculando-se a concentração letal média

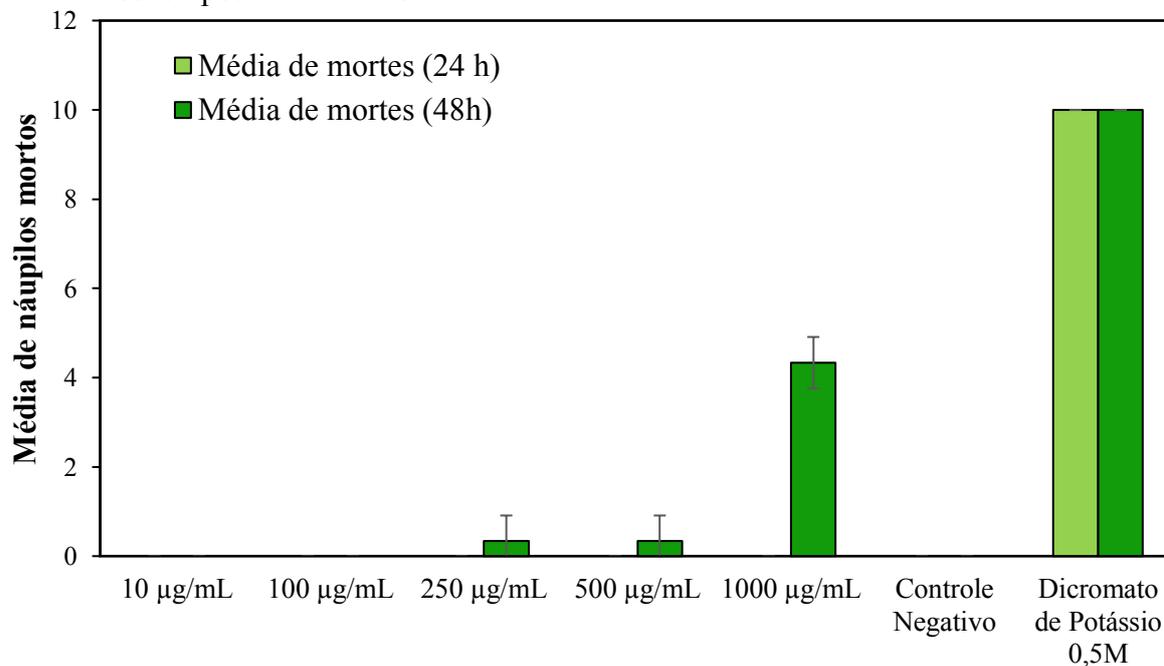
(CL₅₀), além disso, é um teste de fácil execução, rápido e de baixo custo (SAKAMOTO *et al.*, 2018). Os resultados estão apresentados nas Figuras 30, 31, 32.

Figura 30 - Média de náuplios mortos de *Artemia salina* em função da concentração de LAU-CO nos tempos de 24 h e 48 h



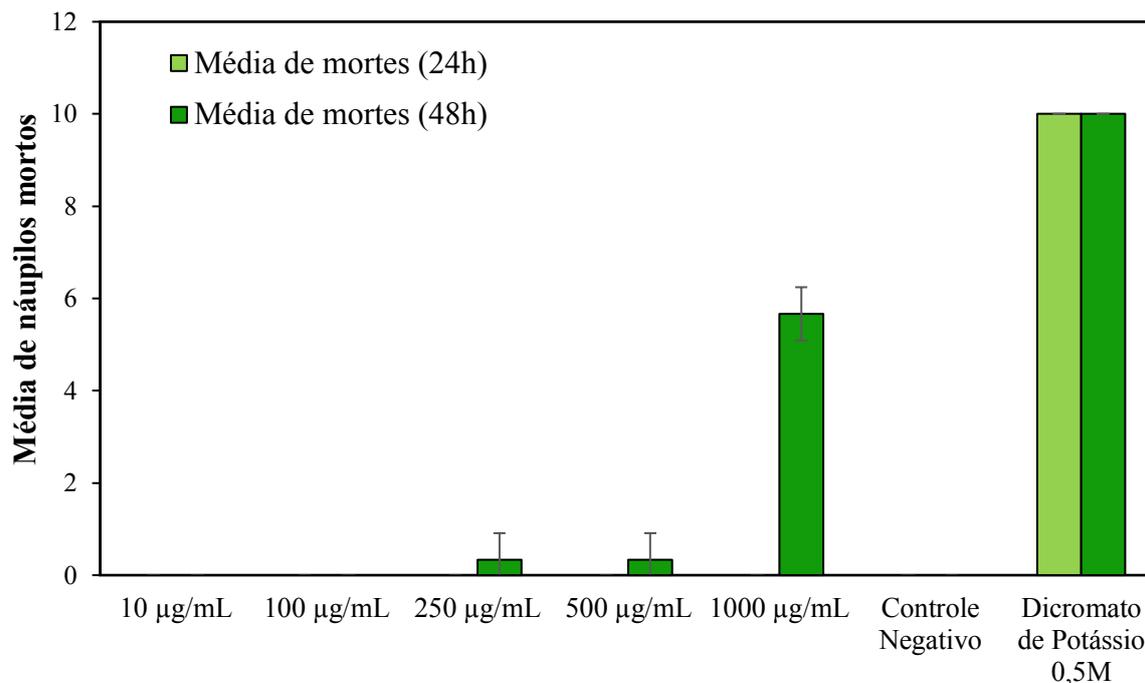
Fonte: Autora (2023)

Figura 31 - Média de náuplios mortos de *Artemia salina* em função da concentração de MEA-AL nos tempos de 24 h e 48 h



Fonte: Autora (2023)

Figura 32 - Náuplios mortos de *Artemia salina* em função da concentração de MEA-AO nos tempos de 24 h e 48 h



Fonte: Autora (2023)

Percebe-se que após 24 horas de exposição nenhum efeito tóxico do LAU-CO foi observado em náuplios de *Artemia Salina* nas concentrações de 10, 100, 250 e 500 µg/mL (Figura 30). Após 48 h, foram observados indivíduos mortos em todas as concentrações estudadas, no entanto, de 10 a 250 µg/mL, a letalidade foi menor que 25% e à 500 µg/mL foi de apenas 40%. Na mais alta concentração (1000 µg/mL), observou-se a morte de 56,6% e 73,3% dos náuplios após 24 h e 48 h de exposição ao laurato de colina, respectivamente.

Nas Figuras 31 e 32, observa-se que não houve náuplios mortos após 24 horas de exposição aos surfactantes MEA-AL e MEA-AO em todas as concentrações avaliadas. Após 48 horas, não foram observados náuplios mortos a 10 µg/mL e 100 µg/mL. Nas concentrações de 250 µg/mL e 500 µg/mL, a taxa de mortalidade foi de apenas 3,3% para os dois surfactantes. O maior efeito tóxico foi observado na concentração de 1000 µg/mL, na qual as taxas de mortalidade foram de 43,3% e 56,7% para o MEA-AL e MEA-AO, respectivamente.

O controle positivo de dicromato de potássio 0,5 mol/L foi letal para 100% já nas primeiras 24 h, enquanto o controle negativo não apresentou náuplios mortos em nenhum dos tempos, validando o teste de toxicidade.

Tabela 7 - Valores de CL_{50} para os surfactantes baseados em ácidos graxos frente a *Artemia salina* em 48 h de exposição

Tempo	CL_{50} ($\mu\text{g/mL}$)		
	LAU-CO	MEA-AL	MEA-AO
48 h	763	2057	1956

Fonte: Autora (2023)

Para avaliar com precisão o efeito tóxico do líquido iônico, foi determinada a CL_{50} (Tabela 7). A concentração de LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO que matou 50% dos indivíduos em 48 horas foi de 763 $\mu\text{g/mL}$, 2057 $\mu\text{g/mL}$ e 1956 $\mu\text{g/mL}$, respectivamente. De acordo com Dolabella (1997), que classifica a toxicidade de substâncias frente à *Artemia salina* com base na CL_{50} , os surfactantes baseados em ácidos graxos avaliados são considerados não tóxicos ($CL_{50} > 250 \mu\text{g/mL}$). Nesse sentido, destacam-se em relação a alguns surfactantes comerciais extensivamente utilizados como detergentes e emulsificantes, a exemplo do dodecil sulfato de sódio (SDS), dodecilbenzeno sulfonato de sódio, sulfato de alquiltrioxietileno de sódio, alquil éter decaoxietileno e nonilfenileptaioxietileno glicol éter, que apresentaram, respectivamente, os seguintes valores de CL_{50} frente ao microcrustáceo *Artemia Salina*: 41,04 $\mu\text{g/mL}$, 40,4 $\mu\text{g/mL}$, 11,97 $\mu\text{g/mL}$, 0,62 $\mu\text{g/mL}$ e 4,54 $\mu\text{g/mL}$, demonstrando elevada toxicidade (LIWARSKA-BIZUKOJC *et al.*, 2005).

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste estudo confirmaram a síntese dos líquidos iônicos butirato de butirolactama (BTB), acetato de 2-hidroxietilamônio (2-HEAA), propanoato de 2-hidroxietilamônio (2-HEAP) e laurato de colina (LAU-CO) por FTIR e RMN. As propriedades de densidade e viscosidade foram determinadas e observou-se que seu comportamento foi influenciado pela temperatura e pela estrutura química dos líquidos iônicos. Além disso, os líquidos iônicos e as soluções surfactantes baseadas em ácidos graxos foram completamente solúveis em água e em solução salina a 3,5% m/v.

As análises de tensão superficial e índice de emulsificação revelaram que os líquidos iônicos butirato de butirolactama (BTB), acetato de 2-hidroxietilamônio (2-HEAA) e propanoato de 2-hidroxietilamônio (2-HEAP) não apresentaram propriedades surfactantes satisfatórias, diferentemente do líquido iônico laurato de colina (LAU-CO) e das soluções surfactantes MEA-AL (monoetanolamina e ácido láurico) e MEA-AO (monoetanolamina e ácido oleico), que promoveram reduções significativas da tensão superficial e produziram emulsões estáveis com as fontes de hidrocarboneto do tipo óleo em água.

O ensaio cinético realizado para avaliar a extração de hidrocarbonetos da areia revelou que o LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO apresentaram elevada capacidade de remoção do óleo de motor na concentração acima da CMC, alcançando os valores de $67,44\% \pm 0,02$, $57,03\% \pm 0,03$ e $61,67\% \pm 0,05$, respectivamente. O resultado foi atribuído ao mecanismo de solubilização, como consequência do aumento da micelização. Na determinação da área de deslocamento de óleo e no teste de dispersão de baixa energia foi possível comprovar a capacidade dos surfactantes estudados em dispersar o petróleo.

O ensaio de toxicidade aguda mostrou que os surfactantes analisados não foram tóxicos frente ao microcrustáceo *Artemia salina* e as concentrações letais obtidas para o LAU-CO, MEA-AL e MEA-AO foram, respectivamente, 763 µg/mL, 2057 µg/mL e 1956 µg/mL.

Nesse sentido, estas substâncias mostraram-se promissoras para aplicação em remediação de derramamento de petróleo, visto que apresentaram propriedades tensoativas satisfatórias e baixa toxicidade, podendo-se destacar o MEA-AO que apresentou maior capacidade de dispersar o petróleo bruto e a menor CMC, indicando maior eficiência. Assim, podem atuar como substitutos dos surfactantes convencionais derivados do petróleo e remediar as áreas afetadas produzindo menor impacto ambiental, contribuindo, dessa forma,

para a preservação dos ecossistemas marinhos, bem como para a redução dos danos às comunidades que dependem das atividades relacionadas ao mar.

REFERÊNCIAS

- ABDULLAH, Mahmood M.s. *et al.* Synthesis of novel water soluble poly (ionic liquids) based on quaternary ammonium acrylamidomethyl propane sulfonate for enhanced oil recovery. *Journal Of Molecular Liquids*, [S.L.], v. 233, p. 508-516, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.113>.
- ACHANTA, Prabhakar S. *et al.* Pharmaceutical analysis by NMR can accommodate strict impurity thresholds: the case of choline. *Journal Of Pharmaceutical And Biomedical Analysis*, [S.L.], v. 214, p. 114-790, maio 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpba.2022.114709>.
- ACHINIVU, Ezinne C. *et al.* In Situ Synthesis of Protic Ionic Liquids for Biomass Pretreatment. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, [S.L.], v. 10, n. 37, p. 12090-12098, 8 set. 2022. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c01211>.
- AHMED, Saifuddin *et al.* Modeling of mixed-solvent electrolyte systems. *Fluid Phase Equilibria*, [S.L.], v. 459, p. 138-157, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2017.12.002>.
- A. Kasimu, D. D. Wu, and Y. Bian, "System Dynamic-Based Oil Weathering Processes: Simulation and Analysis," in *IEEE Systems Journal*, vol. 14, no. 1, pp. 1375-1383, March 2020, doi: 10.1109/JSYST.2019.2924291.
- A.M. Abdel-Mawgoud, M.M. Aboulwafa, N.A.H. Hassouna, Characterization of surfactin produced by bacillus subtilis isolate BS5, *Appl Biochem Biotechnol.* 150 (2008) 289–303. <https://doi.org/10.1007/S12010-008-8153-Z/TABLES/1>.
- ANNO, Filippo Dell' *et al.* Bacteria, Fungi and Microalgae for the Bioremediation of Marine Sediments Contaminated by Petroleum Hydrocarbons in the Omics Era. *Microorganisms*, [S.L.], v. 9, n. 8, p. 1695, 10 ago. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/microorganisms9081695>.
- A.T. Hoang, V. Pham, D. Nguyen. **A report of oil spill recovery technologies.** *Int. J. Appl. Eng. Res.*, 13 (2018), pp. 4915-4928
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Portaria no 009 de 21 de janeiro de 2000. **Regulamento Técnico de Reservas de Petróleo e Gás Natural Agência Nacional do Petróleo.** Brasília, Brasil: [s.n.], 2000.
- ALI, Md Korban *et al.* Synthesis and characterization of choline–fatty-acid-based ionic liquids: a new biocompatible surfactant. *Journal Of Colloid and Interface Science*, [S.L.], v. 551, p. 72-80, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2019.04.095>.
- ASHISH; DEBNATH, Mira. Application of biosurfactant produced by an adaptive strain of *C.tropicalis* MTCC230 in microbial enhanced oil recovery (MEOR) and removal of motor oil from contaminated sand and water. *Journal Of Petroleum Science and Engineering*, [S.L.], v. 170, p. 40-48, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2018.06.034>.

ATES, M. *et al.* Assessment of Oxidative Stress on *Artemia salina* and *Daphnia magna* After Exposure to Zn and ZnO Nanoparticles. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 104, n. 2, p. 206–214, 21 nov. 2019.

ATTA, Ayman M. *et al.* Application of new amphiphilic ionic liquid based on ethoxylated octadecylammonium tosylate as demulsifier and petroleum crude oil spill dispersant. *Journal Of Industrial and Engineering Chemistry*, [S.L.], v. 33, p. 122-130, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.09.028>.

AURELL, Johanna *et al.* Analysis of emissions and residue from methods to improve efficiency of at-sea, in situ oil spill burns. **Marine Pollution Bulletin**, [S.L.], v. 173, p. 113016, dez. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.113016>.

ÁVILA, Jocasta *et al.* Effect of ion structure on the physicochemical properties and gas absorption of surface active ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, [S.L.], v. 25, n. 9, p. 6808-6816, 2023. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d2cp05145a>.

B. Doshi, M. Sillanpää, S. Kalliola. **A review of bio-based materials for oil spill treatment.** *Water Res.*, 135 (2018), pp. 262-277, 10.1016/j.watres.2018.02.034

BAHARUDDIN, Siti Hawatulaila *et al.* Development, formulation and optimization of a novel biocompatible ionic liquids dispersant for the effective oil spill remediation. **Chemosphere**, [S.L.], v. 249, p. 126125, jun. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126125>

BARARI, Mohammad *et al.* Influence of alkyl chain length of imidazolium-based ionic liquid on the crude oil-aqueous solution IFT under different ionic strengths. **Fluid Phase Equilibria**, [S.L.], v. 556, p. 113404, maio 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2022.113404>.

BESSA, Aline M.M. *et al.* Low viscosity lactam-based ionic liquids with carboxylate anions: synthesis, characterization, thermophysical properties and mutual miscibility of ionic liquid with alcohol, water, and hydrocarbons. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 313, p. 113586, set. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113586>.

BESSA, Aline M.M. *et al.* Low viscosity lactam-based ionic liquids with carboxylate anions: application in the separation of systems toluene/heptane, cyclohexene/cyclohexane, and phenol/water. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 346, p. 117720, jan. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117720>.

BHADANI, Avinash *et al.* Current perspective of sustainable surfactants based on renewable building blocks. *Current Opinion In Colloid & Interface Science*, [S.L.], v. 45, p. 124-135, fev. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cocis.2020.01.002>.

BHADANI, Avinash *et al.* Sustainable oleic and stearic acid based biodegradable surfactants. *Rsc Advances*, [S.L.], v. 7, n. 17, p. 10433-10442, 2017. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c6ra27036k>.

BHAT, Parvaiz Ahmad *et al.* Aqueous micellar solutions of surface active ionic liquids as eco-green solvents for electroreduction of halocarbons: a case study of dodecylmethylimidazolium chloride micelle solubilized carbon tetrachloride. *Journal Of Molecular Liquids*, [S.L.], v. 289, p. 111129, set. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111129>.

BHAT, Sangeetha G. *et al.* Self-assembled liquid crystalline materials with fatty acids. **Journal Of Thermal Analysis and Calorimetry**, [S.L.], v. 132, n. 2, p. 989-1000, 31 jan. 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-017-6879-y>.

BITTENCOURT, Simone dos Santos. **Síntese e Caracterização de Novos Surfactantes NãoIônicos para Catálise Micelar: Nanorreatores a Partir do Cardanol e Glicero**. 2021. 75 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, 2021.

BORGES, Thaíse da Silva. **Utilização da fibra de bananeira como adsorvente em derramamento de petróleo**. 2015. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia, 2015.

BOTTON, Janine Padilha. **Líquidos iônicos como eletrólitos para reações eletroquímicas**. 2007. 191 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007

BRAGA, Felipe C. *et al.* Design, synthesis and fluorescence analysis of potential fluorescent markers based on cardanol and glycerol. **Dyes and Pigments**, v. 141, p. 235- 244, 2017.

BRAKSTAD, Odd G.; LEWIS, Alun; BEEGLE-KRAUSE, C.J. A critical review of marine snow in the context of oil spills and oil spill dispersant treatment with focus on the Deepwater Horizon oil spill. **Marine Pollution Bulletin**, [S.L.], v. 135, p. 346-356, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.07.028>.

BRASIL, Nilo Indio Do; ARAÚJO, Maria Adelina Santos; SOUSA, Elisabeth Cristina Molina De. **Processamento de Petróleo e Gás**. 2 ed.: LTC, 2017.

BUARQUE, Filipe S. *et al.* Binary Mixture of Double Protic Ionic Liquid: density, viscosity, refractive index, surface tension, and derivative properties. *Journal Of Chemical & Engineering Data*, [S.L.], v. 66, n. 12, p. 4309-4325, 1 nov. 2021. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jced.1c00429>.

BUETTNER, Cornelia S. *et al.* Surface-active ionic liquids: a review. *Journal Of Molecular Liquids*, [S.L.], v. 347, p. 118160, fev. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118160>.

BUIST, Ian *et al.* Herding surfactants to contract and thicken oil spills in pack ice for in situ burning. *Cold Regions Science And Technology*, [S.L.], v. 67, n. 1-2, p. 3-23, jun. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.coldregions.2011.02.004>.

- CAI, Qinhong *et al.* A cross-comparison of biosurfactants as marine oil spill dispersants: governing factors, synergetic effects and fates. *Journal Of Hazardous Materials*, [S.L.], v. 416, p. 126122, ago. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126122>.
- CARLSON, K. M.; Heilmayr, R.; Gibbs, H. K.; Noojipady, P.; Burns, D. N.; Morton, D. C.; Kremen, C. Effect of oil palm sustainability certification on deforestation and fire in Indonesia. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 115, n. 1, 121-126, 2018.
- CASTRO, Alan Stampini Benhame de. **Determinação da cinética e termodinâmica da formação de estruturas supramoleculares de proteína-surfactante**. 2021. 92 f. Tese (Doutorado) - Curso de Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2021.
- CERQUEIRA, PAULO ROBERTO DE OLIVEIRA. **Proteção e limpeza de ambientes costeiros da ilha de Boipeba contaminados por petróleo: o uso alternativo da fibra de coco como barreiras e sorventes naturais**. 2010. 180 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Planejamento Ambiental, Universidade Católica do Salvador, Salvador, 2010.
- CHANG, Stephanie E. *et al.* Consequences of oil spills: a review and framework for informing planning. **Ecology And Society**, [S.L.], v. 19, n. 2, p. 1-10, jun. 2014. Resilience Alliance, Inc. <http://dx.doi.org/10.5751/es-06406-190226>.
- CHANG, Ziyong; CHEN, Xumeng; PENG, Yongjun. The adsorption behavior of surfactants on mineral surfaces in the presence of electrolytes – A critical review. *Minerals Engineering*, [S.L.], v. 121, p. 66-76, jun. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2018.03.002>.
- CHAPRÃO, Marcos J. *et al.* Application of bacterial and yeast biosurfactants for enhanced removal and biodegradation of motor oil from contaminated sand. **Electronic Journal Of Biotechnology**, [S.L.], v. 18, n. 6, p. 471-479, nov. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejbt.2015.09.005>.
- CHEN, Jihong *et al.* Oil spills from global tankers: status review and future governance. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 227, p. 20-32, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.020>.
- CHENG, Kai Cong *et al.* Design and performance optimisation of detergent product containing binary mixture of anionic-nonionic surfactants. *Heliyon*, [S.L.], v. 6, n. 5, p. 1-13, maio 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03861>.
- CHHOTARAY, Pratap K. *et al.* Physicochemical properties of low viscous lactam based ionic liquids. **The Journal Of Chemical Thermodynamics**, [S.L.], v. 74, p. 255-262, jul. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jct.2014.02.009>.
- ČOBANOV, Isidora *et al.* Effect of cationic structure of surface active ionic liquids on their micellization: a thermodynamic study. *Journal Of Molecular Liquids*, [S.L.], v. 271, p. 437-442, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.152>.
- COSTA, Susana P. F. *et al.* Environmental Impact of Ionic Liquids: recent advances in (eco)toxicology and (bio)degradability. **Chemosuschem**, [S.L.], v. 10, n. 11, p. 2321-2347, 19 maio 2017. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201700261>.

CUI, Yaowen *et al.* Synthesis-Free Phase-Selective Gelator for Oil-Spill Remediation. **Acs Applied Materials & Interfaces**, [S.L.], v. 9, n. 39, p. 33549-33553, 20 set. 2017. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.7b10009>.

D'ALMEIDA, A. P. *et al.* Biosurfactant Production by *Acinetobacter venetianus* and Its Application in Bioremediation. **Chemical Engineering Technology**, v. 46, n. 6, p. 1106–1114, 10 jan. 2023.

D. Dave, A.E. Ghaly **Remediation technologies for marine oil spills: a critical review and comparative analysis**. *Am. J. Environ. Sci.*, 7 (2011), pp. 423 - 440, 10.3844/ajessp.2011.423.440

DAVE. Remediation Technologies for Marine Oil Spills: a critical review and comparative analysis. **American Journal of Environmental Sciences**, [S.L.], v. 7, n. 5, p. 423-440, 1 maio 2011. Science Publications. <http://dx.doi.org/10.3844/ajessp.2011.423.440>.

DAVE, Nikunj; JOSHI, Tejas. A Concise Review on Surfactants and Its Significance. *International Journal Of Applied Chemistry*, [S.L.], v. 13, n. 3, p. 663-672, 30 set. 2017. Research India Publications. <http://dx.doi.org/10.37622/ijac/13.3.2017.663-672>.

DHAKA, Abhinav; CHATTOPADHYAY, Pradipta. A review on physical remediation techniques for treatment of marine oil spills. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 288, p. 112428, jun. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.112428>

DOLABELA, M. F. **Triagem in vitro para atividade antitumoral e anti Trypanossoma cruzi de extratos vegetais, produtos naturais e substâncias sintéticas**. Dissertação (Mestrado em Farmacologia) - Departamento de Fisiologia e Farmacologia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1997.

DU, Zhengyin *et al.* Investigation of Physicochemical Properties of Lactam-Based Brønsted Acidic Ionic Liquids. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [S.L.], v. 109, n. 41, p. 19542-19546, 24 set. 2005. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp0529669>.

EKPERUSI, A. O. *et al.* In-Situ Burning As An Oil Spill Control Measure And Its Effect On The Environment. SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition, 2019.

EL-SUKKARY, M. M. A. *et al.* Synthesis and Characterization of some Alkyl Polyglycosides Surfactants. **Journal Of Surfactants and Detergents**, [S.L.], v. 11, n. 2, p. 129-137, 7 mar. 2008. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1007/s11743-008-1063-9>.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Matriz energética e elétrica 2019**. Rio de Janeiro, 2019. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>>. Acesso em: dezembro/2022.

FAMEAU, Anne-Laure *et al.* Multi-stimuli responsive foams combining particles and self-assembling fatty acids. **Chemical Science**, [S.L.], v. 4, n. 10, p. 3874, 2013. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3sc51774h>.

FAMEAU, Anne-Laure; MARANGONI, Alejandro G.. Back to the future: fatty acids, the green genie to design smart soft materials. *Journal Of The American Oil Chemists' Society*, [S.L.], v. 99, n. 7, p. 543-558, 4 jun. 2022. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/aocs.12615>.

FAMEAU, Anne-Laure; ZEMB, Thomas. Self-assembly of fatty acids in the presence of amines and cationic components. *Advances In Colloid and Interface Science*, [S.L.], v. 207, p. 43-64, maio 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2013.11.017>.

FARAHANI, Majid D.; ZHENG, Ying. The Formulation, Development and Application of Oil Dispersants. *Journal Of Marine Science And Engineering*, [S.L.], v. 10, n. 3, p. 425, 15 mar. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/jmse10030425>.

FARIAS, Charles Bronzo B. *et al.* Production of green surfactants: Market prospects. *Electronic Journal of Biotechnology*, v. 51, p. 28-39, maio 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ejbt.2021.02.002>

FELIX, Anne Kamilly Nogueira *et al.* Purification and characterization of a biosurfactant produced by *Bacillus subtilis* in cashew apple juice and its application in the remediation of oil-contaminated soil. *Colloids And Surfaces B: Biointerfaces*, [S.L.], v. 175, p. 256-263, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.11.062>.

FERNANDES, Jay C.; AGRAWAL, Niti R.; ALJIRAFI, Futoon O.; BOTHUN, Geoffrey D.; MCCORMICK, Alon V.; JOHN, Vijay T.; RAGHAVAN, Srinivasa R.. Does the Solvent in a Dispersant Impact the Efficiency of Crude-Oil Dispersion? *Langmuir*, [S.L.], v. 35, n. 50, p. 16630-16639, 5 dez. 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b02184>.

FERREIRA, Priscilla F.O. *et al.* Lignin-rich cellulose nanocrystals from coir fiber treated with ionic liquids: preparation and evaluation as pickering emulsifier. *Industrial Crops and Products*, [S.L.], v. 186, p. 115119, out. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115119>.

FRANÇA, Ítalo Waldimiro Lima de. **Estudo da produção e aplicabilidade de biosurfactante bacteriano produzido por cepa isolada de manguezal cearense**. 2014. 136 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

FRITT-RASMUSSEN, Janne *et al.* Effects of oil and oil burn residues on seabird feathers. *Marine Pollution Bulletin*, [S.L.], v. 109, n. 1, p. 446-452, ago. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.05.029>.

FRITT-RASMUSSEN, Janne *et al.* Review on Burn Residues from In Situ Burning of Oil Spills in Relation to Arctic Waters. *Water, Air, & Soil Pollution*, [S.L.], v. 226, n. 10, p. 1-10, 8 set. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-015-2593-1>.

GALIERIKOVÁ, A.; MATERNA, M. World Seaborne Trade with Oil: One of Main Cause for Oil Spills? *Transportation Research Procedia*, v. 44, p. 297-304, 2020.

G.COOPER, David, BG GOLDENBERG. Surface-active agents from two Bacillus species. *Applied And Environmental Microbiology*, Montreal, v. 53, n. 2, p. 224-229, fev. 1987

GEHLOT, Praveen Singh *et al.* Surface-Active Ionic Liquid Cholinium Dodecylbenzenesulfonate: self-assembling behavior and interaction with cellulase. *ACS Omega*, [S.L.], v. 2, n. 10, p. 7451-7460, 31 out. 2017. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.7b01291>.

GHARBI, Amin *et al.* Synthesis and characterization both micellization and thermodynamic parameter of cationic surfactant mixture derived from vegetable oil. *Journal Of The Iranian Chemical Society*, [S.L.], v. 18, n. 4, p. 921-932, 17 out. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s13738-020-02081-z>.

GIAKOUMIS, E. G. Analysis of 22 vegetable oils' physico-chemical properties and fatty acid composition on a statistical basis, and correlation with the degree of unsaturation. *Renewable energy*, v. 126, p. 403–419, 2018.

GREENE, S.; JIA, H.; RUBIO-DOMINGO, G. Well-to-tank carbon emissions from crude oil maritime transportation. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, v. 88, p. 102587, nov. 2020.

GRIFFIN, W.C., Classification of Surface-Active Agents by "HLB," *J. Soc. Cosmetic Chem.* 1:311 (1949).

Haidar, Carla Nahir *et al.* Application of residual cooking oil to improve the production of a low-toxic biosurfactants extract. *Bioresource Technology Reports*, [S.L.], v. 20, p. 101239, dez. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biteb.2022.101239>.

HARADA, Liliam *et al.* Insights into Protein-Ionic Liquid Interactions Aiming at Macromolecule Delivery Systems. *Journal Of The Brazilian Chemical Society*, [S.L.], v. 29, n. 10, p. 1984-1998, out. 2018. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20180141>.

HD Brum, JV Campo-Silva, EG Oliveira. **Resposta ao derramamento de óleo no Brasil: inação do governo.** *Science*, 367 (2020), pp. 155 - 156

HEMMER, Michael J. *et al.* Comparative toxicity of eight oil dispersants, Louisiana sweet crude oil (LSC), and chemically dispersed LSC to two aquatic test species. **Environmental Toxicology and Chemistry**, [S.L.], v. 30, n. 10, p. 2244-2252, 19 ago. 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/etc.619>.

HENKEL, Jessica R. *et al.* Oiling rates and condition indices of shorebirds on the northern Gulf of Mexico following the Deepwater Horizon oil spill. **Journal Of Field Ornithology**, [S.L.], v. 85, n. 4, p. 408-420, 25 nov. 2014. Resilience Alliance, Inc. <http://dx.doi.org/10.1111/jofo.12080>

HOLMBERG, Krister *et al.* **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution.** 2. Ed. Sweden: Ohm Wiley&Sons Ltd., 2002. 548 p.

HSIEH, Tsung-Lin *et al.* PH-Dependent Interfacial Tension and Dilatational Modulus Synergism of Oil-Soluble Fatty Acid and Water-Soluble Cationic Surfactants at the Oil/Water Interface. *Langmuir*, [S.L.], v. 37, n. 39, p. 11573-11581, 23 set. 2021. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c01889>

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Localidades afetadas. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/phocadownload/emergenciasambientais/2019/manchasdeoleo/2019-11-24_LOCALIDADES_AFETADAS.pdf> Acesso em: dezembro/2022

IBAMA – **Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis**, 2020. <https://www.ibama.gov.br> Acesso em: dezembro/2022

IBP – INSTITUTO BRASILEIRO DE PETROLEO. **Maiores produtores mundiais de petróleo em 2021**. Rio de Janeiro, 2021. Disponível em: <https://www.ibp.org.br/observatorio-do-setor/snapshots/maiores-produtores-mundiais-de-petroleo-em-2020/>. Acesso em: dezembro/2022

INSTITUTE FOR HEALTH AND CONSUMER PROTECTION. **DIRECTIVE 93/67/EEC**: Technical Guidance Document on Risk Assessment. Italy: European Commission, 2003. 337 p.

ISLAM, Md. Rafiqul *et al.* Ionic Liquid-In-Oil Microemulsions Prepared with Biocompatible Choline Carboxylic Acids for Improving the Transdermal Delivery of a Sparingly Soluble Drug. *Pharmaceutics*, [S.L.], v. 12, n. 4, p. 392, 24 abr. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/pharmaceutics12040392>.

ITOPF. **Oil tanker Spill Statistics**. London, 2021 Disponível em: <https://www.itopf.org/knowledge-resources/data-statistics/statistics/> Acesso em: dezembro/2022

ITOPF. **TIP 03: Use of Booms in Oil Pollution Response**. London, 2018. Disponível em: <www.itopf.org/fileadmin/data/Documents/TIPS%20TAPS/TIP_3_Use_of_Booms_in_Oil_Pollution_Response.pdf> Acesso em: dezembro/2022

J. Tournadre. **Pressão antropogênica no oceano aberto: o crescimento do tráfego de navios revelado pela análise de dados de altímetro**. *Geophys. Res. Deix*, 41 (2014), pp. 7924 – 7932

JAIN, Shreyansh *et al.* A systematic review – Chemical EOR using surfactants and polymers. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 62, p. 7220-7223, 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2022.03.602>.

JANKOVIĆ, Bojan *et al.* Dielectric properties and kinetic analysis of nonisothermal decomposition of ionic liquids derived from organic acid. *Thermochimica Acta*, [S.L.], v. 672, p. 43-52, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2018.12.013>.

JAVANBAKHT, Gina; GOUAL, Lamia. Mobilization and micellar solubilization of NAPL contaminants in aquifer rocks. **Journal Of Contaminant Hydrology**, [S.L.], v. 185-186, p. 61-73, fev. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2016.01.003>.

JIAN, Hong-Lei *et al.* Synergism and foaming properties in binary mixtures of a biosurfactant derived from *Camellia oleifera* Abel and synthetic surfactants. **Journal Of Colloid and Interface Science**, [S.L.], v. 359, n. 2, p. 487-492, jul. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2011.04.038>.

JESUS, Sérgio S. de; MACIEL FILHO, Rubens. Are ionic liquids eco-friendly? *Renewable And Sustainable Energy Reviews*, [S.L.], v. 157, p. 112039, abr. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2021.112039>.

JIN, Jiafeng *et al.* An efficient and environmental-friendly dispersant based on the synergy of amphiphilic surfactants for oil spill remediation. **Chemosphere**, [S.L.], v. 215, p. 241-247, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.159>.

JIN, Jian-Ce *et al.* Photoluminescent ionic metal halides based on s₂ typed ions and aprotic ionic liquid cations. **Coordination Chemistry Reviews**, [S.L.], v. 448, p. 214185, dez. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214185>.

JIN, Yanxin *et al.* Aggregation behavior of dodecylsulfonate-based surface-active ionic liquids in water. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 212, p. 23-29, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.08.049>.

JOHANSSON, Ingegård; SVENSSON, Martin. Surfactants based on fatty acids and other natural hydrophobes. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, [S.L.], v. 6, n. 2, p. 178-188, maio 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1359-0294\(01\)00076-0](http://dx.doi.org/10.1016/s1359-0294(01)00076-0).

JOHARI, S. A. *et al.* Introducing a new standardized nanomaterial environmental toxicity screening testing procedure, ISO/TS 20787: aquatic toxicity assessment of manufactured nanomaterials in saltwater Lakes using *Artemia* sp. nauplii. *Toxicology Mechanisms and Methods*, v. 29, n. 2, p. 95–109, 27 set. 2018.

JOHNSON, C. Magnus; TYRODE, Eric. Study of the adsorption of sodium dodecyl sulfate (SDS) at the air/water interface: targeting the sulfate headgroup using vibrational sum frequency spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [S.L.], v. 7, n. 13, p. 2635, 2005. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b505219j>.

KANG, Beibei *et al.* Hofmeister Series: insights of ion specificity from amphiphilic assembly and interface property. *Acs Omega*, [S.L.], v. 5, n. 12, p. 6229-6239, 20 mar. 2020. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.0c00237>.

KAUR, Gagandeep; KUMAR, Harsh; SINGLA, Meenu. Diverse applications of ionic liquids: a comprehensive review. *Journal Of Molecular Liquids*, [S.L.], v. 351, p. 118556, abr. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118556>.

KAUR, Manvir *et al.* Thermally stable microemulsions comprising imidazolium based surface active ionic liquids, non-polar ionic liquid and ethylene glycol as polar phase. *Journal Of Colloid And Interface Science*, [S.L.], v. 511, p. 344-354, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.10.025>.

KELLEPPAN, Veena T. *et al.* Self-Assembly of Long-Chain Betaine Surfactants: effect of tailgroup structure on wormlike micelle formation. *Langmuir*, [S.L.], v. 34, n. 3, p. 970-977, 23 out. 2017. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02830>.

KERAMEA, Panagiota *et al.* Oil Spill Modeling: a critical review on current trends, perspectives, and challenges. **Journal Of Marine Science and Engineering**, [S.L.], v. 9, n. 2, p. 181, 10 fev. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/jmse9020181>.

KHAN, Amir Sada *et al.* Dicationic imidazolium based ionic liquids: synthesis and properties. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 227, p. 98-105, fev. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.131>.

KHAN, Haris *et al.* Effect of glycerol with sodium chloride on the Krafft point of sodium dodecyl sulfate using surface tension. **Journal Of Colloid and Interface Science**, [S.L.], v. 538, p. 75-82, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2018.11.021>.

KHAN, Mohammad Yunus *et al.* Interaction between aqueous solutions of polymer and surfactant and its effect on physicochemical properties. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, [S.L.], v. 3, n. 5, p. 579-585, set. 2008. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/apj.212>.

KOH, Amanda *et al.* Influence of Sophorolipid Structure on Interfacial Properties of Aqueous-Arabian Light Crude and Related Constituent Emulsions. *Journal Of the American Oil Chemists' Society*, [S.L.], v. 94, n. 1, p. 107-119, 12 nov. 2016. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1007/s11746-016-2913-7>.

KILARU, Prem; BAKER, Gary A.; SCOVAZZO, Paul. Density and Surface Tension Measurements of Imidazolium-, Quaternary Phosphonium-, and Ammonium-Based Room-Temperature Ionic Liquids: γ data and correlations. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, [S.L.], v. 52, n. 6, p. 2306-2314, 9 out. 2007. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/je7003098>.

KINGSTON, Paul F. Long-term Environmental Impact of Oil Spills. **Spill Science & Technology Bulletin**, [S.L.], v. 7, n. 1-2, p. 53-61, jun. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1353-2561\(02\)00051-8](http://dx.doi.org/10.1016/s1353-2561(02)00051-8).

KLOET, Jana Vander; SCHRAMM, Laurier L.. The effect of shear and oil/water ratio on the required hydrophile-lipophile balance for emulsification. *Journal Of Surfactants And Detergents*, [S.L.], v. 5, n. 1, p. 19-24, jan. 2002. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1007/s11743-002-0200-6>.

KRISNANGKURA, Kanit; YIMSUWAN, Tawatchai; PAIRINTRA, Ratanachai. An empirical approach in predicting biodiesel viscosity at various temperatures. **Fuel**, [S.L.], v. 85, n. 1, p. 107-113, jan. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2005.05.010>.

KULSHRESTHA, A.; GEHLOT, P.s.; KUMAR, A.. Paramagnetic surface active ionic liquids: synthesis, properties, and applications. *Materials Today Chemistry*, [S.L.], v. 21, p. 100522, ago. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mtchem.2021.100522>.

KUPAREVA, Antonina *et al.* Chemical Characterization of Lube Oils. *Energy & Fuels*, [S.L.], v. 27, n. 1, p. 27-34, 28 dez. 2012. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ef3016816>.

LESLIE, M; KARDENA, E; HELMY, Q. Biosurfactant and chemical surfactant effectiveness test for oil spills treatment in a saline environment. *Iop Conference Series: Earth and Environmental Science*, [S.L.], v. 896, n. 1, p. 012041, 1 nov. 2021. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/1755-1315/896/1/012041>.

LI, Rui *et al.* Role of Surfactants Based on Fatty Acids in the Wetting Behavior of Solid–Oil–Aqueous Solution Systems. *Langmuir*, [S.L.], v. 37, n. 18, p. 5682-5690, 29 abr. 2021. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00586>.

LIAO, Yuyao *et al.* Saponin surfactants used in drug delivery systems: A new application for natural medicine components. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 603, p. 120709, jun. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2021.120709>.

LIMA, Michelle Tupinamba *et al.* The hydrophilic-lipophilic balance of carboxylate and carbonate modified nonionic surfactants. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, [S.L.], v. 569, p. 156-163, maio 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.001>.

LIU, Jian-Wu *et al.* Surfactant-enhanced remediation of oil-contaminated soil and groundwater: a review. *Science Of the Total Environment*, [S.L.], v. 756, p. 144142, fev. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144142>.

LIWARSKA-BIZUKOJC, Ewa *et al.* Acute toxicity and genotoxicity of five selected anionic and nonionic surfactants. *Chemosphere*, [S.L.], v. 58, n. 9, p. 1249-1253, mar. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.031>.

LOPES, Laís Coelho. **Propriedade termodinâmicas de misturas binárias: líquidos iônicos próticos e álcoois**. 2018. 52 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

LU, Yi *et al.* CO₂-responsive surfactants with tunable switching pH. *Journal Of Colloid and Interface Science*, [S.L.], v. 557, p. 185-195, dez. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2019.08.110>.

LU, Yi *et al.* CO₂-responsive surfactants for greener extraction of heavy oil: a bench-scale demonstration. *Journal Of Cleaner Production*, [S.L.], v. 338, p. 130554, mar. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130554>.

MA, Hui *et al.* Self-assembly of imidazolium-based surface active ionic liquids in aqueous solution: the role of different substituent group on aromatic counterions. *Journal Of Molecular Liquids*, [S.L.], v. 240, p. 556-563, ago. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.116>.

MARQUES JÚNIOR, José Edvan; ROCHA, Maria Valdevez Ponte. Development of a purification process via crystallization of xylitol produced for bioprocess using a hemicellulosic hydrolysate from the cashew apple bagasse as feedstock. *Bioprocess And Biosystems*

Engineering, [S.L.], v. 44, n. 4, p. 713-725, 2 jan. 2021. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00449-020-02480-9>.

M. Fan, J. Huang, J. Yang, P. Zhang, Biodiesel production by transesterification catalyzed by an efficient choline ionic liquid catalyst, (n.d.). <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.03.063>.

M. Sousa, IT Dantas, AKN Felix, HB de Sant'Ana, VMM Melo, LRB Gonçalves. **Braz. Arco. Biol. Tecnol.**, 57 (2014), pp. 295 - 301

M.A. Abdullah, A.U. Rahmah, Z. Man **Physicochemical and sorption characteristics of Malaysian Ceiba pentandra (L.) Gaertn. as a natural oil sorbent.** J. Hazard Mater., 177 (2010), pp. 683-691, [10.1016/j.jhazmat.2009.12.085](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.085)

M.U.H. Shah, M. Sivapragasam, M. Moniruzzaman, M.M.R. Talukder, S.B. Yusup, M. Goto, Aggregation behavior and antimicrobial activity of a micellar system of binary ionic liquids, **J Mol Liq.** 266 (2018) 568–576. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2018.06.101>.

MAGRIS, Rafael Almeida; GIARRIZZO, Tommaso. Mysterious oil spill in the Atlantic Ocean threatens marine biodiversity and local people in Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, [S.L.], v. 153, p. 110961, abr. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.110961>.

MAI, Ngoc Lan *et al.* Methods for recovery of ionic liquids—A review. **Process Biochemistry**, [S.L.], v. 49, n. 5, p. 872-881, maio 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2014.01.016>.

MANSHAD, Abbas Khaksar *et al.* Wettability alteration and interfacial tension (IFT) reduction in enhanced oil recovery (EOR) process by ionic liquid flooding. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 248, p. 153-162, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.10.009>.

MAPELLI, Francesca *et al.* Biotechnologies for Marine Oil Spill Cleanup: indissoluble ties with microorganisms. **Trends In Biotechnology**, [S.L.], v. 35, n. 9, p. 860-870, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tibtech.2017.04.003>.

MARTÍNEZ-BALBUENA, L. *et al.* Applicability of the Gibbs Adsorption Isotherm to the analysis of experimental surface-tension data for ionic and nonionic surfactants. **Advances In Colloid and Interface Science**, [S.L.], v. 247, p. 178-184, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2017.07.018>.

MARTINS, Alisson Felipe Lima *et al.* Use of ultrasound and ethanol to improve the drying of yacon potato (*Smallanthus sonchifolius*): effect of chemical and thermal bleaching. **Lwt**, [S.L.], v. 162, p. 113448, jun. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113448>

MARTINS, Mônia A.R. *et al.* Densities, viscosities and derived thermophysical properties of water-saturated imidazolium-based ionic liquids. **Fluid Phase Equilibria**, [S.L.], v. 407, p. 188-196, jan. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2015.05.023>.

MASSARWEH, O.; ABUSHAIKHA, A. S. The use of surfactants in enhanced oil recovery: A review of recent advances. *Energy Reports*, v. 6, p. 3150–3178, nov. 2020.

MEDEIROS, Lucas Henrique Gomes de. **Determinação de propriedades termodinâmicas de líquidos iônicos em condições de alta pressão e alta temperatura**. 2022. 146 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2022.

MEDEIROS, Lucas H. G. de *et al.* High-Pressure and High-Temperature Density Data, Derivative Properties, and Group Contribution Models Applied for 1-Methyl-3-octylimidazolium Trifluoromethanesulfonate, 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Dicyanamide, and 1-Ethyl-3-methylimidazolium Acetate Ionic Liquids. *Journal Of Chemical & Engineering Data*, [S.L.], v. 67, n. 5, p. 1078-1088, 11 abr. 2022. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jced.2c00036>.

MESQUITA, Francisca Maria Rodrigues *et al.* Liquid Densities and Speed of Sound for Ionic Liquid (2-HEAA and 2-HDEAA) + Alcohol (1-Propanol and 2-Propanol) Mixtures at T = (293.15–323.15 K) and Atmospheric Pressure. *Journal Of Chemical & Engineering Data*, [S.L.], v. 64, n. 8, p. 3316-3322, 16 jul. 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jced.9b00147>.

MEYER, B. N.; FERRIGNI, N. R.; PUTNAM, J. E.; JACOBSEN, L. B.; NICHOLS, D. E.; MCLAUGHLIN, J. L. Brine shrimp: A convenient general bioassay for active plant constituents. *Journal of medicinal plant research*, v. 45, n. 1, p. 31–34, 1982.

MIGUEL, Thaiz Batista Azevedo Rangel *et al.* Protective Effect of Natural and Processed Coconut Water by Non-thermal Technologies Against Oxidative Stress in Brine Shrimp (*Artemia salina*). **Food And Bioprocess Technology**, [S.L.], v. 14, n. 4, p. 702-716, 10 fev. 2021. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11947-021-02600-7>.

MOSHIKUR, Rahman Md *et al.* Formation and potential application of micelles composed of biocompatible N-lauroyl-amino acid ionic liquids surfactant. *Journal Of Molecular Liquids*, [S.L.], v. 320, p. 114424, dez. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114424>.

MORIKAWA, M *et al.* A new lipopeptide biosurfactant produced by *Arthrobacter* sp. strain MIS38. **Journal Of Bacteriology**, [S.L.], v. 175, n. 20, p. 6459-6466, out. 1993. American Society for Microbiology. <http://dx.doi.org/10.1128/jb.175.20.6459-6466.1993>.

MUSTAHIL, Noorul Adawiyah *et al.* Synthesis, characterization, ecotoxicity and biodegradability evaluations of novel biocompatible surface active lauroyl sarcosinate ionic liquids. **Chemosphere**, [S.L.], v. 229, p. 349-357, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.026>.

N. Al-Jammal, T. Yuzakova. **Review on the Effectiveness of Adsorbent Materials in Oil Spills Clean up**. 7th International Conference of ICEEE, Budapest, Hungary (2016)

NABIPOUR, Moein *et al.* Application of different novel and newly designed commercial ionic liquids and surfactants for more oil recovery from an Iranian oil field. **Journal Of**

Molecular Liquids, [S.L.], v. 230, p. 579-588, mar. 2017. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.062>.

NAJIMI, Siamak *et al.* Investigating the effect of [C8Py][Cl] and [C18Py][Cl] ionic liquids on the water/oil interfacial tension by considering Taguchi method. *Journal Of Petroleum Exploration And Production Technology*, [S.L.], v. 9, n. 4, p. 2933-2941, 17 maio 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s13202-019-0688-8>.

NANDWANI, Shilpa K. *et al.* Potential of a Novel Surfactant Slug in Recovering Additional Oil from Highly Saline Calcite Cores during the EOR Process: synergistic blend of surface-active ionic liquid and nonionic surfactant. **Energy & Fuels**, [S.L.], v. 33, n. 1, p. 541-550, 20 dez. 2018. American Chemical Society (ACS).
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03419>.

NAZAR, Masooma *et al.* Surface-active ionic liquid and Tween-80 blend as an effective dispersant for crude oil spill remediation. **Environmental Technology & Innovation**, [S.L.], v. 24, p. 101868, nov. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eti.2021.101868>.

NG, Y. J. *et al.* Recent advances of biosurfactant for waste and pollution bioremediation: Substitutions of petroleum-based surfactants. *Environmental Research*, v. 212, p. 113126, 1 set. 2022.

NIRAULA, Tulasi Prasad *et al.* Effect of methanol on the surface tension and viscosity of sodiumdodecyl sulfate (SDS) in aqueous medium at 298.15–323.15 K. **Karbala International Journal Of Modern Science**, [S.L.], v. 4, n. 1, p. 26-34, mar. 2018. University of Kerbala. <http://dx.doi.org/10.1016/j.kijoms.2017.10.004>.

NOLLET, M. *et al.* An efficient method to determine the Hydrophile-Lipophile Balance of surfactants using the phase inversion temperature deviation of C i E j / n -octane/water emulsions. *International Journal Of Cosmetic Science*, [S.L.], v. 41, n. 2, p. 99-108, 7 mar. 2019. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/ics.12516>.

NYANKSON, Emmanuel *et al.* Potential Application of Dioctyl Sodium Sulfosuccinate Salt (DOSS)–Saponin Binary Dispersant in Oil Spill Remediation: synergistic interaction between doss and saponin. **Water, Air, & Soil Pollution**, [S.L.], v. 231, n. 2, p. 1-10, fev. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-020-4445-x>.

OPEP – ORGANIZATION OF THE PETROLEUM EXPORTING COUNTRIES. **World oil demand**. Disponível em:

<https://asb.opec.org/ASB_Charts.html?chapter=224&subchapter=273&chartId=1175
>Acesso em: dezembro/2022

OWOSEN, Olasehinde *et al.* Release of Surfactant Cargo from Interfacially-Active Halloysite Clay Nanotubes for Oil Spill Remediation. **Langmuir**, [S.L.], v. 30, n. 45, p. 13533-13541, 6 nov. 2014. American Chemical Society (ACS).
<http://dx.doi.org/10.1021/la503687b>.

PALACIO, Manuel *et al.* A Review of Ionic Liquids for Green Molecular Lubrication in Nanotechnology. **Tribology Letters**, [S.L.], v. 40, n. 2, p. 247-268, 27 jul. 2010. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11249-010-9671-8>.

PALADINO, E. E. **Modelagem Matemática e Simulação Numérica de trajetórias de Derrames de Petróleo no Mar**. Florianópolis, 2000. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina Mestrado, Engenharia Mecânica

PANDA, Somenath *et al.* Aggregation behaviour of biocompatible choline carboxylate ionic liquids and their interactions with biomolecules through experimental and theoretical investigations. *New Journal Of Chemistry*, [S.L.], v. 42, n. 9, p. 7105-7118, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c8nj00336j>.

PATEL, Dhruvi *et al.* Electrochemical response and computational approach on surface-active ionic liquid (SAIL) in metal corrosion inhibition. *Emergent Materials*, [S.L.], v. 3, n. 2, p. 161-168, abr. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s42247-020-00099-w>.

PELE, Milagre A. *et al.* Conversion of renewable substrates for biosurfactant production by *Rhizopus arrhizus* UCP 1607 and enhancing the removal of diesel oil from marine soil. *Electronic Journal of Biotechnology*, [S.L.], v. 38, p. 40-48, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejbt.2018.12.003>.

PILLAI, Prathibha *et al.* Synthesis and characterization of surface-active ionic liquids for their potential application in enhanced oil recovery. *Journal Of Molecular Liquids*, [S.L.], v. 345, p. 117900, jan. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117900>.

PINKERT, André; ANG, Keng L.; MARSH, Kenneth N.; PANG, Shusheng. Density, viscosity and electrical conductivity of protic alkanolammonium ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, n. 11, p. 5136–5143, 2011.

PLACE, Benjamin J. *et al.* Trace analysis of surfactants in Corexit oil dispersant formulations and seawater. **Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography**, [S.L.], v. 129, p. 273-281, jul. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr2.2014.01.015>.

PRABOWO, A. R.; BAE, D. M. Environmental risk of maritime territory subjected to accidental phenomena: Correlation of oil spill and ship grounding in the Exxon Valdez's case. *Results in Engineering*, v. 4, p. 100035, dez. 2019.

PRATAP, Amit P. *et al.* Synthesis of dimeric surfactant based on neem fatty acid and its characterization. *Chemical Papers*, [S.L.], v. 75, n. 5, p. 1981-1991, 5 jan. 2021. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11696-020-01429-2>.

PYNE, Arghajit *et al.* Cholesterol Based Surface Active Ionic Liquid That Can Form Microemulsions and Spontaneous Vesicles. *Langmuir*, [S.L.], v. 33, n. 23, p. 5891-5899, 30 maio 2017. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01158>.

QAZI, Mohsin J. *et al.* Dynamic Surface Tension of Surfactants in the Presence of High Salt Concentrations. **Langmuir**, [S.L.], v. 36, n. 27, p. 7956-7964, 17 jun. 2020. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c01211>.

RANUCCI, Carolline Rodrigues *et al.* Potential alternative aviation fuel from jatropha (*Jatropha curcas* L.), babassu (*Orbignya phalerata*) and palm kernel (*Elaeis guineensis*) as blends with Jet-A1 kerosene. *Journal Of Cleaner Production*, [S.L.], v. 185, p. 860-869, jun. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.084>.

RATHER, Mudasir Ahmad *et al.* Structural-functional integrity of lysozyme in imidazolium based surface active ionic liquids. *International Journal Of Biological Macromolecules*, [S.L.], v. 156, p. 271-279, ago. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.033>.

R.C. Sun. *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels: Chemistry, Extractives, Lignins, Hemicelluloses and Cellulose*. Elsevier, Amsterdam (2010), p. 1-289.

REIS, Carla Luzia Borges *et al.* Pretreatment of cashew apple bagasse using protic ionic liquids: enhanced enzymatic hydrolysis. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 224, p. 694-701, jan. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.019>.

REIS, Carla Luzia Borges. Síntese e caracterização de líquidos iônicos baseados em monoetanolamina e colina e aplicação na cristalização do fármaco isoniazida. 2021. 153 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021.

REN, Hongyang *et al.* Treatment mechanism of sludge containing highly viscous heavy oil using biosurfactant. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, [S.L.], v. 585, p. 124117, jan. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124117>.

RESSMANN, Anna K. *et al.* Surface-active Ionic Liquids for Micellar Extraction of Piperine from Black Pepper. *Zeitschrift Für Naturforschung B*, [S.L.], v. 68, n. 10, p. 1129-1137, 1 out. 2013. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.5560/znb.2013-3196>.

RODRIGUES, Renata Débora Pinto *et al.* Application of protic ionic liquids in the microwave-assisted extraction of phycobiliproteins from *Arthrospira platensis* with antioxidant activity. *Separation And Purification Technology*, [S.L.], v. 252, p. 117448, dez. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117448>.

RODRIGUES, Renata Débora Pinto *et al.* Evaluation of protic ionic liquids as potential solvents for the heating extraction of phycobiliproteins from *Spirulina (Arthrospira) platensis*. *Algal Research*, [S.L.], v. 38, p. 101391, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.algal.2018.101391>.

RODRIGUES, Renata Débora Pinto *et al.* Ultrasound-assisted extraction of phycobiliproteins from *Spirulina (Arthrospira) platensis* using protic ionic liquids as solvent. *Algal Research*, [S.L.], v. 31, p. 454-462, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.algal.2018.02.021>.

RODRIGUES, Rita F. *et al.* Ionic Liquids and Water: hydrophobicity vs. hydrophilicity. *Molecules*, [S.L.], v. 26, n. 23, p. 7159, 26 nov. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules26237159>.

RODRÍGUEZ, Miguel *et al.* Aphicidal Activity of Surfactants Produced by *Bacillus atrophaeus* L193. *Frontiers In Microbiology*, [S.L.], v. 9, n. 1, p. 1-12, 18 dez. 2018. Frontiers Media SA. <http://dx.doi.org/10.3389/fmicb.2018.03114>.

ROMERO, Isabel C. *et al.* Large-scale deposition of weathered oil in the Gulf of Mexico following a deep-water oil spill. *Environmental Pollution*, [S.L.], v. 228, p. 179-189, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2017.05.019>.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de reservatórios de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2006. ISBN 85-7193-135-6.

RUSSO, Joseph W.; HOFFMANN, Markus M. Measurements of Surface Tension and Chemical Shift on Several Binary Mixtures of Water and Ionic Liquids and Their Comparison for Assessing Aggregation. *Journal Of Chemical & Engineering Data*, [S.L.], v. 56, n. 9, p. 3703-3710, 23 ago. 2011. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/je200659c>.

S. Azizian, M. Khosravi. **Advanced oil spill decontamination techniques**. G.Z. Kyzas, A.C. Mitropoulos (Eds.), *Interface Science and Technology*, Elsevier (2019), pp. 283-332

S.H. Baharuddin, N.A. Mustahil, A.V.B. Reddy, A.A. Abdullah, M.I.A. Mutalib, M. Moniruzzaman, Development, formulation and optimization of a novel biocompatible ionic liquids dispersant for the effective oil spill remediation, *Chemosphere*. 249 (2020) 126125. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.126125>.

S.J., Geetha *et al.* Biosurfactants: production and potential applications in microbial enhanced oil recovery (meor). *Biocatalysis And Agricultural Biotechnology*, [S.L.], v. 14, p. 23-32, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bcab.2018.01.010>.

SAIEN, Javad; ASADABADI, Simin. Alkyl chain length, counter anion and temperature effects on the interfacial activity of imidazolium ionic liquids: comparison with structurally related surfactants. *Fluid Phase Equilibria*, [S.L.], v. 386, p. 134-139, jan. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2014.12.002>.

SAKAMOTO, Minami *et al.* Effect of Ionic Liquids on the Hatching of *Artemia salina* Cysts. *Australian Journal of Chemistry*, [S.L.], v. 71, n. 7, p. 492, 2018. CSIRO Publishing. <http://dx.doi.org/10.1071/ch18117>.

SAKTHIVEL, Sivabalan *et al.* Use of Aromatic Ionic Liquids in the Reduction of Surface Phenomena of Crude Oil–Water System and their Synergism with Brine. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, [S.L.], v. 54, n. 3, p. 968-978, 15 jan. 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ie504331k>.

SAMADI, S., Amani, H., Najafpour, G.D. *et al.* Investigating the potential of rhamnolipid as an eco-friendly surfactant for environmental protection in oil spill clean-up. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* (2023). <https://doi.org/10.1007/s13762-023-04973-y>

SANTOS, Francisco Klebson G. *et al.* Determinação da concentração micelar crítica de tensoativos obtidos a partir de óleos vegetais para uso na recuperação avançada de petróleo.

In: **CONGRESSO BRASILEIRO DE PETRÓLEO E GÁS**, 4., 2007, Campinas. Anais [...]. Campinas: Pdpetro, 2007. p. 1-9.

SANTOS, Gabriele da Silva; PIOVEZAN, Marcel. IMPLEMENTAÇÃO DO ENSAIO TOXICOLÓGICO UTILIZANDO *Artemia salina*: determinação da lc50 do pinhão e da goiaba serrana. Ciências Biológicas: Campo Promissor em Pesquisa 3, [S.L.], p. 231-240, 16 jan. 2019. Atena Editora. <http://dx.doi.org/10.22533/at.ed.25720160119>.

SANTOS, Iane Barbosa Augusto dos. **Panorama de aplicação de métodos microbiológicos como recuperação avançada de petróleo no Brasil e no mundo**. 2019. 42 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

SANTOS, R. G.; LOH, W.; BANNWART, A. C.; TREVISAN, O. V. An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 31, n. 03, p. 571–590, 2014.

SATAPUTE, Praveen; JOGALIAH, Sudisha. A biogenic microbial biosurfactin that degrades difenoconazole fungicide with potential antimicrobial and oil displacement properties. *Chemosphere*, [S.L.], v. 286, p. 131694, jan. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131694>.

SAXENA, Neha *et al.* Characterizations of surfactant synthesized from palm oil and its application in enhanced oil recovery. *Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers*, [S.L.], v. 81, p. 343-355, dez. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2017.09.014>.

SELVA, Alexandre Augusto P. *et al.* Analysis of the surfactant properties of Eichhornia crassipes for application in the remediation of environments impacted by hydrophobic pollutants. *Biocatalysis And Agricultural Biotechnology*, [S.L.], v. 36, p. 102120, set. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bcab.2021.102120>.

SELVA FILHO, Alexandre Augusto P. *et al.* Biosurfactants as Multifunctional Remediation Agents of Environmental Pollutants Generated by the Petroleum Industry. **Energies**, [S.L.], v. 16, n. 3, p. 1209, 22 jan. 2023. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/en16031209>.

SHAFIEE, C.e. El *et al.* Application of asymmetric dicationic ionic liquids for oil spill remediation in sea water. **Arabian Journal of Chemistry**, [S.L.], v. 14, n. 5, p. 103123, maio 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103123>.

SHAH, Mansoor Ul Hassan *et al.* A binary mixture of a biosurfactant and an ionic liquid surfactant as a green dispersant for oil spill remediation. *Journal Of Molecular Liquids*, [S.L.], v. 280, p. 111-119, abr. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2019.02.049>.

SHAH, Mansoor Ul Hassan *et al.* Dispersion of crude oil by choline based ionic liquids. **Materials Today: Proceedings**, [S.L.], v. 5, n. 10, p. 21661-21666, 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2018.07.016>.

- SHAH, Mansoor Ul Haassan; REDDY, A. Vijaya Bhaskar; MONIRUZZAMAN, M.. Ionic liquid-based surfactants for oil spill remediation. *Ionic Liquid-Based Technologies For Environmental Sustainability*, [S.L.], p. 257-268, 2022. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-824545-3.00016-7>.
- SHAHALIYAN, Fatemeh; SAFAHIEH, Alireza; ABYAR, Hajar. Evaluation of Emulsification Index in Marine Bacteria *Pseudomonas* sp. and *Bacillus* sp. *Arabian Journal For Science And Engineering*, [S.L.], v. 40, n. 7, p. 1849-1854, 28 abr. 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s13369-015-1663-4>.
- SHEN, Tao; GAO, Manglai. Gemini surfactant modified organo-clays for removal of organic pollutants from water: A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 375, p. 121910, nov. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.121910>.
- SHI, Shaoxiong *et al.* Switchable foam control by a new surface-active ionic liquid. *Rsc Advances*, [S.L.], v. 6, n. 96, p. 93621-93625, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c6ra17245h>.
- SILVA, Israel Gonçalves Sales da *et al.* Application of Green Surfactants in the Remediation of Soils Contaminated by Hydrocarbons. *Processes*, [S.L.], v. 9, n. 9, p. 1666, 15 set. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/pr9091666>.
- SILVA, Nadielly Andrade *et al.* Biosurfactant-and-Bioemulsifier Produced by a Promising *Cunninghamella echinulata* Isolated from Caatinga Soil in the Northeast of Brazil. *International Journal of Molecular Sciences*, [S.L.], v. 15, n. 9, p. 15377-15395, 1 set. 2014. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ijms150915377>.
- SILVA, Priscila Reis da. **Transporte marítimo de petróleo e derivados na costa brasileira: estrutura e implicações ambientais**. 2004. 160 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciências em Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.
- SINGH, D.K. *et al.* Amphiphilic copolymers and surface-active ionic liquid systems in aqueous media – Surface active and aggregation characteristics. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, [S.L.], v. 524, p. 111-126, jul. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.04.033>.
- SINGH, Gagandeep *et al.* Complexation Behavior of β -Lactoglobulin with Surface Active Ionic Liquids in Aqueous Solutions: an experimental and computational approach. *The Journal of Physical Chemistry B*, [S.L.], v. 123, n. 9, p. 2169-2181, 14 fev. 2019. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11610>
- SINGH, Gurbir *et al.* Micellization Behavior of Surface-Active Ionic Liquids Having Aromatic Counterions in Aqueous Media. *The Journal of Physical Chemistry B*, [S.L.], v. 120, n. 6, p. 1092-1105, 4 fev. 2016. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09688>.
- SINGH, Sandip K.; SAVOY, Anthony W.. Ionic liquids synthesis and applications: an overview. *Journal Of Molecular Liquids*, [S.L.], v. 297, p. 112038, jan. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112038>.

SKARPALEZOS, Dimitrios *et al.* Synthesis, structure-properties relationship and biodegradability assessment of novel protic ionic liquids. *Journal Of Molecular Liquids*, [S.L.], v. 344, p. 117754, dez. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117754>.

SMITH, Oliver E.P. *et al.* CMC determination using isothermal titration calorimetry for five industrially significant non-ionic surfactants. **Colloids And Surfaces B: Biointerfaces**, [S.L.], v. 211, p. 112320, mar. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2022.112320>.

SOUSA, Marylane de *et al.* Crude glycerol from biodiesel industry as substrate for biosurfactant production by *Bacillus subtilis* ATCC 6633. **Brazilian Archives Of Biology And Technology**, [S.L.], v. 57, n. 2, p. 295-301, abr. 2014. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1516-89132014000200019>.

SZEPINSKI, Emil *et al.* Application of surface active amino acid ionic liquids as phase-transfer catalyst. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 303, p. 112607, abr. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112607>.

STETTNER, Timo; BALDUCCI, Andrea. Protic ionic liquids in energy storage devices: past, present and future perspective. *Energy Storage Materials*, [S.L.], v. 40, p. 402-414, set. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ensm.2021.04.036>.

SUNI, S. Remediation of hydrocarbon contaminants in cold environments: electrokinetically enhanced bioremediation and biodegradable oil sorbents. 2006. 56f. Dissertação (Doutorado de Ciência em Tecnologia) –Departamento de Ciências Ambientais e Ecológicas, Universidade de Helsinki, Finlândia, 3 nov. 2006.

T.B.A.R. Miguel, E.C.M. Porto, S.K. de Paiva Pinheiro, E. de Castro Miguel, F.A.N. Fernandes, S. Rodrigues, Protective Effect of Natural and Processed Coconut Water by Non-thermal Technologies Against Oxidative Stress in Brine Shrimp (*Artemia salina*), *Food Bioproc Tech.* 14 (2021) 702–716. <https://doi.org/10.1007/S11947-021-02600-7/FIGURES/9>.

THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. 2 ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum formation and occurrence**. 2. ed. Berlin: Springer-Verlag, p. 375-423. 1984.

TRIVEDI, Tushar J. *et al.* Task-Specific, Biodegradable Amino Acid Ionic Liquid Surfactants. **Chemsuschem**, [S.L.], v. 4, n. 5, p. 604-608, 19 abr. 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.201100065>.

ÜLKER, Duygu *et al.* Mathematical modelling of oil spill weathering processes for contingency planning in Izmit Bay. **Regional Studies in Marine Science**, [S.L.], v. 50, p. 102155, fev. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rsma.2021.102155>.

- URUM, Kingsley; PEKDEMIR, Turgay. Evaluation of biosurfactants for crude oil contaminated soil washing. **Chemosphere**, [S.L.], v. 57, n. 9, p. 1139-1150, dez. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.07.048>.
- URUM, Kingsley; PEKDEMIR, Turgay; ÇOPUR, Mehmet. Surfactants treatment of crude oil contaminated soils. **Journal Of Colloid and Interface Science**, [S.L.], v. 276, n. 2, p. 456-464, ago. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.057>.
- VAJEKAR, Shailesh N.; SHANKARLING, Ganapati S. Highly efficient green synthesis of the photochromic spironaphthoxazines using an eco-friendly choline hydroxide catalyst. **Synthetic Communications**, [S.L.], v. 50, n. 3, p. 338-347, 28 nov. 2019. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/00397911.2019.1694690>.
- VAZ, Deisi Altmajer *et al.* Performance of a biosurfactant produced by a *Bacillus subtilis* strain isolated from crude oil samples as compared to commercial chemical surfactants. **Colloids And Surfaces B: Biointerfaces**, [S.L.], v. 89, p. 167-174, jan. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.09.009>.
- VIADA, Benjamín Nahuel *et al.* Determination of the critical micellar concentration of perfluorinated surfactants by cyclic voltammetry at liquid/liquid interfaces. **Electrochimica Acta**, [S.L.], v. 263, p. 499-507, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.053>.
- VIEIRA, Michele O. *et al.* Surface Active Ionic Liquids as Catalyst for CO₂ Conversion to Propylene Carbonate. *Catalysis Letters*, [S.L.], v. 148, n. 1, p. 108-118, 14 out. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-017-2212-4>.
- VICENTE, Juliano. **Determinação de surfactantes aniônicos em efluentes de postos revendedores de combustíveis da região da Grande Florianópolis**. 2004. 27 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
- VIEIRA, Michele O. *et al.* Surface Active Ionic Liquids as Catalyst for CO₂ Conversion to Propylene Carbonate. *Catalysis Letters*, [S.L.], v. 148, n. 1, p. 108-118, 14 out. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-017-2212-4>.
- Vilcáez, J., Li, L. & Hubbard, SS. Um novo modelo para a cinética de biodegradação de gotículas de óleo: aplicação ao derramamento de óleo Deepwater Horizon no Golfo do México. **Geochem Trans** **14**, 4 (2013). <https://doi.org/10.1186/1467-4866-14-4>
- WANG, Li *et al.* Gelation at oil–water interface by using dimethylcyclohexylamine/fatty acid-based surface-active ionic liquids. *Journal Of Molecular Liquids*, [S.L.], v. 376, p. 121428, abr. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121428>.
- WANG, Xiaonan *et al.* Synergistic effect of surfactant compounding on improving dust suppression in a coal mine in Erdos, China. *Powder Technology*, v. 344, p. 561-569, fev. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.12.061>.

WANG, Yongzhen *et al.* Toluene diisocyanate based phase-selective supramolecular oil gelator for effective removal of oil spills from polluted water. **Chemosphere**, [S.L.], v. 153, p. 485-493, jun. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.036>.

WOLFRUM, Stefan *et al.* A new strategy to dissolve long-chain surfactants in water at low temperatures. *Green Chemistry*, [S.L.], v. 24, n. 19, p. 7675-7681, 2022. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d2gc02460h>.

XU, Xingjian *et al.* Petroleum Hydrocarbon-Degrading Bacteria for the Remediation of Oil Pollution Under Aerobic Conditions: a perspective analysis. **Frontiers In Microbiology**, [S.L.], v. 9, p. 1-11, 3 dez. 2018. Frontiers Media SA. <http://dx.doi.org/10.3389/fmicb.2018.02885>.

YANG, Si-Zhong *et al.* Bioremediation of Oil Spills in Cold Environments: a review. **Pedosphere**, [S.L.], v. 19, n. 3, p. 371-381, jun. 2009. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1002-0160\(09\)60128-4](http://dx.doi.org/10.1016/s1002-0160(09)60128-4).

YANOVSKY, Viacheslav A. *et al.* The Effect of Duration of Amidation of Fatty Acids with Diethanolamine on the Surfactant Properties. *Journal Of Surfactants And Detergents*, [S.L.], v. 22, n. 3, p. 641-654, 4 dez. 2018. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jsde.12235>.

YOU, Fengqi *et al.* Mixed-integer dynamic optimization for oil-spill response planning with integration of a dynamic oil weathering model. **Aiche Journal**, [S.L.], v. 57, n. 12, p. 3555-3564, 2 mar. 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/aic.12536>.

ZHANG, Mingshan *et al.* CO₂-responsive surfactant for oil-in-water emulsification and demulsification from molecular perspectives. *Fuel*, [S.L.], v. 331, p. 125773, jan. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125773>.

ZHANG, Xiaochun *et al.* Influence of Microstructure and Interaction on Viscosity of Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, [S.L.], v. 54, n. 13, p. 3505-3514, 1 abr. 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.5b00415>.

ZOBAER, Mohammad *et al.*, Isolation of Biosurfactant Producing Bacteria from Oil-Spilled Soil and Characterization of Their Secreted Biosurfactants in Pathogen-Inhibition and Oil-Emulsification. p.1-20, 9 jan. 2023. <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4320992>

ZHOU, Hongtao *et al.* Systematic investigation of ionic liquid-type gemini surfactants and their abnormal salt effects on the interfacial tension of a water/model oil system. *Journal Of Molecular Liquids*, [S.L.], v. 249, p. 33-39, jan. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.004>.

ZHU, Zhiwen *et al.* Recent advancement in the development of new dispersants as oil spill treating agents. *Current Opinion In Chemical Engineering*, [S.L.], v. 36, p. 100770, jun. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.coche.2021.100770>.

ZUO, Yingying *et al.* Effect of anions and cations on the self-assembly of ionic liquid surfactants in aqueous solution. *Journal Of Molecular Liquids*, [S.L.], v. 375, p. 121342, abr. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121342>.

APÊNDICE A – CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC) DO LAU-CO, MEA-AL E MEA-AO.

Figura A.1 – Concentração micelar crítica (CMC) do LAU-CO.

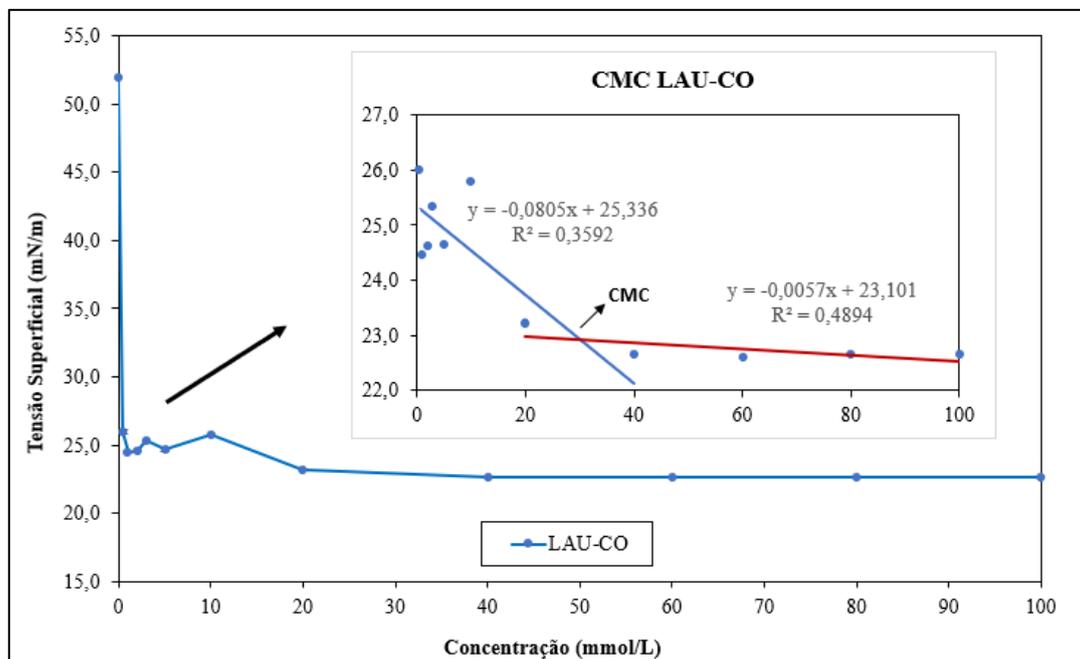


Figura A.2 – Concentração micelar crítica (CMC) do MEA-AL.

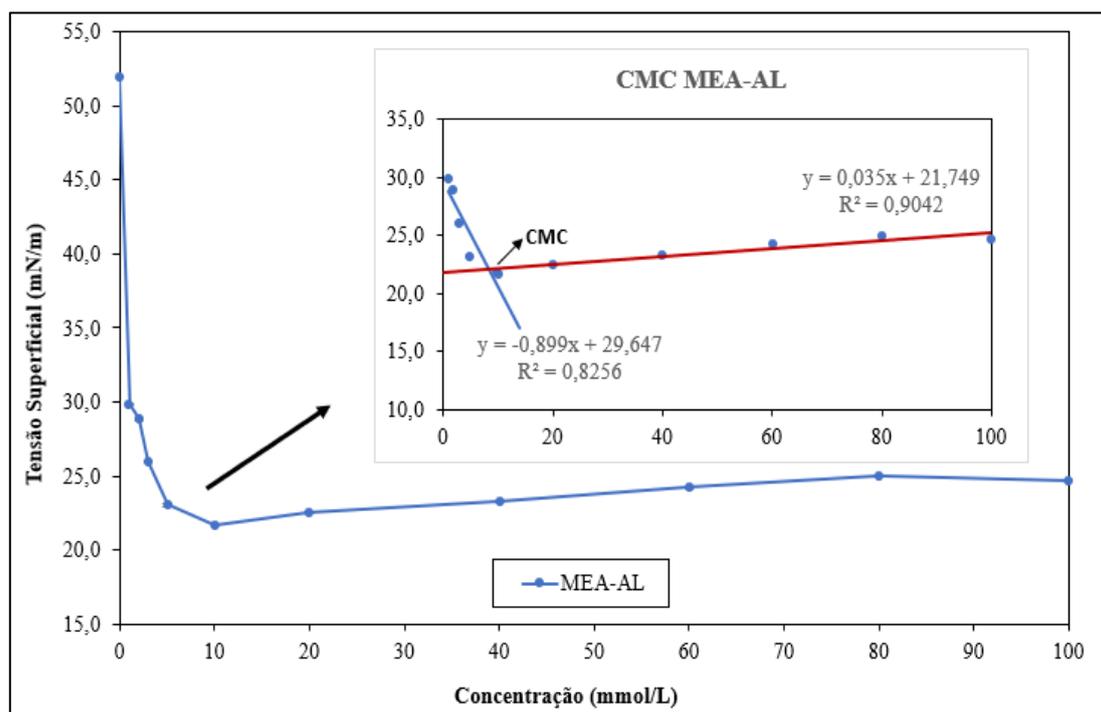
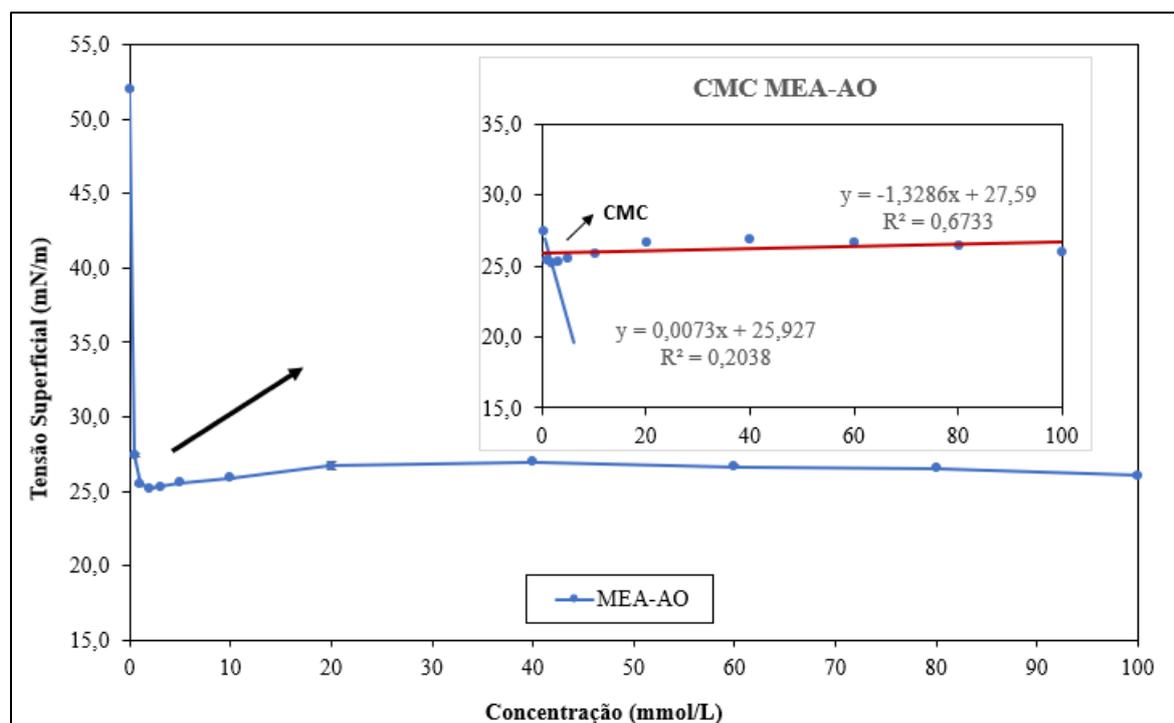


Figura A.3 – Concentração micelar crítica (CMC) do MEA-AO.



Fonte: Autora (2023)

APÊNDICE B – INTEGRAIS OBTIDAS A PARTIR DOS ESPECTROS DE RMN ¹H

Tabela B.1 – Integrais gerais e específicas do 2-HEAA

Sinais	Deslocamento (ppm)	Integrais gerais	Integrais específicas
1	1,684 – 1,696	5,84	5,84
2	1,757 – 1,764	1,59	-
3	2,462 – 2,485	0,73	-
4	2,698 – 2,727	4,11	4,11
5	3,028 – 3,071	1,36	-
6	3,330 – 3,362	1,34	-
7	3,459 – 3,490	4,16	4,16
8	4,048 – 4,247	44,03	44,03
9	7,856 – 7,965	1	-

Fonte: Autora (2023)

Tabela B.2 – Integrais gerais e específicas do 2-HEAP

Sinais	Deslocamento (ppm)	Integrais gerais	Integrais específicas
1	0,77 - 0,86	7,2	-
2	0,87 - 0,97	103,98	103,98
3	0,98 - 1,09	8,05	-
4	1,83 - 2,12	92,06	92,06
5	2,44 - 2,50	12,97	-
6	2,67 - 2,72	45,11	45,11
7	3,03 - 3,09	31,66	-
8	3,12 - 3,25	10,17	-
9	3,28 - 3,40	37,06	37,06
10	3,44 - 3,49	45,97	-
11	3,72 - 4,14	684,04	684,04
12	7,55 - 8,01	41,74	

Fonte: Autora (2023)

Tabela B.3 – Integrais gerais e específicas do BTB

Sinais	Deslocamento (ppm)	Integrais gerais	Integrais específicas
1	0,88 - 0,90	6,987	-
2	1,39 - 1,53	200	200
3	1,89 - 1,98	183,692	183,692
4	2,11 - 2,22	196,411	196,411
5	2,24 - 2,25	3,772	3,772
6	2,35 - 2,39	9,721	-
7	2,54 - 2,55	1,897	-
8	2,58 - 2,61	5,114	-
9	3,15 - 3,21	189,498	194,498
10	3,22 - 3,40	196,221	196,221
11	3,82 - 3,90	17,292	-
12	3,98 - 4,03	11,159	-
13	7,16 - 7,72	186,497	186,497

Fonte: Autora (2023)

Tabela B.4 – Integrais gerais e específicas do LAU-CO

Sinais	Deslocamento (ppm)	Integrais gerais	Integrais específicas
1	0,83 - 0,88	42,98	42,98
2	1,15 - 1,39	270,41	270,41
3	1,48 - 1,65	37,06	37,06
4	2,19 - 2,37	36,99	36,99
5	3,25 - 3,41	53,15	53,15
6	3,42 - 3,62	10,08	10,08
7	3,62 - 3,78	21,65	-
8	4,00 - 4,14	14,98	14,98
9	6,12 - 7,08	57,92	-
10	7,23 - 7,32	4,93	-

Fonte: Autora (2023)