

APLICAÇÃO DE SISTEMAS MICROEMULSIONADOS LIVRE DE FASE OLEOSA PARA REMOÇÃO DE PETRÓLEO DE ROCHAS DE ARENITO POR EXTRAÇÃO SÓLIDO-LÍQUIDO

Carolina Rayanne Barbosa de Araújo¹

Dennys Correia da Silva²

João Vinícius de Andrade Freire³

Meyrelle Figueiredo Lima⁴

Alcides de Oliveira Wanderley Neto⁵

RESUMO

Um dos grandes desafios na recuperação e purificação de ambientes afetados por desastres relacionados à indústria petrolífera é a impregnação do petróleo em superfícies sólidas. Neste trabalho foram realizados experimentos utilizando microemulsões sem fase óleo, contendo co-tensoativos e tensoativos não-iônicos com diferentes graus de etoxilação para a extração do petróleo impregnado em rochas de arenito. As microemulsões utilizadas mostraram-se viáveis em processos de corrente cruzada e contracorrente, além de que estudos de comparação micelar evidenciaram a importância do álcool no processo. Foi realizado um planejamento experimental de composto central, o qual apresentou eficiência total da extração do petróleo com valores superiores a 99%.

Palavras-chave: Microemulsões, Petróleo, Álcool, Arenito, Tensoativos.

INTRODUÇÃO

A impregnação do petróleo em superfícies sólidas pode ocorrer de forma natural, em reservatórios profundos devido a condições de pressão e temperatura, ou por acidentes relacionados a indústria petrolífera, como vazamento de óleo no mar ou em solo. Seus danos se estendem da alteração da molhabilidade (DA SILVA et al, 2020) do solo à intoxicação de organismos (BALL et al, 2012). Os métodos de extração dependem de características físico-

¹ Graduando do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, carolrayanne@gmail.com;

² Doutor pelo Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, dennys.silva19@gmail.com;

³ Graduando pelo Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, jvandradefreire@gmail.com;

⁴ Mestranda do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, meyrellefigueiredo@hotmail.com;

⁵ Professor orientador: Doutor, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, alcideswanderley@hotmail.com.

químicas do solo ou rocha a ser tratada (TRELLU et al, 2017). Entretanto o uso de tensoativos apresenta vantagens devido sua facilidade de utilização e propriedades como alteração da molhabilidade do meio, diminuição da tensão superficial de fluidos, e interfacial, em líquidos-líquidos ou sólidos-líquidos (KARTHICK et al, 2019; BONAL et al, 2018).

No entanto, a utilização de apenas uma solução de tensoativo, muitas vezes, não retorna resultados expressivos para que poluentes orgânicos ou inorgânicos sejam retirados de superfícies sólidas (DOS SANTOS et al, 2019), assim sistemas derivados, chamados de microemulsões, são apresentados como melhores alternativas para a extração do petróleo (OUYANG et al, 2002). Microemulsões são sistemas formados por dois fluidos imiscíveis, um polar e outro apolar, estabilizados por moléculas de tensoativos, podendo estar combinados a co-tensoativos, álcoois de cadeia curta. Possuem características como, baixa tensão superficial e serem termodinamicamente estáveis, podendo solubilizar substâncias apolares, por isso são bastante utilizadas em tratamento de efluentes (GU et al, 2019; VARGAS-RUIZ et al, 2016).

Alguns sistemas alternativos a microemulsões já foram estudados com o objetivo de manter características de microemulsões, Zhang et al (2020) produziu um hidrogel à base de microemulsão, sem co-tensoativo, baixa concentração de tensoativo e obteve boa estabilidade termodinâmica, mas alta viscosidade. Zhang et al. (2019) e Krickl (2018) avaliaram a obtenção, estabilidade e estrutura de sistema de microemulsão livres de tensoativos, porém esses sistemas não possuem a habilidade de alterar a molhabilidade do meio.

A presente alternativa apresentada é a formação de microemulsões livre de fase apolar, onde o co-tensoativo fará o papel da fase apolar, uma vez que a depender da estrutura do álcool, o mesmo pode apresentar propriedades mais apolar que polares, podendo assim migrar para o núcleo micelar. O arenito foi escolhido como inerte devido à abundância dessa rocha em bacias petrolíferas do nordeste brasileiro, conseqüentemente em contato constante com petróleo (HU et al, 2019; SHUN et al, 2020). Ainda foi apresentada a utilização em sistemas de larga escala pelo método Ponchon-Savarit (Brunner, 2008), demonstrando a possibilidade de aplicação industrial.

METODOLOGIA

Foram sintetizadas rochas de arenito de Botucatu (RN/Brasil), as quais foram trituradas e as partículas separadas por peneiras granulométricas, as partículas utilizadas

foram de diâmetro igual ou menor a 0.065 mm. O teor de umidade foi determinado pelo método gravimétrico AOAC 926.12 (Horwitz, 2007) usando uma estufa de secagem (QUIMIS) a 105°C por 24 h. A contaminação das rochas consistiu em adicionar petróleo pesado oriundo da bacia Potiguar (RN/Brasil) às rochas de arenito, com proporção 1:10, onde o petróleo é soluto e o arenito é inerte. A mistura foi agitada em banho de ultrassom (Transsonic 360) de forma a evitar impregnação do petróleo nas paredes do recipiente e para obter uma mistura homogênea do soluto no inerte. Em seguida, a mistura foi vertida em uma assadeira de alumínio e coberta com folhas de alumínio com pequenas aberturas para permitir ventilação (HERNANDEZ et al, 2019). Assim, a mistura foi levada a uma estufa à 40°C por 5 horas para melhorar a impregnação.

Foram utilizados diagramas pseudoternários (DA SILVA, 2019) para a determinação da região monofásica pelo sistema Winsor (WINSOR, 1968). Para isso, nove misturas de diferentes composições de tensoativo e fase polar ($X_S + X_{AP} = 2g$, 10-90% em peso de tensoativo) foram tituladas em um tubo de ensaio com o cotensoativo até que a transição da aparência clara para a turva fosse alcançada. O mesmo procedimento foi realizado com tensoativo e cotensoativo titulando fase polar. Os três sistemas utilizados tinham como componentes água destilada como fase polar, 1-Butanol como anfisolvente e álcool láurico etoxilado como tensoativo, com dez, oito e seis ligações etoxi na parte polar do surfactante (denominados LA EO10, LA EO8 e LA EO6, respectivamente) (Oxiteno).

Em um Erlenmeyer de 250mL foi adicionado 1g de rocha de arenito (inerte) impregnada com petróleo (soluto). Em seguida foi adicionada a microemulsão (solvente) em quantidade de massa de acordo com o planejamento experimental. As amostras foram colocadas em banho termostático (Dubnoff, modelo TE-053, Tecnal) sob agitação constante de 50 rpm. Após atingir o tempo de agitação determinado, uma filtração foi realizada (14 μ m, $\varnothing = 11$ cm) para coletar o solvente carregado de soluto, restando o inerte no papel filtro. O método de espectroscopia UV-Vis (Genesys 10 UV/VIS) foi utilizado para quantificar o teor de óleo na microemulsão, utilizando uma varredura de espectro na qual o comprimento de onda de maior absorbância foi 210 nm.

Para desenvolver o planejamento experimental e estudar a eficiência da extração sólido-líquido, foram selecionadas as seguintes variáveis: Volume de solvente utilizado ($V_{mes}(g)$), temperatura do banho (T (°C)) e tempo de contato do solvente com a alimentação (Tempo (h)). Foi realizado um delineamento experimental fatorial 2^3 com três repetições de

ponto central, todos feitos em duplicata. A variável resposta foi a eficiência de extração do petróleo (%EE) do inerte. A Tabela 1 mostra os níveis de cada fator.

Tabela 1. Níveis assumidos pelos parâmetros de influência na extração sólido-líquido.

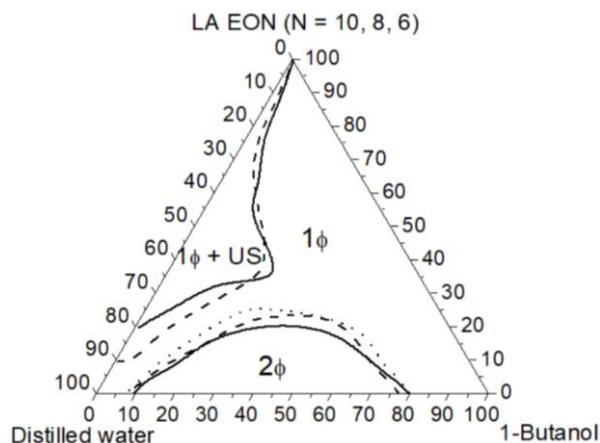
Variável	Nível		
	-1	0	1
$V_{mes}(g)$	20	30	40
Temperatura (°C)	27	43.5	60
Tempo (h)	1	2.5	4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta todos os diagramas ternários obtidos e condensados em um único diagrama. Uma região monofásica com tensoativo não solubilizado ($1\phi + US$) foi obtida nos sistemas contendo LA EO10 e LA EO8 o que corresponde à formação de uma fase de microemulsão com o tensoativo não solubilizado. Esse fenômeno ocorre pela falta de moléculas de água suficiente para hidratar as cabeças dos tensoativos, levando a não solubilização dos tensoativos que não foram hidratados. Esse fenômeno não ocorre com LA EO6, tendo em vista que este necessita de uma quantidade menor de moléculas de água para ser hidratado, pois tem uma quantidade menor de ligações etoxiladas em sua parte polar. Já nas regiões com maior teor de 1-Butanol (1ϕ), não houve formação de regiões de tensoativo não solubilizado, pois o álcool também possui caráter anfifílico, solubilizando moléculas de tensoativos. Já a região bifásica (2ϕ) corresponde a região de Winsor II em um diagrama ternário de microemulsão clássica: uma fase de microemulsão com excesso de água.

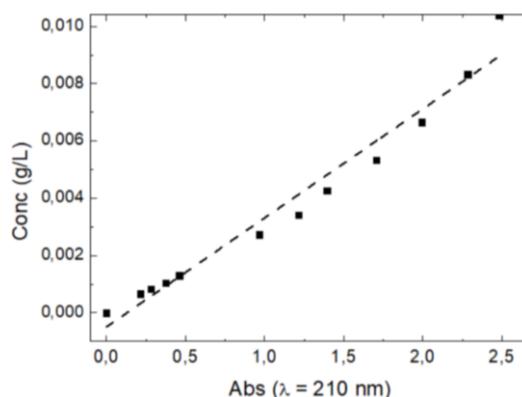
A região monofásica (equivalente a Winsor IV), que corresponde à formação de apenas uma fase de microemulsão, possui maior quantidade de micelas em comparação com as outras regiões formadas (DA SILVA et al, 2020), sendo esta a região escolhida para estudo. As composições para o estudo de extração foram escolhidas em um ponto que contém uma grande quantidade de fase aquosa e pequenas quantidades de álcool e tensoativo. Com isso, a composição escolhida foi: 90% de água destilada, 5% de 1-Butanol e 5% de tensoativo, para todos os tensoativos.

Figura 1. Diagrama ternário de sistemas compostos por 1-Butanol e água destilada em tensoativos com diferentes graus de etoxilação: (—)LA EO10, (---)LA EO8, (· · ·)LA EO6.



Na Figura 2 é apresentada a curva de calibração obtida pela diluição do petróleo na composição escolhida em diferentes concentrações. As diluições foram feitas de modo que todos os pontos estivessem abaixo do valor de absorvância de três facilitando assim a precisão do equipamento. A Equação de calibração que correlaciona a absorvância do petróleo com a concentração de petróleo em microemulsão apresentou coeficiente de determinação $R^2 = 0.984$, mostrando assim um bom ajuste dos dados experimentais. Com isso, para fins de medição do petróleo, os filtrados de todos os ensaios foram diluídos em microemulsão até estarem dentro da medição da curva de calibração. Quanto à umidade das rochas, o valor encontrado foi de 0.4% de teor de umidade, o qual foi retirado previamente antes da contaminação das rochas com o petróleo.

Figura 2. Curva de calibração correlacionando absorvância e concentração de petróleo na microemulsão.



A Tabela 2 apresenta os resultados experimentais da extração do petróleo a partir da eficiência de extração do soluto do arenito (%EE). Os resultados dos testes apresentaram porcentagens de extração entre $3.680 \pm 0.933\%$ e $99.8 \pm 0.266\%$, comprovando que a extração do soluto está diretamente relacionada às variáveis selecionadas (V_{MES} , T e t). Porém, é nítido que a diminuição do grau de etoxilação foi determinante para aumentar a eficiência de extração comparando todos os ensaios. Isso acontece provavelmente devido à predominância

da cauda apolar em comparação à cabeça que vai diminuindo sua estrutura, o que torna o LA EO6 mais adequado em interagir com o soluto apolar.

Tabela 2. Resultados do planejamento experimental para a eficiência de extração do petróleo (%EE).

Ensaio	Variáveis			EE(%)		
	V _{mes} (g)	T(°C)	t(h)	LA EO10	LA EO8	LA EO6
1	20	27	1	4.220±0.631	14.318±0.206	99.800±0.266
2	40	27	1	4.154±0.015	14.413±0.604	87.440±0.212
3	20	60	1	9.057±0.280	9.789±0.491	75.240±0.207
4	40	60	1	10.916±0.870	18.253±0.179	57.505±0.112
5	20	27	4	3.680±0.933	13.523±0.169	59.283±0.267
6	40	27	4	3.913±0.331	10.347±0.120	20.973±0.220
7	20	60	4	10.756±0.098	21.571±0.104	77.688±0.132
8	40	60	4	15.065±0.114	26.678±0.334	34.745±0.388
9	30	43.5	3	12.019±0.342	20.851±0.781	90.748±0.783
10	30	43.5	3	12.192±0.319	16.224±0.354	93.504±0.715
11	30	43.5	3	12.156±0.334	17.772±0.334	88.129±0.132

Mean of triplicates ± standard deviation.

Os resultados experimentais para os sistemas contendo cada tensoativo foram modelados através de uma regressão linear, obtendo-se modelos polinomiais de primeira ordem (intervalo de confiança de 95%). Os principais efeitos e interações estimadas até 3 vias são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Efeitos estimados dos fatores e suas interações na eficiência da extração de petróleo. As variáveis em negrito são resultados estatisticamente significativos.

Parâmetros	Coeficientes		
	LA EO10	LA EO8	LA EO6
Média	8.921	16.704	71.387
V _{mes}	0.791	1.311	-13.943
T	3.72	2.961	-2.814
t	0.633	1.918	-15.937
(V _{mes})(T)	0.750	2.081	-1.226
(V _{mes})(t)	0.343	-0.828	-6.369
(T)(t)	0.828	3.133	10.858
(V _{mes})(T)(t)	0.266	-0.010	0.067

As Figuras 3, 4 e 5 ilustram as superfícies de resposta para a eficiência de extração de petróleo (EE%) em relação a V_{MES}, T e t para os sistemas contendo LA EO10, LA EO8 e LA EO6, respectivamente. É possível observar que para o LA EO10 e LA EO8, as melhores extrações ocorrem em maior quantidade de volume de microemulsão aplicada, temperatura alta e maior tempo de contato, enquanto para o LA EO6 as melhores extrações ocorrem em sentido contrário, com baixo volume de microemulsão aplicado, baixa temperatura e menor tempo de contato. Assim, a condição operacional ótima escolhida para o LA EO10 e para o

LA EO8 foi $V_{MES} = 40g$, $T = 60^{\circ}C$ e $t = 4$ horas, enquanto para o LA EO6 foi $V_{MES} = 20g$, $T = 27^{\circ}C$ e $t = 1$ hora.

Figura 3. Superfícies de resposta para eficiência de extração de petróleo (%EE) utilizando microemulsão contendo LA EO10. (a) V_{MES} vs. T , (b) V_{MES} vs. t e (c) T vs. t .

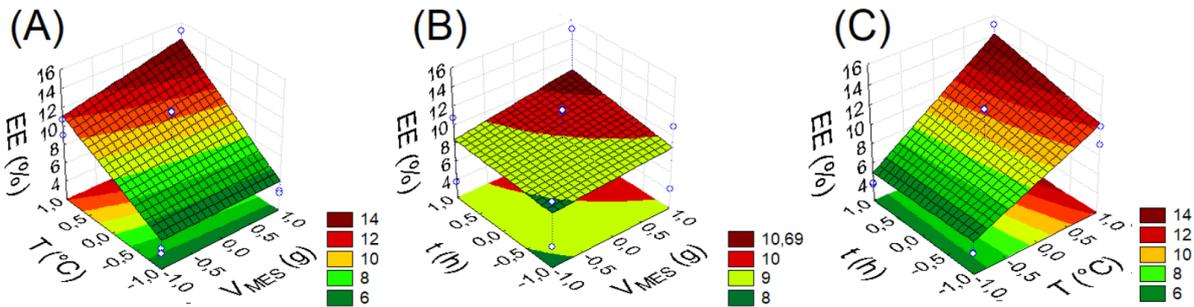


Figura 4. Superfícies de resposta para eficiência de extração de petróleo (%EE) utilizando microemulsão contendo LA EO8. (a) V_{MES} vs. T , (b) V_{MES} vs. t e (c) T vs. t .

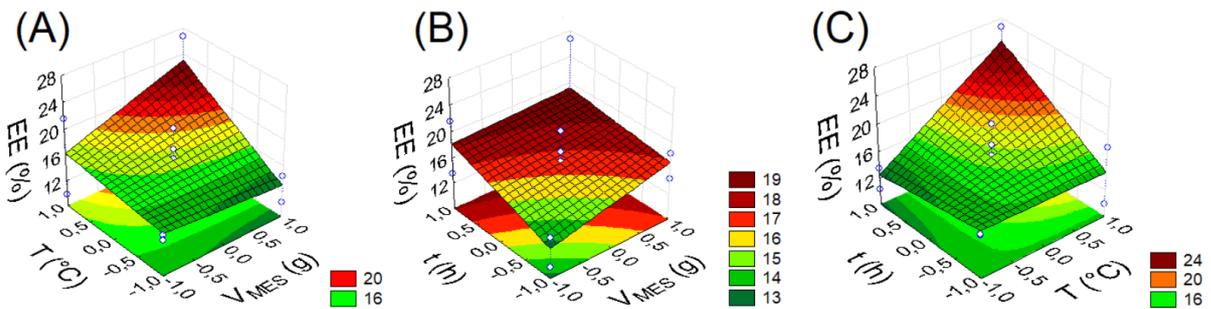
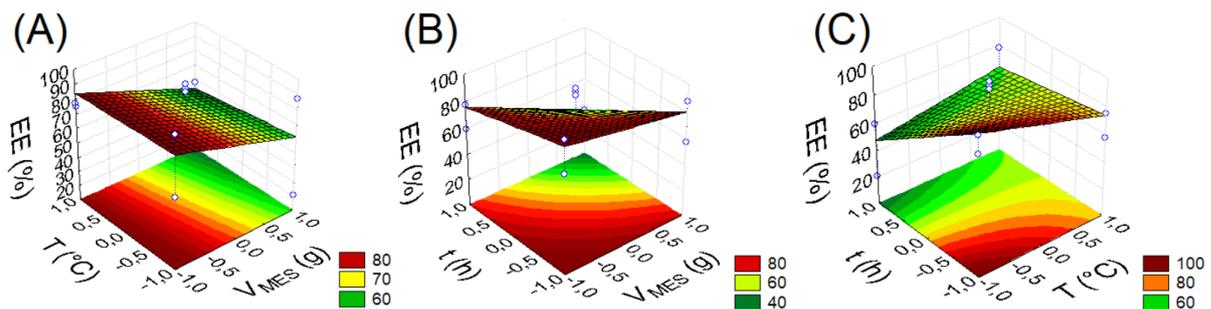


Figura 5. Superfícies de resposta para eficiência de extração de petróleo (%EE) utilizando microemulsão contendo LA EO6. (a) V_{MES} vs. T , (b) V_{MES} vs. t e (c) T vs. t .



Uma vez que a condição operacional ótima escolhida para o LA EO10 e para o LA EO8 foi $V_{MES} = 40g$, $T = 60^{\circ}C$ e $t = 4$ horas e para o LA EO6 foi $V_{MES} = 20g$, $T = 27^{\circ}C$ e $t = 1$ hora, foram realizados estudos de comparação micelar, capacidade de carga e estudo do processo em contracorrente de extração de petróleo.

A Tabela 4 mostra os resultados de extração de petróleo do arenito nos pontos ótimos utilizando solução micelar e microemulsão como solvente. Os resultados evidenciam a necessidade da presença do álcool de forma a melhorar o contato das micelas com o petróleo

e facilitar sua extração. Isso acontece porque o álcool ajuda a solubilizar o petróleo no núcleo micelar, aumentando a quantidade de moléculas apolares a serem desprendidas da rocha.

Tabela 4. Resultados de extração de óleo utilizando solução micelar e microemulsão.

Tensoativo	EE(%)	
	Solução micelar	Microemulsão
LA EO10	6.387±0.087	15.065±0.114
LA EO8	8.522±0.279	26.678±0.334
LA EO6	78.754±0.129	99.800±0.266

A Tabela 5 mostra os resultados de capacidade de carga das microemulsões e os valores de tensão superficial de cada filtrado. Todos os sistemas foram eficientes na remoção de petróleo até a terceira extração. Não foi possível observar um aumento da concentração de óleo na microemulsão da quarta extração em diante visto que ocorre a separação em duas fases (Winsor I), sendo inviável a quantificação de óleo no solvente. Isso acontece devido ao limite de saturação micelar, o que ocasiona o limite máximo de capacidade. Porém, convém ressaltar que mesmo após a quebra da microemulsão, as rochas continuaram a ter o óleo extraído, principalmente devido ao aumento de volume da fase óleo em excesso. Esse comportamento é evidenciado visualmente na Figura 6, em que é possível observar na primeira extração o petróleo uniformemente solubilizado no meio enquanto na última extração ocorre a presença de gotículas pesadas de óleo prestes a se desprender do meio com um eventual desequilíbrio do sistema.

A variação do grau de etoxilação não exerceu mudanças no número de extrações comparando as microemulsões de diferentes tensoativos. Esse comportamento era esperado pois conforme visto na Figura 1, as curvas de delimitação entre as regiões monofásica e bifásica são bastante próximas para os tensoativos. Porém, nota-se que houve diferença de valores de extração a cada ensaio comparando-se as microemulsões, onde pode-se perceber que a quantidade de óleo extraída a cada ensaio decai mais rapidamente para a microemulsão contendo LA E06, seguido por LA EO8 e pelo LA EO10.

Quanto à tensão superficial, em todos os casos nota-se aumento de tensão à medida que as extrações são realizadas, uma vez que a presença do petróleo na microemulsão levou ao deslocamento do equilíbrio micelar de mais tensoativo para interface líquido-líquido do que para a interface líquido-gás. É possível perceber também que à medida que o grau de etoxilação diminui, menor é o valor de tensão, pois mais moléculas de tensoativos migrarão para a interface líquido gás ocasionando em menores valores de tensão superficial.

Tabela 5. Capacidade de extração de petróleo pela microemulsão em três estágios.

Número de extração	LA EO10		LA EO8		LA EO6	
	EE (%)	TS (mN/m)	EE (%)	TS (mN/m)	EE (%)	TS (mN/m)
1	15.065±0.114	29.12	26.678±0.334	29.12	100±0.266	27.68
2	12.959±0.938	29.92	15.065±0.398	29.92	48.237±0.874	28.39
3	8.317±0.182	31.36	10.608±0.182	31.49	4.825±0.945	29.24

Figura 6. Da esquerda para a direita: microemulsão livre de óleo pré-extração, microemulsão após o primeiro ensaio de extração e microemulsão após o último ensaio de extração.



A Tabela 6 mostra os valores dos parâmetros de extração sólido-líquido determinados para os pontos ótimos de todos os sistemas. É possível observar que quanto menor o grau de etoxilação do tensoativo, menor será a taxa de retenção (k) da solução pelo arenito. Conseqüentemente, quanto menor o grau de etoxilação do tensoativo, maior será quantidade de extrato e menor a de refinado.

Tabela 6. Parâmetros de extração sólido-líquido em contato simples

Parâmetro de extração	LA EO10	LA EO8	LA EO6
k	2,097	1,687	1,283
R(g)	3,007	2,502	2,159
E(g)	38,061	38,522	18,878
xcR	0,0305	0,0274	0,0004
ycE	0,0001	0,0006	0,0048
xcM	0,0023	0,0022	0,0043

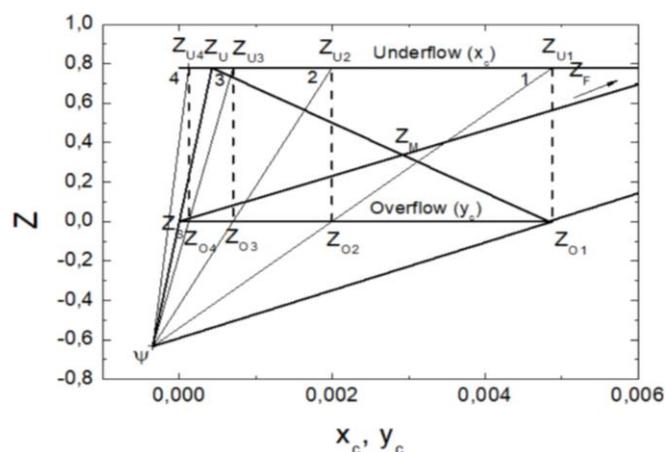
k = taxa de retenção; R = refinado; E = extrato; xcR = fração de petróleo no refinado final; ycE = fração de petróleo no extrato final; xcM = fração de petróleo no ponto de mistura.

É possível observar que para as microemulsões contendo LA EO10 e LA EO8 a fração de soluto no ponto de mistura apresentou valor menor que a fração de soluto no extrato. Isso acontece devido a esses sistemas não terem entrado em equilíbrio de extração no tempo máximo imposto pelo planejamento experimental, sendo necessário mais tempo de contato para uma extração mais efetiva. Em contrapartida, a microemulsão de LA EO6 apresentou fração de soluto no ponto de mistura maior do que a fração presente na corrente de extrato, o

que mostra o alcance da situação de equilíbrio para esse sistema em tempo de uma hora. Com isso, foi construído o diagrama de Ponchon-Savarit para essa microemulsão de forma a ilustrar um procedimento a contracorrente utilizando a extração proposta.

Na Figura 7 observa-se uma ampliação da região entre as curvas de *underflow* e *overflow* de modo a visualizar melhor as *tie lines* de equilíbrio e as curvas de operação traçadas pelos autores. Para que não houvesse problema de cálculo infinito nas retas de operação, para esse ensaio foi admitido uma eficiência de extração de 99%. É possível observar a cada cruzamento das retas de operação com as curvas de *overflow* e *underflow*, a composição do extrato e refinado em cada estágio do extrator teórico em que é notado uma maior quantidade de petróleo extraído no primeiro contato em comparação ao segundo e assim sucessivamente. À medida que os estágios avançam, o mesmo comportamento de saturação de petróleo presente em um extrator a corrente cruzada (capacidade de carga) pode ser observado no processo a contracorrente. Com isso, de acordo com os resultados obtidos no gráfico, são necessários 4 estágios em contracorrente para obter um rendimento de extração de 99% de petróleo.

Figura 7. Diagrama de Ponchon-Savarit para o ponto ótimo de extração utilizando microemulsão de LA EO6 como solvente.



CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os sistemas de microemulsão sem fase apolar com os tensoativos LA EO10, LA EO8 e LA EO6 apresentaram alta extração de petróleo, com fase polar a 95%. O teor máximo de extração obtivo foi superior a 99%, onde os sistemas de LA EO10 e LA EO8 obtiveram melhor desempenho com maiores volumes de microemulsão, tempo de agitação e temperatura, já para o LA EO6 o melhor desempenho ocorreu em condições mínimas. A estabilidade das formulações mantiveram-se constantes após serem reaproveitadas para extrair

mais petróleo, sendo possível obter três extrações consecutivas sem desestabilizar os sistemas. Observou-se que o sistema com LA EO6, em sua formulação mais eficiente, foi o único sistema que atingiu o equilíbrio de extração, sendo possível realizar um estudo de dimensionamento de um processo a contracorrente, totalizando quatro estágios para atingir o rendimento obtido em escala menor. Ainda foi possível atestar a influência do álcool na eficiência, pois foi obtida uma maior extração por todos os sistemas quando comparado a sistemas micelares.

Com isso, é possível ter um maior entendimento do processo de extração sólido-líquido por sistemas microemulsionados contendo tensoativos não-iônicos, demonstrando a possibilidade de utilizar álcool como cosolvente apolar com função de melhorar a interação com o petróleo a ser extraído.

REFERÊNCIAS

BALL, A.S; STEWART, R.J; SCHLIEPHAKE, K. A review of the current options for the treatment and safe disposal of drill cuttings. **Waste. Manag. Res.**, Austrália, v. 30, p. 457–473, 2012. doi:10.1177/0734242X11419892.

BONAL, N.S; PARAMKUSAM, B.R; BASUDHAR, P.K. Enhancement of surfactant efficacy during the cleanup of engine oil contaminated soil using salt and multi-walled carbon nanotubes. **J. Hazard. Mater.**, Uttar Pradesh, v. 351, p. 54-62, 2018. doi:10.1016/j.jhazmat.2018.02.036.

BRUNNER, G. Counter-current separations. **J. Supercrit. Fluids.**, Hamburgo, v. 47, p.574–582, 2019. doi:10.1016/j.supflu.2008.09.022.

DA SILVA. D. C; DE ARAÚJO, C.R; FREITAS, J. C. de O; RODRIGUES, M.A. F. R; NETO, A. O. W. Formulation of new microemulsion systems containing produced water for removal of filter cake from olefin-based drilling fluid. **J. Pet. Sci. Eng.**, Natal, v. 193, p. 107425, 2020. doi:10.1016/j.petrol.2020.107425.

DA SILVA. D. C; NETO, A. O. W; PERES, A.E.C; DANTAS, T. N. C; NETO, A. A. D. Removal of oil from produced water by ionic flocculation using saponified babassu coconut oil. **J. Mater. Res. Technol.**, Natal, v. 9, p. 4476-4484, 2020. doi:10.1016/j.jmrt.2020.02.075.

BORGES, V. F. S; DE OLIVEIRA, K. C; BRAGA, T. P; FONSECA, J. L. C; DANTAS, T. N. C; NETO, A. O. W. Removal of metal cations by diatomite treated with microemulsion. **J Dispers. Sci. Technol.**, Natal, v. 42, p. 206-213, 2019. doi:10.1080/01932691.2019.1674153.

GU, Y; CHEN, S; LIU, H; LI, J; LIU, Y; WANG, L. Remediation of diesel oil contaminated sand by micro-emulsion. **Chinese. J. Chem. Eng.**, China, v. 28, p. 526-531, 2020. doi:10.1016/j.cjche.2019.07.004.

HERNANDEZ, H.W; EHLERT, W; TRABELSI, S. Removal of crude oil residue from solid surfaces using microemulsions. **Fuel**, Houston, v. 237, p. 398-404, 2019. doi:10.1016/J.FUEL.2018.10.035.

Horwitz W. Official methods of analysis of AOAC International. 18th ed., 2005. Gaithersburg MD: AOAC International; 2007.

HU, H; JIANG, Y; GLUYAS, J; ZHAO, K; FANG, J; WANG, Y. et al. Mass transfer between sandstones and interbedded mudstones: Impact on petroleum charge, Bohai Bay Basin, China. **Mar. Pet. Geol.**, China, v. 107, p. 81–98, 2019. doi:10.1016/j.marpetgeo.2019.05.007.

KARTHICK, A; ROY B; CHATTOPADHYAY, P. A review on the application of chemical surfactant and surfactant foam for remediation of petroleum oil contaminated soil. **J. Environ Manage.**, Rajasthan, v. 243, p. 243:187–205, 2019. doi:10.1016/j.jenvman.2019.04.092.

KRICKL, S; JURKO, L; WOLOS, K; TOURAUD, D; KUNZ, W. Surfactant-free microemulsions with cleavable constituents. **J. Mol. Liq.**, Regensburg, v. 271, p. 112-117, 2018. doi:10.1016/j.molliq.2018.08.120.

OUYANG, Y; CHO, J. S; MANSELL, R. S. Simulated formation and flow of microemulsions during surfactant flushing of contaminated soil. **Water. Res.**, Palatka, v. 36, p. 33-40, 2002. doi:10.1016/S0043-1354(01)00193-2.

SHUN, L; JUN, N, XIANLI, W; XIONG, L; ZHAOQIN, H; DESHENG, Z. et al. A dual-porous and dual-permeable media model for imbibition in tight sandstone reservoirs. **J. Pet. Sci. Eng.**, Shaanxi, v. 194, p. 107477, 2020. doi:10.1016/j.petrol.2020.107477.

TRELLU, C; MILTNER, A; GALLO, R; HUGUENOT, D; VAN HULLEBUSCH, E.D; ESPOSITO, G. et al. Characteristics of PAH tar oil contaminated soils—Black particles, resins and implications for treatment strategies. **J. Hazard. Mater.**, Leipzig, v. 327, p. 206-215, 2017. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.12.062.

VARGAS-RUIZ, S; SCHULREICH, C; KOSTEVIC, A; TIERSCH, B; KOETZ, J; KAKORIN, S. et al. Extraction of model contaminants from solid surfaces by environmentally compatible microemulsions. **J. Colloid. Interface. Sci.**, Berlim, v. 471, p. 118–126, 2016. doi:10.1016/j.jcis.2016.03.006.

WINSOR, PA. Binary and multicomponent solutions of amphiphilic compounds. Solubilization and the formation, structure and theoretical significance of liquid crystalline solutions. **Chem. Rev.**, v.68, p. 1-40, 1968. doi:10.1021/cr60251a001.

ZHANG, D; YE, D; JING, P; TAN, X; QIU, L; LI, T. et al. Design, optimization and evaluation of co- surfactant free microemulsion-based hydrogel with low surfactant for enhanced transdermal delivery of lidocaine. **Int. J. Pharm.**, Xianyang, v. 586, p. 119415, 2020. doi:10.1016/j.ijpharm.2020.119415.

ZHANG, X; SONG, M; CHAI, J; CUI, X; WANG, J. Preparation, characterization and application of a surfactant-free microemulsion containing 1-octen-3-ol, ethanol, and water. **J. Mol. Liq.**, Jinan, v. 300, p. 112278, 2020. doi:10.1016/j.molliq.2019.112278.