



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**SUELEM SÁ DELA FONTE**

**EFICIÊNCIA DE SISTEMAS MICROEMULSIONADOS NO TRATAMENTO DE  
AREIA DE PRAIA CONTAMINADA COM PETRÓLEO**

Salvador  
2021

**SUELEM SÁ DELA FONTE**

**EFICIÊNCIA DE SISTEMAS MICROEMULSIONADOS NO TRATAMENTO DE  
AREIA DE PRAIA CONTAMINADA COM PETRÓLEO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. George Simonelli  
Coorientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Lobato dos Santos

Salvador  
2021



UFBA

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



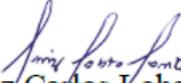
EPUFBA

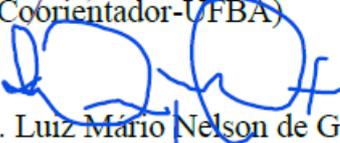
A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação  
**“EFICIÊNCIA DE SISTEMAS MICROEMULSIONADOS NO  
TRATAMENTO DE AREIA DE PRAIA CONTAMINADA COM  
PETRÓLEO”** de **Suelem Sá Dela Fonte** como requisito parcial para obtenção  
do Grau de Mestra em Engenharia Química.

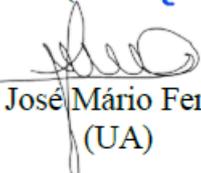
Salvador, 26 de fevereiro de 2021.

Comissão Examinadora:

  
Prof. Dr. George Simonelli  
(Orientador-UFBA)

  
Prof. Dr. Luiz Carlos Lobato dos Santos  
(Coorientador-UFBA)

  
Prof. Dr. Luiz Mário Nelson de Góis  
(UFBA)

  
Prof. Dr. José Mário Ferreira Júnior  
(UA)

Programa de Pós-graduação em Eng<sup>a</sup> Química - UFBA - Escola Politécnica - UFBA  
Rua Aristides Novis, nº 2 - 2º Andar - Federação CEP:  
40.210-630 Salvador - Bahia

<http://www.ppeq.ufba.br> - E-mail: ppeq@ufba.br Tel. 71-3283-9809 Fax.3283-9810

---

D357 Dela Fonte, Suelem Sá.

Eficiência de sistemas microemulsionados no tratamento de areia de praia contaminada com petróleo / Suelem Sá Dela Fonte. – Salvador, 2021.

82 f.: il. color.

Orientador: Prof. Dr. George Simonelli.

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Lobato dos Santos.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal da Bahia. Escola Politécnica, 2021.

1. Hidrocarbonetos. 2. Areia - tratamento. 3. Tensoativos. I. Simonelli, George. II. Santos, Luiz Carlos Lobato dos. III. Universidade Federal da Bahia. IV. Título.

---

CDD: 660.29

---

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pela sabedoria e força.

A meus pais, em especial a minha mãe por todo apoio, fé e orações, para que mais essa etapa da minha vida fosse concluída com sucesso.

A meu esposo Danilo, pelo apoio, compreensão, encorajamento e conselhos.

Ao meu orientador, George Simonelli, pela parceria firmada desde a graduação, pela compreensão, dedicação, disposição e ensinamentos. Ao meu coorientador Luiz Carlos Lobato dos Santos pela motivação, dedicação e suporte técnico. O apoio de vocês foi fundamental nesta conquista. Muito obrigada!

As amigas da caminhada: Rafaela, Nilmara, Roberta e Luciana.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia Química e toda equipe de professores e profissionais.

Ao grupo de pesquisa do Laboratório de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PGBio). Principalmente a minha “equipe”: Cibele Silva, Jairo Santos e Daniela Ferreira. Agradeço imensamente a vocês por todos os dias que passamos juntos acertando e errando, por todo apoio, pela dedicação de cada um de vocês e pela amizade construída. Obrigada minha “equipe” nota 1000!

A professora Silvana Mattedi, ao Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Separação, e a sua equipe, em especial João Carlos, Jarlon e Fábio, pelo suporte e parceria.

Aos Laboratórios de Geotecnia, de Geotecnia Ambiental e de Engenharia das Reações Químicas pelo suporte e apoio técnico.

A professora Dra. Ana Cristina Morais da Silva, pela ajuda e contribuições dadas neste trabalho.

A Jôsy Souza, pela receptividade, pelo suporte, ensinamentos e pela amizade.

A amiga Isis Gomez, por todo apoio técnico e pessoal. Tua amizade é um presente que o mestrado que deu. Muito obrigada minha amiga!

Aos amigos Milena Cordeiro e Ciro Fialho pelo suporte, consertos e todo apoio.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pelo suporte financeiro.

Por fim, a todos que contribuíram de alguma forma para realização desta dissertação. Muito obrigada!

*"Que minha coragem seja maior que o meu medo. E que minha força seja tão grande quanto a minha fé" (autor desconhecido).*

## RESUMO

O crescimento da demanda energética mundial por petróleo tem proporcionado aumento na sua exploração, produção e no transporte em ambientes *onshore* ou *offshore*. Entretanto, durante a realização dessas atividades podem ocorrer derramamentos de óleo ocasionados por vazamentos, corrosão das tubulações, *blow-outs*, entre outros. Derramamentos de petróleo contaminam o meio ambiente, afetando o solo, águas superficiais e areias de praia. A remediação de sedimentos contaminados, como areia e solos, é uma tarefa complexa visto que o petróleo adsorvido na superfície dos grãos é difícil de ser removido. A remediação de sedimentos contaminados pode ser realizada por métodos físicos, químicos, biológicos ou pela combinação desses métodos. Dentre os métodos aplicados para tratamento de sedimentos contaminados, o uso de sistemas microemulsionados tem se destacado. Resultados em escala laboratorial têm mostrado resultados significativos quanto a eficiência na remoção, na redução na quantidade de tensoativo e na utilização de tensoativos biodegradáveis. O presente trabalho analisou um sistema microemulsionado de características inéditas, com tensoativo de origem vegetal (sabão de coco), butanol como cotensoativo, água destilada como fase aquosa e o n-hexano como fase oleosa na remediação de areia de praia contaminada por petróleo. A investigação sobre composição ótima de microemulsão foi realizada a partir de planejamento experimental de mistura, e uma vez determinada, a composição ótima teve seus efeitos avaliados experimentalmente. Os resultados mostraram, que incrementos na massa da microemulsão aplicada, proporcionaram aumentos no percentual de óleo removido. O fator tempo de contato também foi avaliado, e os resultados mostraram que este fator não influencia no percentual de óleo removido. Segundo os resultados os percentuais mínimos e máximos de óleo removido observados foram respectivamente 8,96 e 58,07%.

**Palavras-chave:** sedimentos; hidrocarbonetos; remediação; microemulsão; biodegradável

## ABSTRACT

The growth in world energy demand for oil has provided an increase in its exploration, production and transportation in onshore or offshore environments. However, during the performance of these activities, oil spills may occur due to leaks, corrosion of the pipes, blow-outs, among others. Oil spills contaminate the environment, affecting soil, surface water and beach sands. The remediation of contaminated sediments, such as sand and soil, is a complex task since the oil adsorbed on the surface of the grains is difficult to remove. The remediation of contaminated sediments can be carried out by physical, chemical, biological methods or by a combination of these methods. Among the methods applied to treat contaminated sediments, the use of microemulsified systems has stood out. Laboratory-scale results have shown significant results in terms of removal efficiency, reduction in the amount of surfactant and the use of biodegradable surfactants. The present work analyzed a microemulsified system with unprecedented characteristics, with a surfactant of vegetable origin (coconut soap), butanol as a surfactant, distilled water as an aqueous phase and n-hexane as an oily phase in the remediation of oil-contaminated beach sand. The investigation on optimal microemulsion composition was carried out based on experimental mixture planning, and once determined, the optimal composition had its effects evaluated experimentally. The results showed that increases in the mass of the applied microemulsion provided increases in the percentage of oil removed. The contact time factor was also evaluated, and the results showed that this factor does not influence the percentage of oil removed. According to the results, the minimum and maximum percentages of oil removed observed were 8.96 and 58.07%, respectively.

**Keywords:** sediments; hydrocarbons; remediation; microemulsion; biodegradable

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Derramamento de óleo no litoral brasileiro.....	19
Figura 2: Classificação de Winsor.....	29
Figura 3: Diagrama pseudoternário.....	30
Figura 4: Micela direta e inversa.....	31
Figura 5: Transições entre as regiões de Winsor de acordo com a temperatura e o tipo de tensoativo.....	36
Figura 6: Processo de remoção do contaminante do sedimento.....	40
Figura 7: Curva de calibração.....	50
Figura 8: Diagrama de fases C/T=10 da microemulsão composta por sabão de coco, n-butanol, n-hexano e água destilada.....	54
Figura 9: Diagrama de fases contendo restrição na região de Winsor IV.....	55
Figura 10: Superfície de resposta de %OR em função das variáveis.....	59
Figura 11: Diagrama de Pareto.....	63
Figura 12: Comparativo entre valores experimentais e valores preditos.....	64
Figura 13: Superfície de resposta do %OR versus ME e tempo de tratamento.....	65
Figura 14: Superfície de resposta de %OR versus massa de petróleo e de ME.....	66
Figura 15: Superfície de resposta do %OR versus tempo de tratamento e massa de petróleo.....	67

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparativo entre as técnicas de remediação .....	22
Tabela 2: Tecnologias para remediação de sedimentos contaminados .....	23
Tabela 3: Remediação de sedimentos contaminados com petróleo ou derivados .....	37
Tabela 4: Características do petróleo .....	43
Tabela 5: Caracterização do sabão de coco .....	44
Tabela 6: Composições dos pontos do diagrama pseudoternário.....	46
Tabela 7: Codificações dos componentes da microemulsão.....	48
Tabela 8: Composições das soluções padrões.....	49
Tabela 9: Codificações das variáveis independentes do planejamento 2 <sup>3</sup> .....	52
Tabela 10: Percentuais de óleo removido obtido pelo planejamento de mistura .....	56
Tabela 11: Análise de Variância (ANOVA) do planejamento de mistura .....	58
Tabela 12: Valores críticos.....	59
Tabela 13: Resultados do planejamento fatorial.....	60
Tabela 14: ANOVA do planejamento fatorial.....	62
Tabela 15: Percentuais de óleo removido na reaplicação.....	68

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

<b>SIGLA</b>	<b>SIGNIFICADO</b>
ANOVA	Análise de Variância
API	<i>American Petroleum Institute</i>
BSW	Basic Sediments Water
c.m.c	Concentração micelar crítica
C/T	Cotensoativo/Tensoativo
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
FO	Fase oleosa
FA	Fase aquosa
O/A	Micelas diretas óleo em água
A/O	Micelas inversas água em óleo
ME	Microemulsão
OR	Óleo removido
WI	Winsor I
WII	Winsor II
WIII	Winsor III
WIV	Winsor IV

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	13
<b>2. OBJETIVOS</b>	16
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	17
3.1. VISÃO GERAL SOBRE DERRAMAMENTOS DE PETRÓLEO	17
3.2. MÉTODOS DE TRATAMENTO DE SEDIMENTOS CONTAMINADOS	20
3.3. NOÇÕES SOBRE MICROEMULSÕES	28
3.3.1. Microemulsão	28
3.3.1.1. Formação de micelas	30
<b>3.3.2. Tensoativos</b>	31
3.3.2.1. Tensoativos Catiônicos	32
3.3.2.2. Tensoativos Aniônicos	32
3.3.2.3. Tensoativos Anfóteros	32
3.3.2.4. Tensoativos Não-iônicos	32
<b>3.3.3. Propriedades das microemulsões</b>	33
<b>3.3.4. Fatores que influenciam as microemulsões</b>	34
3.3.4.1. Seleção do tensoativo	34
3.3.4.2. Seleção do cotensoativo	34
3.3.4.3. Influência da salinidade	35
3.3.4.4. Influência da temperatura	35
3.3.4.5. Natureza da fase apolar	36
3.4. TRATAMENTO DE SEDIMENTOS CONTAMINADOS POR HIDROCARBONETOS ATRAVÉS DAS MICROEMULSÕES	36
3.5. MECANISMO DE REMOÇÃO DOS CONTAMINANTES ATRAVÉS DE ME	40
3.6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	41
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	43
4.1. MATERIAIS	43
4.2. MÉTODOS	44
4.2.1. Coleta e contaminação da areia	44
<b>4.2.2. Obtenção do diagrama microemulsionado</b>	45
4.2.2.1. Planejamento de mistura do tipo D-ótimo	46
<b>4.2.3. Reduções</b>	49
4.2.3.1. Construção da curva de calibração	49
4.2.3.2. Tratamento da areia contaminada	50
<b>4.2.4. Planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup></b>	51
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	54

5.1. DIAGRAMA PSEUDOTERNÁRIO	54
5.2. PLANEJAMENTO DE MISTURA	55
5.3. PLANEJAMENTO FATORIAL	60
<b>6. CONCLUSÃO</b>	<b>69</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>70</b>
<b>PUBLICAÇÕES</b>	<b>71</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>71</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Em 2019, a produção de petróleo no Brasil em ambientes *onshore* (em terra) obteve média mensal de 244,17 mil barris de óleo equivalente por dia (Mboe/d), enquanto a produção *offshore* (no mar) obteve média mensal de 3308,5 Mboe/d (ANP, 2019). Essa diferença significativa entre as produções de petróleo é justificada pelo fato de que as maiores reservas estão situadas em ambientes marítimos e, assim sendo, sua exploração tem sido cada vez maior. Durante a perfuração, produção e transporte *offshore* podem ocorrer acidentes (falhas mecânicas, corrosão de dutos, entre outros) que resultem em derramamento de óleo no mar. O derramamento de óleo pode ocasionar diferentes impactos como: os ambientais (mortalidade de animais marinhos), econômicos (diminuição do turismo da região afetada) e na saúde pública (alergias pelo contato com óleo) (ZHANG et al., 2019).

O óleo ao ser derramado no mar geralmente permanece na superfície marítima devido a diferença de densidade (óleo-água salgada) e então espalha-se devido a ação dos ventos e das correntes marítimas. Durante o processo de espalhamento, o óleo pode atingir a região costeira, aderindo-se a superfícies das areias (CETESB, 2019). O óleo aderido é de difícil remoção e necessita de tratamentos específicos para que a areia possa ser remediada. Os principais métodos utilizados para tratamento de sedimentos contaminados com petróleo são tratamentos biológicos, físicos e químicos (SONG et al., 2017; MAHINROOSTA & SENEVIRATHNA, 2020; OSSAI et al., 2020).

Os tratamentos biológicos consistem na decomposição dos contaminantes através dos micro-organismos. Os tratamentos físicos utilizam técnicas térmicas como o aquecimento ou extração por vapor para reduzir a presença dos contaminantes. Os tratamentos químicos visam remover contaminantes por meio de substâncias químicas como solventes, tensoativos ou microemulsões (LI et al., 2016; SONG et al., 2017; OSSAI et al., 2020). O tratamento de sedimento contaminado pode ser realizada também pela combinação de um ou mais tratamentos (SONG et al., 2017).

A lavagem de sedimentos com substâncias químicas é considerada um método físico-químico. A eficiência de remoção dos hidrocarbonetos (ou derivados) depende das características físico-químicas da substância utilizada, do tempo de ação,

temperatura, tempo de contaminação, entre outros (OSSAI et al., 2020). Esse tipo de tratamento tem se mostrado muito eficaz na remediação de sedimentos contaminados, podendo alcançar até 99% de contaminante removido (DANTAS et al., 2012).

Ainda no cenário da lavagem de sedimentos contaminados por hidrocarbonetos ou derivados, Yang et al. (2014) e Li et al. (2019) analisaram a eficiência de diferentes tensoativos comerciais no tratamento de sedimentos contaminados com petróleo. Hernandez, Ehlert & Trabelsi (2019) avaliaram a remoção de óleo cru da superfície de areias através de sistemas microemulsionados composto por tensoativo não-iônico. Enquanto isso, Gu et al. (2019) aplicaram sistemas microemulsionados compostos por tensoativos comerciais aniônicos e não-iônicos no tratamento de areia contaminada por óleo diesel.

No geral, esses tensoativos e sistemas microemulsionados são formulados por substâncias derivadas do petróleo, as quais são tóxicas e podem resultar em impactos ambientais se não forem utilizados ou descartados corretamente. Nesse contexto, surge a necessidade de analisar novas microemulsões formuladas por componentes biodegradáveis e que possam ser efetivas no tratamento de sedimentos contaminados com petróleo. A aplicação de tensoativos de origem vegetal é uma alternativa que visa tornar a microemulsão ambientalmente mais correta, contribuindo para a redução dos impactos ambientais. Além disso, quando ocorre a adsorção do tensoativo/cotensoativo de origem vegetal no sedimento, ele pode retornar ao meio ambiente sem danos ambientais. Os tensoativos de origem vegetal têm a vantagem de serem biodegradáveis e geralmente as matérias-primas (exemplo: óleos de coco, pinho e girassol) terem boa disponibilidade no Brasil.

A utilização de sistemas microemulsionados compostos por tensoativos de origem vegetal mostrou bons resultados em diferentes aplicações como: o tratamento de borras oleosas (SILVA et al., 2019), tratamento de solos contaminados com diesel (DANTAS et al., 2007) e na remoção de metais da água produzida (DANTAS et al., 2018). Todos esses autores propuseram sistemas microemulsionados composto por sabão de coco como tensoativo de origem vegetal, tendo razão cotensoativo/tensoativo (C/T) variando de 0,5 a 4,0. Oliveira et al. (2017) afirmaram

que o crescimento na região de microemulsão está diretamente ligada ao aumento da razão C/T. Dessa forma, se faz necessário analisar sistemas microemulsionados com maiores razões C/T, e assim obter uma boa região de pontos a serem estudados.

Assim sendo, o presente trabalho propõe o tratamento de areia de praia contaminada com petróleo utilizando sistemas microemulsionados de razão C/T igual a 10. A microemulsão utilizada é composta por tensoativo de origem vegetal (sabão de coco), o butanol como cotensoativo, a água destilada como fase aquosa e o n-hexano como fase oleosa. Os procedimentos experimentais foram realizados com base em dois planejamentos estatísticos de experimentos: de mistura D-ótimo para determinação do ponto crítico, no qual determinou-se os percentuais dos componentes da microemulsão visando obter melhores percentuais de remoção de óleo e, o planejamento fatorial completo, que visou otimizar o processo. Os parâmetros analisados no planejamento fatorial foram: tempo de tratamento, massa da microemulsão e massa de petróleo impregnada na areia. Todos os parâmetros experimentais foram definidos com base na literatura (CESCHIA et al., 2014; DANTAS et al., 2019; HERNANDEZ, EHLERT & TRABELSI, 2019; HUANG, JIANG & DENG, 2015; WU et al., 2013).

## **2. OBJETIVOS**

Investigar a possibilidade de formação de microemulsões a partir da mistura de sabão de coco, n-butanol, água destilada e hexano; e a possibilidade de composição ótima deste sistema microemulsionado. Também avaliamos a eficiência de remoção do petróleo em areia contaminada; e como os fatores tempo, massa de óleo impregnada e a massa de microemulsão afetam a remediação de areia contaminada por petróleo.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo foram abordados determinados itens requeridos para o entendimento desta dissertação. Para tanto, foram realizados levantamentos bibliográficos sobre os derramamentos de petróleo, métodos de remediação de sedimentos contaminados e sistemas microemulsionados com suas diferentes aplicações.

#### 3.1. VISÃO GERAL SOBRE DERRAMAMENTOS DE PETRÓLEO

O petróleo é o combustível fóssil mais utilizado no mundo. Isso ocorre devido a diversidade nas aplicações de seus derivados, as quais são utilizadas desde as atividades cotidianas até a indústria, como a produção de plásticos, asfalto e combustíveis. A crescente demanda mundial por petróleo tem impulsionado progressivamente o aumento da produção nas operações *onshore* e *offshore*. Porém, durante as atividades de exploração e produção, podem ocorrer acidentes resultando em derramamentos de óleo, que podem atingir os solos, oceanos, animais, entre outros (OLIVEIRA et al., 2014).

Os derramamentos de óleo ocorrem por meio de vazamentos, tratamentos inadequados em depósitos e estações de distribuição, através de erupções em tubos e bombas, devido a equipamentos e condições inadequadas de tubulação durante o transporte e outros (LI et al., 2016). Derramamentos de óleo podem resultar na contaminação de diferentes tipos de sedimentos, como solo ou areia. Em operações *onshore*, esses impactos podem ser contidos mais rapidamente do que em operações *offshore*. Derramamentos de óleo têm impactos severos sobre animais marinhos, atividade da microbiota, turismo local, saúde, alimentação e outros. O grau de toxicidade depende de alguns fatores, como composição química do óleo, tempo de exposição e concentração (TURNER & RENEGAR, 2017).

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos, asfaltenos e alguns metais (OSSAI et al., 2020). A volatilidade e toxicidade desses compostos variam de acordo com o número de carbonos presentes na cadeia. Assim, ao aumentar o número de carbonos ocorre a redução da volatilidade (KUPPUSAMY et al., 2020; OSSAI et al., 2020). Enquanto que o tamanho da cadeia de carbono do petróleo afeta a toxicidade de forma diretamente proporcional (KUPPUSAMY et al.,

2020). No entanto, hidrocarbonetos de baixo peso molecular (C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>) também apresentam riscos ecotoxicológicos, principalmente devido à inalação desses componentes por animais e humanos (KUPPUSAMY et al., 2020).

A explosão da plataforma de petróleo *Deepwater Horizon* em abril de 2010 no Golfo do México (Estados Unidos) foi considerada um dos piores acidentes ambientais de derramamento de óleo da história mundial. O acidente ocorreu durante a perfuração de um poço de petróleo a 5.000 pés de profundidade, resultando no vazamento de mais de 700 milhões de toneladas de óleo (LI et al., 2016; LOTUFO et al., 2016). O derramamento de óleo atingiu aproximadamente 2.100 km da costa dos Estados Unidos, contaminando praias, pântanos e estuários (BEYER et al., 2016). A toxicidade do petróleo tem causado diversos danos à vida marinha, ao turismo e à saúde humana até os dias atuais.

Recentemente, o Brasil também sofreu um acidente ambiental causado pelo aparecimento de petróleo bruto em sua costa. Em agosto de 2019 foram registradas as primeiras contaminações por óleo cru em determinadas praias do Nordeste (MAGRIS & GIARRIZZO, 2020). O petróleo bruto foi avançando pelo litoral devido as correntes marítimas e ação dos ventos, chegando a atingir uma parte do Sudeste do Brasil. A contaminação da costa brasileira durou aproximadamente quatro meses. O principal desafio para conter a propagação se deu pela densidade do óleo cru, que o fez permanecer submerso no oceano e só tornava-se visível quando já estava em áreas costeiras (SOARES et al., 2020). Esse acidente ambiental resultou em diversos impactos para a sociedade, como a mortalidade de animais marinhos (peixes, aves, tartarugas), à saúde humana por intoxicação respiratória, manguezais afetados e nascentes de rios. A Marinha do Brasil estima que aproximadamente 5.000 toneladas de resíduos oleosos foram removidas das praias costeiras (MARINHA DO BRASIL, 2020). Os resíduos oleosos incluem óleo, areia de praia, corais e materiais usados na coleta. A Figura 1 ilustra a contaminação em uma das praias do litoral brasileiro.



Figura 1: Derramamento de óleo no litoral brasileiro.  
Fonte: IBAMA (2019)

A adsorção do óleo nos sedimentos ocorre devido a alguns fatores como o intemperismo físico e a propriedade hidrofóbica dos grãos. A velocidade dos ventos, pressão atmosférica e temperatura são fatores ambientais que caracterizam o intemperismo físico, e que contribuem para a volatilização dos hidrocarbonetos leves. Os sedimentos se caracterizam ainda pela sua propriedade hidrofóbica, visto que são compostos por matéria orgânica. Assim, há uma afinidade dos sedimentos pelos hidrocarbonetos de petróleo, contribuindo para uma alta capacidade de adsorção (OSSAI et al., 2020). Para o caso de sedimentos argilosos, essa absorção pode ser ainda maior devido às partículas minerais (KARTHICK, ROY & CHATTOPADHYAY, 2019). A porosidade também contribui para que o óleo penetre rapidamente nos grãos.

As frações leves do petróleo presentes nos sedimentos oleosos são volatilizadas. No entanto, as frações pesadas do petróleo permanecem aderidas nas areias por longos períodos proporcionando riscos ambientais e à saúde humana (BOCIU et al., 2019). As areias das praias são ecossistemas habitados por aproximadamente 40% das espécies marinhas como, por exemplo as aves marinhas, crustáceos, micro-organismos e invertebrados não aquáticos (BEJARANO & MICHEL, 2016). Assim, é fundamental realizar tratamentos a fim de minimizar os impactos ambientais ocasionados nesse ambiente.

### 3.2 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE SEDIMENTOS CONTAMINADOS

Os métodos de tratamento visam reduzir ou remover a concentração dos contaminantes (petróleo ou derivados) presentes nos sedimentos. Os principais métodos de tratamento são classificados em: biológicos, físicos e químicos. A remediação dos sedimentos pode ser realizada também pela combinação de dois ou mais métodos. A decisão do método de tratamento a ser implementado é decidido de acordo com o espaço requerido, custos relativos ao método, tempo de ação e a eficiência do processo (SONG et al., 2017; DHALIWAL et al., 2019; MAHINROOSTA & SENEVIRATHNA, 2020). Esses métodos de remediação também são divididos de acordo com sua forma de aplicação em *in situ* e *ex-situ* (LI et al., 2019). A remediação *in situ* ocorre no próprio local de contaminação, enquanto na remediação *ex-situ*, o sedimento contaminado é removido do local original para tratamento em outro local (LI et al., 2019).

O método biológico consiste na remoção ou degradação dos contaminantes por meio de micro-organismos, o que classifica o processo como tecnologia limpa de baixo impacto ambiental. Esse método geralmente necessita de longos períodos de tratamento para remediar com eficiência os sedimentos. As principais tecnologias utilizadas nesse método são: fitorremediação, biorremediação e bioestimulação. Pesquisas recentes mostraram a eficácia do uso dessas tecnologias na remediação de sedimentos contaminados (NAOWASARN & LEUNGPRASERT, 2016; MICLE et al., 2018; TESTOLIN et al., 2019; WU et al., 2019). A fitorremediação usa micro-organismos obtidos de plantas para remover contaminantes. Alguns exemplos de micro-organismos obtidos de plantas para remover contaminantes são *Bacillus* sp; *Pseudomonads* spp; *Neotyphodium coenophialum* e *Acinetobacter* sp. BRSI56 (FENG et al., 2017). A biorremediação provoca a degradação de hidrocarbonetos pelo uso de micro-organismos como bactérias (*Alcanivorax*, *Marinobacter*, *Rhodobacteracea* e outros) e fungos (*Penicillium*, *Fusarium*, *Rhizopus*, entre outros). Enquanto isso, a bioestimulação requer biossurfactantes, biopolímeros ou outros materiais que estimulam o crescimento de micro-organismos presentes no meio (LI et al., 2016; SONG et al., 2017; OSSAI et al., 2020; MAHINROOSTA & SENEVIRATHNA, 2020).

O método físico de remediação consiste na utilização de técnicas físicas como o tratamento térmico, extração por vapor, entre outros. Os principais métodos físicos

utilizados são: térmicos (dessorção térmica, incineração ou pirólise) e extração por vapor. O tratamento térmico fundamenta-se na utilização de altas temperaturas (400 - 1000 °C) para a decomposição dos componentes orgânicos presentes nos sedimentos contaminados (HU, LI & ZENG, 2013). A extração por vapor é realizada através de sopradores ou bombas a vácuo para inserir um fluxo de gás nos sedimentos e assim volatilizar os hidrocarbonetos presentes nos sedimentos (OSSAI et al., 2019). A eficiência desse método está relacionada à temperatura do solo, que deve estar acima de 20 °C e pressão de vapor acima de 133,33 kPa (YANG et al., 2017).

O tratamento químico consiste em reduzir hidrocarbonetos ou derivados presentes em sedimentos utilizando substâncias químicas ou princípios da química. Em geral, eles requerem o uso de oxidantes, fluidos supercríticos, solventes, tensoativos ou microemulsões. No processo de oxidação são utilizados oxidantes químicos (como ozônio, peróxido de hidrogênio ou persulfato de sódio), que são colocados em contato com o sedimento contaminado para decompor os hidrocarbonetos. Os oxidantes produzem radicais livres reativos que degradam rapidamente os hidrocarbonetos, reduzindo a toxicidade (OSSAI et al., 2020). A ação de degradação dos hidrocarbonetos ocorre ainda no contato inicial e tem curta duração (BESHA et al., 2018). No entanto, o processo de mineralização geralmente é incompleto, pois depende do contato do oxidante com os sedimentos contaminados (BESHA et al., 2018). Portanto, este método requer múltiplas injeções do oxidante, o que impacta negativamente o custo do processo (BESHA et al., 2018). A extração supercrítica depende do uso de fluidos supercríticos, como água, metano ou propano. A oxidação dos fluidos orgânicos (metano ou propano) em meio aquoso ocorrem na presença de agentes oxidantes como oxigênio ou peróxido de hidrogênio, os quais devem ter temperatura e a pressão fixadas acima do ponto crítico da água (374,3 °C e 22,12 MPa) (OSSAI et al., 2020). Em seguida, fluidos supercríticos são injetados nos sedimentos contaminados para remover contaminantes (YU, HAN & HE, 2017; OSSAI et al., 2020). A remediação por solventes, tensoativos e microemulsões (ME) consiste na solubilização de contaminantes por meio do contato com essas substâncias (ALI et al., 2020). A eficiência da remoção depende de alguns fatores, como o tipo de contaminante, as características do solo (como argila e conteúdo de água) e a

concentração da substância aplicada (solvente, tensoativos ou ME) (KARTHICK, ROY & CHATTOPADHYAY, 2019).

A Tabela 1 apresenta um comparativo entre as tecnologias de remediação de sedimentos contaminados por petróleo ou derivados, bem como suas respectivas vantagens e limitações.

Tabela 1: Comparativo entre as técnicas de remediação

Classificação do método	Tratamento	Vantagens	Desvantagens	Tipo de remediação	Referências
Químico	Tensoativos/ Solventes	Rápidos; Boa eficiência de remoção dos contaminantes	Em geral são utilizados derivados do petróleo que são tóxicos; Produção de resíduos tóxicos	<i>Ex situ</i>	Syal et al. (2020) Ossai et al. (2020)
	Oxidação	Alta capacidade de remoção dos contaminantes; Indicado para sedimentos com boa permeabilidade	Tecnologia de alto custo; Produz resíduos não biodegradáveis	<i>In situ e ex situ</i>	Mahinroosta & Senevirathna (2020)
	Microemulsões	Rápidos; Boa eficiência de remoção dos contaminantes; Redução na quantidade de tensoativo utilizado; Possibilidade do uso de tensoativos biodegradáveis reduzindo a dependência do óleo cru	Produção de resíduos não biodegradáveis, a depender da formulação	<i>Ex situ</i>	Tolmacheva et al. (2017)
Biológico	Fitorremediação	Baixo risco ambiental; Baixo custo; Implementação simples	Processo lento, Não deve ser aplicada a concentrações altas de hidrocarbonetos	<i>In situ e ex situ</i>	Dhaliwal et al. (2019) Lim, Lau & Poh (2016)
	Biorremediação	Baixo risco ambiental; Pode ser utilizado em larga escala; Baixo custo; Processo natural	Requer longos tempos de tratamento	<i>In situ e ex situ</i>	Lim, Lau & Poh (2016); Dhaliwal et al (2019)

Físico	Térmico	Alta eficiência de remoção dos contaminantes; Tempo curto de tratamento	Alto custo devido aos equipamentos requeridos; Pode modificar a porosidade do solo; Pode destruir o ecossistema do solo	<i>In situ e Ex situ</i>	Kang et al. (2020); Ossai et al. (2020)
	Extração por vapor	Eficiente para compostos voláteis	Não é indicado para compostos semi-voláteis; Não indicado para solos com alto teor de água	<i>In situ e Ex situ</i>	Yu et al. (2019) Ossai et al. (2020)

Analisando a Tabela 1 constatou-se que cada método apresenta suas características, vantagens e limitações. Os métodos biológicos requerem um longo tempo para remediação dos hidrocarbonetos, o que pode tornar o processo inviável em larga escala. Os métodos físicos se destacam pelas altas eficiências de remoção. No entanto, esse método requer altas temperaturas, o que impacta negativamente os custos operacionais. Os métodos químicos são rápidos e também apresentam boas eficiências de remoção.

A Tabela 2 apresenta uma síntese dos métodos de remediação de sedimentos contaminados por hidrocarbonetos (ou derivados) em escala laboratorial, bem como, suas respectivas eficiências.

Tabela 2: Tecnologias para remediação de sedimentos contaminados

Classificação do método	Tratamento	Tipo da contaminação	Condições experimentais	Proporção	Eficiência (%)	Referência
Químico	Tensoativos não-iônicos	Areia de praia contaminada com petróleo	23 °C e 50 °C; 5 g de areia + 10 g solução de tensoativos; Agitação por 2h	2:1 (g solução de tensoativos/ g de areia)	90% (Triton X-100)	Ceschia et al. (2014)

Químico	Oxidação persulfato	Solos contaminados com petróleo	10 g de solo + 150 mL solução (persulfato, água desionizada e ativador); Oscilação por 4h	5:1 ( mL solução persulfato/ g solo)	40%	Wu et al. (2016)
Químico	Tensoativos não iônicos	Solos e sílica contaminados com petróleo	Coluna contendo solo contaminado; 100 mL de solução de tensoativo  Concentrações do tensoativo: 0.1;0.2;0.3;0.4 e 0.5	1:10 (ml tensoativo/ g solo)	60% (Triton X-100 na concentração 0,5%)	Farrow, Ketebu & Eterigho (2017)
Químico	Solventes (metanol, acetona e tolueno em diferentes razões mássicas de tensoativo 5:1; 3:1; 1:1; 1:3; 1:5	Solos contaminados com petróleo	5 g de solo + 20 mL solução solvente; 350 rpm; 30 min	4:1( mL solução solvente/g solo)	97% (tolueno na proporção de 5:1 (tolueno/tensoativo)	Wang et al. (2019b)
Químico	Microemulsão (3% sulfato dodecil de sódio; 0,8% benzeno; 6% n-butanol; 90,2% água)	Solo contaminado com petróleo	2 g de solo contaminado + 30 mL de ME por 10 min	15:1 (mL solução/g solo)	90%	Tolmacheva et al. (2017)
Químico	Microemulsões (23% tensoativo não iônico etoxilado; 23% álcool isopropílico; 39% água; 15% solventes)	Areia contaminada com petróleo;	5 g de areia + 10 g de ME por 10 min	2:1 (g solução/g areia)	40%	Hernandez, Ehlert & Trabelsi (2019)

Biológico	Biorremediação	Areia de praia contaminada com petróleo	2 kg de areia + Micro-organismos indígenas e nutrientes orgânicos; 15, 30 e 45 dias	1:7,5 1:15 1:22,5 (Kg areia/ dias de tratamento)	97%	Nikolopolou et al. (2013)
Biológico	Biorremediação	Solos contaminados com petróleo	2 kg de solos; 90 dias; Mistura de fertilizantes	1:45 (kg solo/dias de tratamento)	62,5 a 85%	França, Muteca & Oliveira (2014)
Biológico	Biorremediação	Solos contaminados com petróleo	320 g de óleo/kg de solo; Biossurfactantes+bactérias; 30 a 130 dias	1:30 1:130 (kg solo/dias de tratamento)	46 a 85%	Helmy, Laksmono & Kardena (2015)
Biológico	Biorremediação e fitorremediação	Areia contaminada com petróleo	Concentrações de óleo: 0; 1000; 2000 e 4000 mg/kg de areia; Bactérias e plantas; 30 a 150 dias	960:0 870:30 800:60 680:90 620:120 550:150 (concentração de óleo presente na areia/dias de tratamento)	10 a 65%	He et al. (2019)
Físico	Térmico	Argila e areia contaminados com petróleo	30 g de solos; 30 e 60 min; 300, 350 e 400 °C	*	10 a 60%	Kang et al. (2020)

Físico	Térmico	Solos contaminados com petróleo	10 g de solo; 250 a 600 °C; 30 min	*	99%	Li et al. (2018)
Físico	Extração por vapor	Solos contaminados com petróleo	1,5 kg de solo; 90 min; 260 °C; 8Mpa	*	86%	Islam et al. (2017)
Físico	Extração por vapor	Solos contaminados com n-alcanos	20 g de solo; 30 a 360 min; 210 °C	*	93,4%	Yu et al. (2019)

---

\*não informado

Através da Tabela 2, verificou-se que todos os tratamentos conseguiram remover hidrocarbonetos ou derivados presentes nos sedimentos. As maiores eficiências de remoção foram encontradas para os tratamentos térmicos (99%), por solventes (97%) e através da biorremediação (97%). O método térmico utilizou altas temperaturas (acima de 400 °C), requerendo assim um gasto energético alto para a remediação (LI et al., 2018). O tratamento por biorremediação requereu um tempo considerável para alcançar tal eficiência. Nikolopoulou et al. (2013) verificaram que para obter 97% de eficiência foram necessários de 30 a 45 dias de tratamento. Enquanto na aplicação dos solventes (WANG et al., 2019b) a máxima eficiência de remoção foi atingida com apenas 30 minutos de tratamento.

A aplicação do método químico destaca-se ainda pela grande diversidade dos tensoativos e solventes que podem ser aplicados na remediação dos sedimentos. A eficiência de remoção dos hidrocarbonetos é proporcional à concentração de tensoativo ou solvente utilizado no processo de remediação (WANG et al., 2019b). Desse modo, a utilização de grandes quantidades de tensoativos pode inviabilizar o uso desta técnica devido aos custos significativos e a toxicidade dessas substâncias, quando derivadas de petróleo.

A classificação do tensoativo é feita de acordo com sua polaridade em catiônico (carga positiva), aniônico (carga negativa), anfótero (carga positiva ou negativa, dependendo do meio) e não iônico (sem carga) (REBELLO et al., 2013). Em geral, a toxicidade do tensoativo aumenta na seguinte ordem: tensoativos não iônicos <aniônicos <catiônicos (REBELLO et al., 2013).

Os tensoativos não iônicos são amplamente aplicados na remediação devido à capacidade de solubilização dos hidrocarbonetos. No entanto, a maioria desses tensoativos são compostos por derivados de petróleo (KARTHICK, ROY & CHATTOPADHYAY, 2019). Tensoativos não iônicos geralmente possuem grupos aromáticos e alquil na molécula. Os aromáticos têm um alto grau de toxicidade e podem impactar gravemente o meio ambiente. A toxicidade do tensoativo não iônico é inversamente proporcional ao valor do Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL). Assim, ao aumentar o BHL, ocorre uma diminuição do grau de toxicidade. Esse fato ocorre devido à alta capacidade hidrofílica do BHL do tensoativo, que contribui para que a interação de suas moléculas seja de baixa intensidade (LI & CHEN, 2009). Os tensoativos catiônicos são altamente tóxicos e tendem a se adsorver em partículas de sedimento (BEFKADU & QUANYUAN, 2018). Por outro lado, tensoativos aniônicos podem ser baratos, eficientes e alguns deles podem ser biodegradáveis (origem vegetal) (BEFKADU & QUANYUAN, 2018).

Portanto, o uso de sistemas microemulsificados torna-se uma alternativa, uma vez que reduzem as quantidades utilizadas de tensoativos em relação à sua aplicação separada; são simples de executar, requerem poucos equipamentos e, dependendo da composição, possuem ação rápida na remediação quando comparados a outros métodos. No entanto, existe uma preocupação mundial com o uso de substâncias que podem impactar o meio ambiente. Assim, a seleção do tensoativo deve levar em consideração o grau de toxicidade ambiental. Em resposta a essas limitações, os tensoativos aniônicos biodegradáveis tendem a ser a melhor alternativa, uma vez que são ecologicamente corretos e podem ser baratos devido à disponibilidade da matéria-prima em certas regiões.

### 3.3. NOÇÕES SOBRE MICROEMULSÕES

#### 3.3.1. Microemulsão

O termo “microemulsão” foi utilizado pela primeira vez por Hoar e Sculman (1943). A partir desse ano diversas pesquisas ao redor do que ele representa foram realizadas até chegar à definição atual. As microemulsões são sistemas que podem ter três ou quatro componentes, necessitando obrigatoriamente de uma substância polar, uma apolar e um tensoativo. Caso necessário, um cotensoativo pode ser adicionado à mistura (NAJJAR, 2012).

Para que seja denominada microemulsão a mistura deve ser opticamente transparente ou translúcida, termodinamicamente estável, ter baixa tensão interfacial e homogeneidade. Essas características são ocasionadas pela junção de líquidos imiscíveis com o tensoativo e possivelmente um cotensoativo auxiliando essa interação (KOHLI & MITTAL, 2013).

O equilíbrio dos sistemas microemulsionados foi esboçado pela primeira vez e consolidado por Winsor em 1948. Para tanto, foram realizados diversos experimentos e, em seguida, separou-se em quatro classificações de acordo com a quantidade de cada componente do sistema. A Figura 2 apresenta as classificações de Winsor de I a IV. Em Winsor I é possível notar um sistema bifásico com excesso de fase oleosa e microemulsão. Na segunda classificação também se notam duas fases, mas com excesso de fase aquosa e microemulsão. Em Winsor III existem três fases em equilíbrio, fase aquosa, microemulsão e fase oleosa, onde a microemulsão se encontra no intermédio dos outros componentes. Na última das classificações, Winsor IV, existe somente uma fase em equilíbrio em escala macroscópica, a microemulsão.

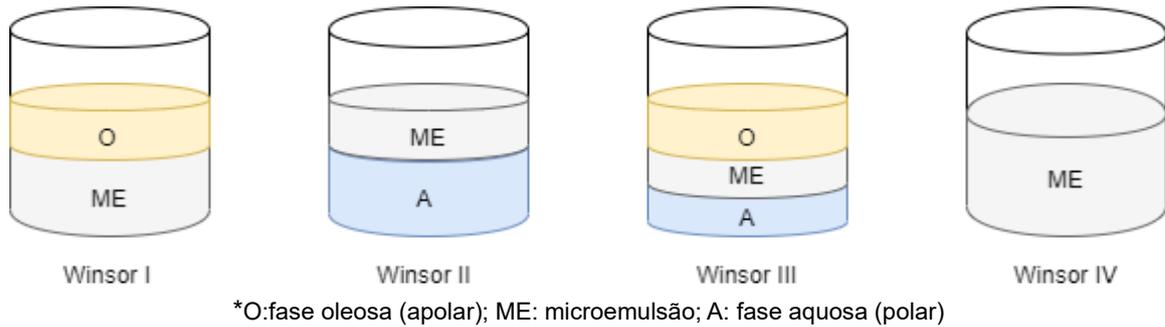


Figura 2: Classificação de Winsor.  
Fonte: Autor

A partir das classificações de Winsor (1948) é possível construir um diagrama de fases que represente graficamente o sistema microemulsionado, conforme ilustrado na Figura 3. O diagrama pode ser do tipo ternário ou pseudoternário. O diagrama ternário (triângulo equilátero) representa três componentes, sendo eles tensoativo, fase polar e fase apolar. O diagrama pseudoternário é graficamente representado da mesma forma que o diagrama ternário (triângulo equilátero), no entanto, representa quatro componentes sendo eles, tensoativo, cotensoativo, fase polar e fase apolar. O diagrama é composto por três vértices que indicam de 0 a 100% de fase aquosa, fase oleosa e concentração da razão cotensoativo/tensoativo, separadamente. O diagrama possibilita delimitar as regiões de ME, das emulsões O/A e A/O, fases separadas e gel. O diagrama contribui ainda na definição dos percentuais dos componentes da ME, da viscosidade e número de fases ideais para a aplicação (KUMAR & MITTAL, 1999).

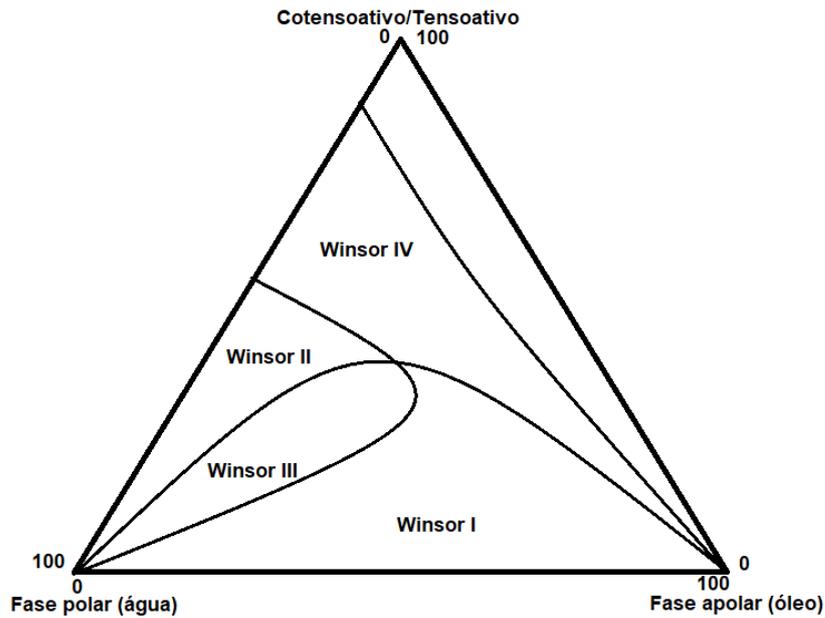


Figura 3: Diagrama pseudoternário.  
 Fonte: Adaptado de Oliveira, Nóbrega & Gomes (2017)

### 3.3.1.1. Formação de micelas

Micelas são aglomerados de moléculas que possuem simultaneamente parte hidrofílica e parte hidrofóbica. A uma dada temperatura, a concentração micelar crítica (c.m.c) é definida como a concentração na qual inicia-se a formação das micelas (WARD et al., 2006).

As micelas são classificadas em diretas ou inversas, dependendo da polaridade do solvente utilizado. A Figura 4 ilustra a micela direta (a esquerda) e inversa (a direita). As micelas diretas são formadas quando são utilizados solventes polares. Quando são utilizados solventes orgânicos (apolares) há uma inversão dos componentes da micela, denominada de micela inversa (GLATTER & SALENTINIG, 2020).

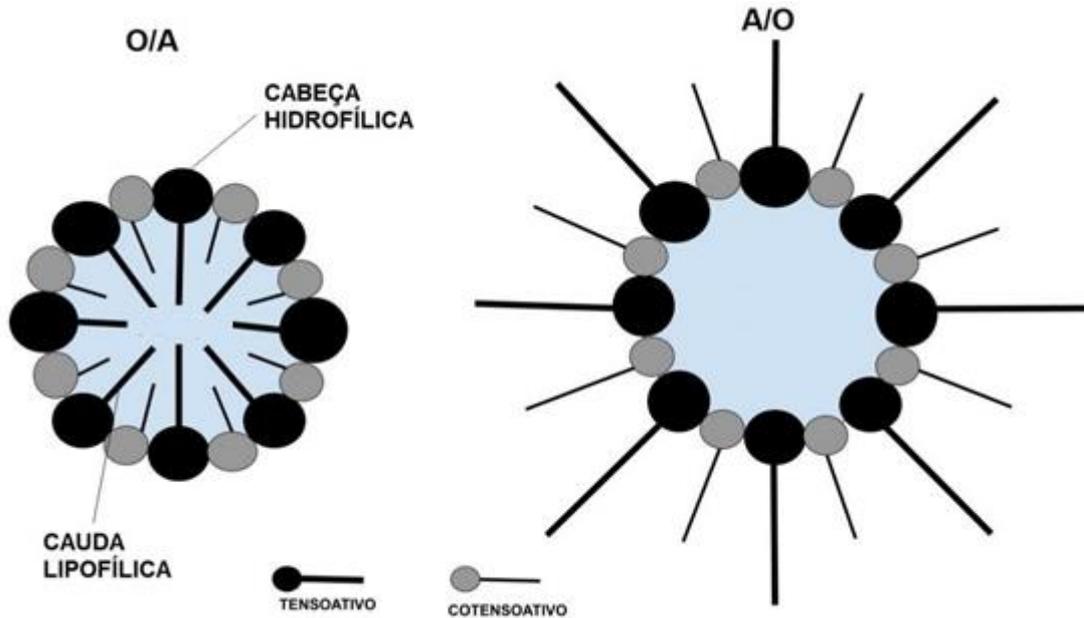


Figura 4: Micela direta e inversa.  
 Fonte: adaptado de Malik, Wani & Hashim (2012)

Para o tratamento de sedimentos contaminados, a formação das micelas tem papel fundamental, visto que contribui para a solubilização dos hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos são atraídos para o interior das micelas diretas devido a ação das forças lipofílicas do tensoativo utilizado. A eficiência de remoção dos hidrocarbonetos de sedimentos depende também do tipo do tensoativo utilizado. Em geral, os tensoativos catiônicos e aniônicos possuem altos valores de c.m.c., requerendo assim maiores concentrações do tensoativo para atingir boa eficiência de remoção dos hidrocarbonetos. Por outro lado, os tensoativos não iônicos possuem baixos valores c.m.c, o que promove a formação das micelas em baixas concentrações de tensoativos. Esses tensoativos também possuem melhores afinidades por substâncias apolares, o que permite uma boa solubilização dos contaminantes oleosos (BEFKADU & QUANYUAN, 2018; ALI et al., 2019).

### 3.3.2. Tensoativos

Tensoativos são compostos químicos que contém simultaneamente uma parte hidrofílica (afinidade pela água) e outra lipofílica (afinidade pelo óleo) em sua molécula. Essa dupla característica dos tensoativos também é denominada de anfifílica (MAO et al., 2015). Os tensoativos são classificados de acordo com a polaridade da molécula em: iônicos (catiônicos, aniônicos, anfóteros) e não iônicos.

#### 3.3.2.1. Tensoativos Catiônicos

Os tensoativos catiônicos possuem polaridade positiva. Esses tensoativos também se caracterizam por serem compatíveis com os tensoativos não-iônicos, não solubilizam hidrocarbonetos e em geral apresentam alta toxicidade. A maioria dos tensoativos catiônicos permanecem estáveis em mudanças de pH. As aplicações desse tensoativo são: anticorrosivos, fertilizantes e bactericidas (TADROS, 2006; KRONBERG, HOLMBERG & LINDMAN, 2014).

#### 3.3.2.2. Tensoativos Aniônicos

Tensoativos aniônicos possuem polaridade negativa e assim dissociam-se em água. São amplamente utilizados em diferentes aplicações da indústria por serem de baixo custo de manufatura. Quanto maior for a cadeia melhor será o nível de solubilização. Não interagem com tensoativos catiônicos devido a diferenças das cargas. Esses tensoativos podem ser de origem vegetal, reduzindo a dependência dos compostos orgânicos. Os tensoativos aniônicos com cadeias curtas tendem a facilitar a solubilização dos compostos orgânicos (TADROS, 2006; KRONBERG, HOLMBERG & LINDMAN, 2014).

#### 3.3.2.3. Tensoativos Anfóteros

Os tensoativos anfóteros podem se comportar como os tensoativos aniônicos ou catiônicos, dependendo do pH da solução. Em soluções ácidas os tensoativos anfóteros se comportam como tensoativos catiônicos, enquanto que em soluções alcalinas atuam como tensoativos aniônicos. Esses tensoativos podem interagir com todos os outros tipos de tensoativos. Eles são menos aplicados na indústria que os outros tensoativos devido ao alto valor de produção. Geralmente, tensoativos anfóteros são utilizados na indústria de cosméticos (TADROS, 2006; KRONBERG, HOLMBERG & LINDMAN, 2014).

#### 3.3.2.4. Tensoativos Não-iônicos

Os tensoativos não iônicos são caracterizados por não possuírem cargas na molécula. Tensoativos não iônicos também são capazes de interagir com todos os

tipos de tensoativos (TADROS, 2006; KRONBERG, HOLMBERG & LINDMAN, 2014). Esses tensoativos são amplamente aplicados na indústria petrolífera. No entanto, esses tensoativos geralmente apresentam em sua composição derivados de petróleo, os quais são tóxicos e não são biodegradáveis.

### **3.3.3. Propriedades das microemulsões**

Dentre muitas propriedades das microemulsões as mais importantes e que foram analisadas neste trabalho são: Molhabilidade e ângulo de contato, Solubilização, Tensão interfacial.

- Molhabilidade e ângulo de contato

A medida do ângulo é realizada quando uma gota é colocada em contato com uma superfície plana sólida. A gota pode se espalhar na superfície formando um filme ou permanecer estática. O ângulo de contato é definido como o ângulo formado através dos planos tangentes da superfície plana sólida e da gota. Já a molhabilidade determina a capacidade de deslocamento da gota em uma superfície plana. A molhabilidade está diretamente relacionada com o ângulo de contato, pois quanto menor o ângulo de contato mais a superfície plana estará molhada pela gota (TADROS, 2006; CASTRO DANTAS et al., 2014; KOHLI & MITTAL, 2016).

- Solubilização

As microemulsões se caracterizam pela capacidade de solubilizar dois ou mais líquidos imiscíveis como água e óleo. A solubilização dos líquidos ocorre devido ao equilíbrio das forças lipofílicas e hidrofílicas existente entre óleo e água, proporcionada pela adição do tensoativo e, às vezes, um cotensoativo no sistema. O aumento da capacidade de solubilização das microemulsões é proporcional às interações do tensoativo e a fase oleosa utilizada (KOHLI & MITTAL, 2013).

- Tensão interfacial

Sistemas microemulsionados também são caracterizados por terem baixa tensão interfacial entre suas fases. Os tensoativos e os cotensoativos são os principais responsáveis pela redução da tensão interfacial. A estabilidade termodinâmica das microemulsões depende diretamente da redução da tensão interfacial do sistema. Assim, quanto menor for a tensão interfacial, mais estável termodinamicamente tende a ser a microemulsão (STUBERNRAUCH, 2009; WARD, 2016).

### **3.3.4. Fatores que influenciam as microemulsões**

Alguns fatores influenciam diretamente o comportamento das microemulsões. Os principais fatores determinantes são a natureza do tensoativo e do cotensoativo utilizado, salinidade e temperatura (KOHLI & MITTAL, 2013).

#### **3.3.4.1. Seleção do tensoativo**

Um importante fator para determinar o tensoativo ideal para uso é a determinação do seu caráter anfifílico. O tensoativo deve interagir com as fases polar e apolar, diminuindo a tensão interfacial entre os mesmos para que seja possível obter uma microemulsão (KOHLI & MITTAL, 2013).

#### **3.3.4.2. Seleção do cotensoativo**

A associação do cotensoativo na microemulsão contribui para o equilíbrio de fases dos componentes. Os cotensoativos são adsorvidos na interface juntamente com os tensoativos. Os cotensoativos mais utilizados são os álcoois de cadeia curta como o n-butanol, etanol e propanol. A adição de um álcool de cadeia curta no sistema microemulsionado atua na redução da tensão interfacial entre a água e o óleo, aumentando assim a solubilização. A solubilização do álcool na fase aquosa diminui à medida que a cadeia carbônica se alonga (KUMAR & MITTAL, 1999; STUBERNRAUCH, 2009; KOHLI & MITTAL, 2013). Alcoois de cadeia curta contribuem ainda na redução da repulsão entre as gotas e as cabeças polares dos tensoativos, minimizando assim a densidade da carga superficial (JAMES-SMITH, 2006). Álcoois são compostos anfifílicos (hidrofílico e lipofílico) que, em geral, colaboram para o crescimento da região de microemulsão no diagrama de fases (BASHEER et al., 2013). Entretanto, álcoois com cadeias longas (acima de cinco carbonos) tendem a

reduzir a região de microemulsão (ISAILOVIC et al., 2017). Assim, é imprescindível analisar criteriosamente o álcool que será utilizado.

#### 3.3.4.3. Influência da salinidade

O efeito da salinidade em sistemas microemulsionados depende da natureza do tensoativo utilizado. Microemulsões salinas compostas por tensoativos aniônicos ou catiônicos favorecem o aumento do ângulo de contato reduzindo assim a molhabilidade. Em geral, os sais utilizados em formulações microemulsionadas são: cloreto de potássio, cloreto de sódio e cloreto de cálcio. A salinidade ideal para o sistema microemulsionado é aquela na qual obtém-se a tensão interfacial mínima e solubilização máxima. A solubilização tende a diminuir ao utilizar quantidades maiores de salinidade que a ideal para o sistema (KOHLI & MITTAL, 2013; CASTRO DANTAS et al., 2014). O aumento da salinidade promove a redução na afinidade do tensoativo pela água e aumenta a afinidade pelo óleo, o que proporciona modificações nas regiões de Winsor. O aumento da salinidade provoca uma transição entre as regiões de Winsor do tipo: WII  $\rightarrow$  WIII  $\rightarrow$  WI (MUNIR et al., 2017).

#### 3.3.4.4. Influência da temperatura

A temperatura afeta de maneira distinta o desempenho dos tensoativos. Nos tensoativos iônicos a elevação da temperatura ocasiona maior solubilidade do tensoativo e da água na microemulsão com a transição de Winsor na ordem WII  $\rightarrow$  WII  $\rightarrow$  WI. Nos tensoativos não-iônicos o efeito de baixas temperaturas (abaixo 60 °C) é a formação de gotículas de óleo. Em temperatura mediana (60 a 80 °C) é formada uma fase contínua e, em maiores temperaturas (acima 80 °C), são formadas gotículas de água, gerando a transição na ordem WI  $\rightarrow$  WIII  $\rightarrow$  WII (SCHUBERT & KALER, 1996; KUMAR & MITTAL, 1999). A Figura 5 apresenta as transições das regiões de Winsor de acordo com a temperatura e o tipo de tensoativo utilizado (não-iônico e iônico).

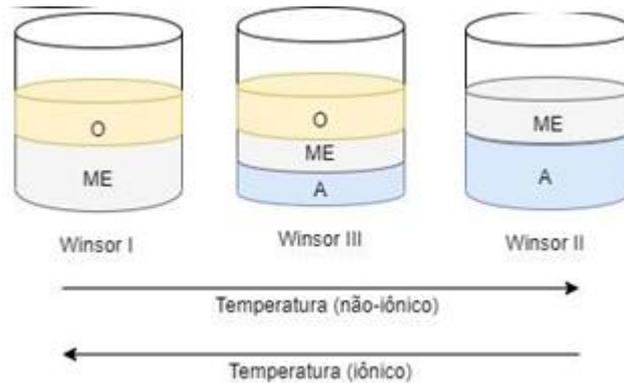


Figura 5: Transições entre as regiões de Winsor de acordo com a temperatura e o tipo de tensoativo.  
Fonte: adaptado de Munir et al. (2017)

#### 3.3.4.5. Natureza da fase apolar

A fase apolar (óleo) influencia diretamente na formação dos sistemas microemulsionados. A solubilização do óleo acontece no núcleo das micelas, fazendo com que as mesmas inchem e reduzam a curvatura superficial. Esse fato contribui diretamente nas alterações do comportamento das fases microemulsionadas (KOHLI & MITTAL, 2013). Assim sendo, é fundamental analisar a hidrofobicidade do óleo selecionado, pois afetará a formação da microemulsão.

#### 3.3.4.6. Razão cotensoativo/tensoativo

A razão cotensoativo/tensoativo é definida como a relação entre a quantidade de cotensoativo e tensoativo a ser utilizada na formulação da microemulsão. O aumento da razão C/T contribui para a solubilização do sistema e, assim, proporciona um aumento na região de microemulsão. Isso implica diretamente na redução da quantidade de tensoativo (OLIVEIRA et al., 2017).

### 3.4. TRATAMENTO DE SEDIMENTOS CONTAMINADOS POR HIDROCARBONETOS ATRAVÉS DAS MICROEMULSÕES

O crescimento da demanda energética proporcionou o aumento nas atividades de exploração, perfuração, produção e de transporte de petróleo, bem como, dos seus derivados. Essas atividades podem resultar em contaminações nos sedimentos como solos, areias ou cascalhos. O petróleo adsorve na superfície do sedimento formando um aglomerado de óleo e material sólido. Os sistemas microemulsionados têm sido

utilizados como método de remediação de sedimentos contaminados por se tratarem de um método rápido e com boa perspectiva de remoção dos hidrocarbonetos. Diante do exposto, a Tabela 3 destaca os principais estudos realizados para a remediação dos sedimentos contaminados por meio dos sistemas microemulsionados.

Tabela 3: Remediação de sedimentos contaminados com petróleo ou derivados

<b>Tipo do sedimento contaminado</b>	<b>Componentes da microemulsão</b>	<b>Condições operacionais</b>	<b>Proporções</b>	<b>Eficiência de remoção (%)</b>	<b>Referência</b>
Solos contaminados com diesel	Sabão de coco; Butanol; Água destilada	Temperatura: 20 a 58 °C; Tempo: 1, 30, 60 e 120 min.	*	99% (50 °C)	Dantas et al. (2012)
Cascalhos reais contaminados com óleo	Tensoativos (sulfato éter álcool sódio e n-butil lactato); Proprianato n-pentil e oleofinas alfa; solução salina	500 rpm; 10 min.	1:1 (g ME/g cascalhos)	99%	Huang, Jiang & Deng (2015)
Solos contaminados com petróleo	Dodecil sulfato de sódio; Benzeno; n-butanol; água	2 g solo; 30 ml ME; Banho ultrassônico por 10 min.	15:1 (ml ME/g solo)	90%	Tolmacheva et al. (2017)
Solos contaminados com petróleo	Sulfonato benzeno dodecil de sódio; n-butanol; solução salina; diesel	Solos+ME; 24 h; 30 °C	*	80%	Wang et al. (2019)
Cascalhos contaminados com n-parafina	Tensoativos não iônicos comerciais; n-butanol; n-hexano; água produzida	10 a 160 min; 0 a 120 rpm.	1:1(g ME/g cascalhos)	52 a 86%	Dantas et al. (2019)

Areia contaminada com óleo diesel	Sulfonato benzeno dodecil de sódio; n-butanol; solução salina; óleo diesel	Injeção de ME em diferentes volumes (100 a 500 mL)	*	83% (para 400 mL de ME)	Gu et al. (2019)
Areia contaminada com petróleo	Tensoativo não iônico etoxilado; Álcool isopropílico; Água destilada; Diferentes solventes	5 g de areia + 10 g ME; Agitação 10 min	2:1 (g ME/g areia)	40% (para o solvente d-limoneno)	Hernandez, Ehlert & Trabelsi (2019)

\*não informado

Através da Tabela 3, observou-se que todos os sistemas microemulsionados propostos foram capazes de remediar sedimentos contaminados por hidrocarbonetos ou derivados. Os percentuais de óleo removido dos cascalhos de perfuração variaram de aproximadamente 52% a 99%. Enquanto isso, os percentuais de óleo removido dos solos ou areias variaram de 40 a 90%.

Constatou-se também que os estudos apresentados na Tabela 3 utilizaram parâmetros operacionais como o tempo de contato, temperatura e velocidade de agitação. Oliveira et al. (2014) e Dantas et al. (2019) constataram que o tempo de contato e a velocidade de agitação favorecem a interação entre o sedimento e a microemulsão, resultando assim no aumento de percentual de óleo removido. Dantas et al. (2012) e Oliveira et al. (2014) destacaram ainda que incrementos na temperatura contribuíram na solubilização dos contaminantes na microemulsão. Assim sendo, conclui-se que os parâmetros operacionais são determinantes para aumentar o percentual de óleo removido.

Tolmacheva et al. (2017) aplicaram sistemas microemulsionados para recuperação e remediação de diferentes solos contaminados com hidrocarbonetos. A composição da microemulsão era dodecil sulfato de sódio, benzeno, n-butanol e água. O procedimento experimental foi realizado com 15:1 mL ME/g solo, dispostos num banho ultrassônico por 10 min. A quantificação do hidrocarboneto residual foi realizada por meio da cromatografia. O percentual máximo de hidrocarboneto removido foi de 90%.

Dantas et al. (2019) analisaram a eficiência das microemulsões na remoção da n-parafina presente nos cascalhos de petróleo. A microemulsão era composta por: n-butanol, n-hexano, água produzida e diferentes tensoativos comerciais não-iônicos. Os autores analisaram os seguintes parâmetros: velocidade de agitação, tempo de tratamento, reaplicação da ME e a influência da ME em relação a razão C/T. A quantificação da n-parafina residual foi realizada por meio da cromatografia gasosa. De posse dos resultados experimentais, os autores verificaram que a remoção da parafina é diretamente proporcional a velocidade de agitação e ao tempo de tratamento. O percentual máximo de n-parafina removida encontrada foi de 86% para razão C/T igual a 1, tempo de tratamento de 180 min e velocidade de agitação de 132 strokes.

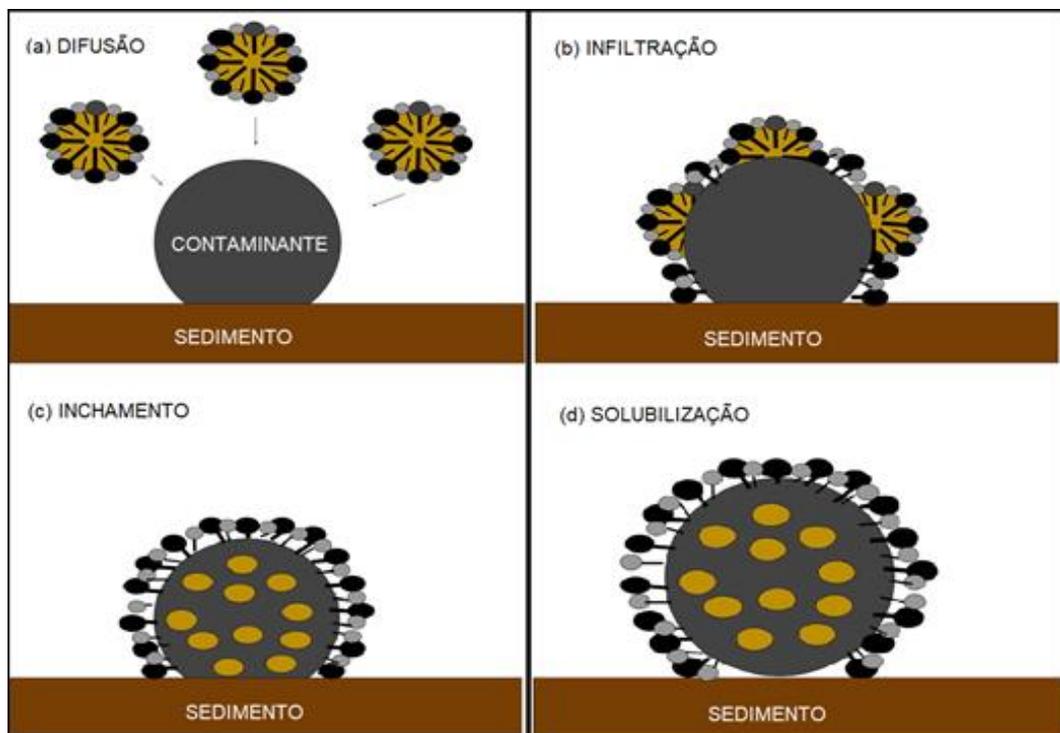
Hernandez, Ehlert & Trabelsi (2019) analisaram a remoção de óleo cru presente em amostras de areia contaminadas artificialmente por meio de sistemas microemulsionados. Para realização dos procedimentos experimentais foram utilizados diferentes tipos de petróleo. A microemulsão foi composta por tensoativo não iônico etoxilado (C<sub>12-15</sub> EO<sub>7</sub>), álcool isopropílico, água e diferentes fases oleosas (d-limoneno, pineno, xileno, nopol e terpinol). Os percentuais de óleo removido foram quantificados através do espectrofotômetro UV-Vis. Os autores observaram que os percentuais de óleo removido estão relacionados com o tipo do petróleo, concentração da microemulsão e a quantidade de fase oleosa utilizada. O percentual máximo de óleo removido foi de 40% para a utilização da fase oleosa d-limoneno, aplicando 2% em volume de microemulsão.

Notou-se também que a maioria das pesquisas citadas na Tabela 3 utilizaram tensoativos tóxicos nas microemulsões. Dessa forma, constatamos ainda que há uma carência na literatura sobre o tratamento de sedimentos contaminados por meio das microemulsões com formulações biodegradáveis. Dantas et al. (2012) investigaram a remoção do óleo diesel presente em solos artificialmente contaminados por meio de microemulsão composta por água, 1-butanol e óleo de coco saponificado. Vargas-Ruiz et al. (2016) analisaram a extração de contaminantes lipofílicos (Sudão III, salicilato de metila e 2-cloroetil etil sulfito) de superfícies sólidas porosas usando microemulsão composta por água, óleo de metila, tensoativo de açúcar (SL55) e pentanol. Em ambos os estudos, cada componente das microemulsões é biodegradável. Além disso,

ambos os estudos apresentaram bons resultados quanto a remoção de óleo, atingindo de 85,38-99,92% (DANTAS et al., 2012) a 100% (VARGAS-RUIZ et al., 2016).

### 3.5. MECANISMO DE REMOÇÃO DOS CONTAMINANTES ATRAVÉS DE ME

A remediação dos sedimentos contaminados ocorre por meio da solubilização dos hidrocarbonetos na microemulsão aplicada. Para tanto, a parte apolar das micelas dos tensoativos conectam-se aos hidrocarbonetos presentes nos sedimentos (KARTHICK, ROY & CHATTOPADHYAY, 2019). Nesse processo, ocorre a formação da micela inchada. Conseqüentemente, o óleo residual é absorvido pelo centro da micela, facilitando a separação da areia (KOHLI & MITTAL, 2013). A eficiência de remoção de hidrocarbonetos também depende da fase oleosa (apolar) utilizada na microemulsão, que contribui para a redução da força de adsorção entre o sedimento e o hidrocarboneto, ajudando a umedecer as gotículas de óleo (LOWRY, SEDGHI & GOUAL, 2016). A Figura 6 ilustra o mecanismo de remoção do contaminante presente no sedimento por meio da ação da microemulsão.



● Componente apolar    ● Tensoativo    ● Cotensoativo

Figura 6: Processo de remoção do contaminante do sedimento.  
Fonte: adaptado de Lowry, Sedghi & Goual (2016)

A Figura 6 é dividida em processos. Em (a) acontece a aproximação para propagação das micelas na superfície do contaminante; em (b) essas micelas estão penetrando a superfície do contaminante para iniciar a ação de remoção. Após essa etapa forma-se a micela inchada, formada pelo contaminante com a adição da microemulsão (c); e finalmente, em (d) ocorre a solubilização que facilita a retirada por separação do contaminado e contaminante.

O sucesso da microemulsão na solubilização dos hidrocarbonetos depende de alguns fatores, como a natureza do tensoativo, natureza do cotensoativo e temperatura (KOHLI & MITTAL, 2013). O tensoativo ideal necessita ter uma boa característica lipofílica (afinidade pelo óleo), o qual interage positivamente na remoção do óleo (DANTAS et al., 2019). O aumento da temperatura pode modificar a região de Winsor inicial e assim desestabilizar o sistema microemulsionado, reduzindo assim a solubilização dos hidrocarbonetos (GU et al., 2019). A adição de cotensoativos (álcoois de cadeia curta) aumenta a região da microemulsão (Winsor IV) no diagrama de fases. Este aumento reduz a tensão interfacial entre água e óleo e melhora a solubilização (OLIVEIRA et al., 2004). Em geral, microemulsões de óleo/água (O/A) são utilizadas para remediação de sedimentos devido à sua estabilidade termodinâmica, promovendo a solubilização micelar (LOWRY, SEGDHI & GOUAL, 2016). Haegel et al. (1999) realizaram um estudo comparativo de remediação de solos contaminados com hidrocarbonetos usando microemulsão bicontínua e microemulsão O/A. Eles observaram bons resultados em ambas as análises. A aplicação de microemulsão bicontínua é limitada à remediação de sedimentos contaminados por substâncias voláteis (HAEGEL et al., 1999). Em contraste, a microemulsão O/A não apresenta esta limitação.

### 3.6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A crescente demanda mundial pelos derivados de petróleo têm proporcionado um aumento na sua produção. No entanto, durante a realização das atividades petrolíferas podem ocorrer acidentes que ocasionam derramamentos de óleo no meio ambiente. A contaminação dos sedimentos por hidrocarbonetos causa grande preocupação devido aos diversos impactos causados pela sua toxicidade. Dessa

forma, é fundamental a realização de tratamentos para remediação desses sedimentos contaminados. Os métodos biológicos e físicos apresentam limitações quanto às suas aplicações devido ao tempo requerido e ao custo energético, respectivamente, enquanto os métodos químicos são eficientes, rápidos e de baixo custo energético. Dentre os métodos químicos, as microemulsões têm sido consideradas uma boa alternativa de tratamento de sedimentos devido a diversidade de componentes que podem ser utilizados, redução na quantidade de tensoativo, a eficiência, baixo custo energético, o tempo curto e o pequeno espaço requerido.

Sistemas microemulsionados têm sido amplamente aplicados nas diferentes áreas da indústria do petróleo. Entretanto, os compostos desses sistemas podem ser tóxicos e não biodegradáveis, dependendo da sua natureza. A maioria dos tensoativos utilizados em sistemas microemulsionados são derivados do petróleo, apresentando assim toxicidade ao meio ambiente. Nessa perspectiva, os tensoativos aniônicos destacam-se devido a baixa toxicidade e por alguns deles serem biodegradáveis (origem vegetal).

A literatura mostrou que sistemas microemulsionados compostos por tensoativos aniônicos apresentaram bons resultados na remediação de sedimentos contaminados. Entretanto, ainda existe uma lacuna na remediação de sedimentos contaminados por microemulsões com tensoativos aniônicos de origem vegetal. Estudos futuros devem focar em formulações microemulsionadas que sejam de baixo custo, alta biodegradabilidade, baixa toxicidade e apresentem boa eficiência de remoção dos contaminantes. Dessa forma, é fundamental que os estudos futuros direcionem suas investigações a novas formulações microemulsionadas compostas por substâncias biodegradáveis que possam ser aplicadas também a nível industrial.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos experimentais realizados para o desenvolvimento deste estudo, são eles: caracterização do petróleo, caracterização do sabão de coco, construção da curva de calibração, construção do diagrama de fase pseudoternário, aplicação do planejamento experimental de mistura para seleção do ponto ótimo, aplicação do planejamento experimental do tipo Delineamento Composto Central (DCC) e reaplicação do sistema microemulsionado.

### 4.1. MATERIAIS

O petróleo cru utilizado nos ensaios experimentais desta dissertação foi extraído do Campo de Miranga (Pojuca/BA). Uma análise SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos) foi realizada com o objetivo de determinar os teores de saturados, aromáticos e resinas presentes no petróleo. As frações do petróleo determinadas pela análise SARA foram: 61,11% de saturados, 28,79% de aromáticos, 10,10% de resinas e 0% de asfaltenos.

A caracterização físico-química do óleo está disposta na Tabela 4.

Tabela 4: Características do petróleo

Propriedades	Valores
BSW (%)	<1
Massa específica a 15,6 °C	0,833 g/cm <sup>3</sup>
Grau API	24,1
Viscosidade a 60 °C	42 cP
Ponto de fluidez em °C	20

Para o preparo do sistema microemulsionado foram utilizados os seguintes reagentes: n-butanol de pureza 99,4% (Dinâmica Química Contemporânea Ltda.), n-hexano com pureza de 99% (Alphatec), água destilada e sabão de coco. O sabão de coco foi sintetizado no Laboratório de Processos de Separação (UFBA) e possui as características apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Caracterização do sabão de coco

Propriedade	Valores	Desvio padrão
Umidade (%)	3,7	± 0,2
Teor de substâncias insolúveis (%)	1,09	± 0,30
Teor de ácidos graxos totais (%)	72,12	± 0,06
Teor de álcalis livres (%)	Ausente	-

## 4.2. MÉTODOS

### 4.2.1. Coleta e contaminação da areia

A areia utilizada neste estudo foi coletada na praia da Barra, situada em Salvador - Bahia, através da utilização de tubo PVC. A amostra foi coletada da camada superficial, até aproximadamente 15 cm de profundidade conforme método proposto por Testolin et al. (2019). Em seguida, a amostra foi levada para a mufla (SP Labor - 1200) a 600 °C por 1h. Esse procedimento seguiu a metodologia proposta por Testolin et al. (2019), na qual foi realizada com a finalidade de eliminar quaisquer resíduos de hidrocarbonetos (bem como seus derivados) e micro-organismos que pudessem interferir no resultado final do tratamento. A areia calcinada foi armazenada em recipientes de vidro com tampa.

As massas de petróleo utilizadas neste estudo variaram de acordo com a proposta do planejamento experimental utilizado: de mistura do tipo D-ótimo e planejamento fatorial completo. A massa de areia manteve-se constante (5 gramas) em todos os procedimentos experimentais realizados. A areia e o petróleo foram postos em contato com o auxílio de bastão de vidro, e em seguida adicionados 10 mL de n-hexano necessários para retirar partículas e petróleo que permaneceram aderidas ao bastão. A mistura foi disposta em capela até a completa evaporação do n-hexano, seguindo procedimentos experimentais propostos por Arelli et al. (2018). Após a evaporação do n-hexano, foram observadas perdas das frações leves de petróleo em aproximadamente 1,15% (massa). Desse modo, todas as concentrações iniciais analisadas nesse estudo já consideraram essa perda de massa.

#### 4.2.2. Obtenção do diagrama microemulsionado

O sistema microemulsionado utilizado neste estudo foi composto pelas seguintes substâncias: n-butanol de pureza 99,4% (Dinâmica Química Contemporânea Ltda) como cotensoativo (C), n-hexano com pureza de 99% (Alphatec) como fase oleosa (FO), água destilada, sendo a fase aquosa (FA) e sabão de coco sendo o tensoativo (T). O sabão de coco é um tensoativo biodegradável, que possui sua matéria-prima, o coco, em destaque na produção brasileira, ocupando a sexta posição em nível mundial (BRAINER, 2018).

O diagrama pseudoternário foi construído a partir do método da titulação mássica (FERREIRA et al., 2018). Para realização desse método, as massas de cada componente (cotensoativo, tensoativo e fase oleosa) foram colocadas num tubo de ensaio, e em seguida foi adicionado a fase aquosa gotejando-se com o auxílio de uma pipeta. O sistema foi agitado para observação da mudança visual, de turvo para transparente ou vice-versa. A cada mudança de comportamento, media-se a massa do sistema utilizando a balança analítica (Shimadzu AU220). De posse das massas de cada componente em cada condição estudada, verificou-se as entradas e saídas das regiões de Winsor. A região de interesse desse estudo é a Winsor IV, o qual apresenta um sistema monofásico composto apenas pela microemulsão (NAJJAR, 2012; SABALE & VORA, 2012; SILVA, 2020). O diagrama pseudoternário foi confeccionado a partir das porcentagens mássicas dos componentes nas mudanças de comportamento (entrada e saída).

A Tabela 6 apresenta as composições investigadas no diagrama pseudoternário construído neste trabalho. Para tanto, as bases de cálculo pré-determinadas foram: razão C/T igual a 10, massa total do sistema em 2 gramas e porcentagens variando de 100% C/T com 0% de fase oleosa até 0% C/T e 100% de fase oleosa.

De posse das massas correspondentes às mudanças de comportamento (turvo-transparente) obtém-se as delimitações de entrada e saída da região de Winsor IV. As porcentagens mássicas de cada componente nos pontos de entrada e saída foram inseridas fundamentais para produção do diagrama pseudoternário.

Tabela 6: Composições dos pontos do diagrama pseudoternário

C/T (%)	n-Hexano (%)	n-butanol (g)	Sabão de coco (g)	n-Hexano (g)
100	0	1,8181	0,1818	0,0000
90	10	1,6363	0,1636	0,2000
80	20	1,4545	0,1455	0,4000
70	30	1,2727	0,1273	0,6000
60	40	1,0909	0,1091	0,8000
50	50	0,9090	0,0909	1,0000
40	60	0,7272	0,0727	1,2000
30	70	0,5454	0,0545	1,4000
20	80	0,3636	0,0363	1,6000
10	90	0,1818	0,0181	1,8000
0	100	0,0000	0,0000	2,0000

#### 4.2.2.1 Planejamento de mistura do tipo D-ótimo

O planejamento experimental de mistura visa investigar os efeitos de cada componente de uma formulação e, também, a significância estatística desses constituintes na variável de resposta. Para tanto, são realizados experimentos que, no caso de um planejamento experimental do tipo D-ótimo, também possibilitam a investigação de um ponto ótimo (do ponto de vista matemático, esse valor é determinado igualando as derivadas do modelo matemático a zero), a análise da influência de cada variável independente no sistema e a obtenção de um modelo empírico. Nesta dissertação, as variáveis independentes são as frações mássicas de C/T, água e hexano; e a variável resposta: percentual de óleo removido da areia contaminada com petróleo.

A codificação dos componentes do planejamento de mistura é feita de 0 a 1, onde 0 corresponde ao valor mínimo e 1 corresponde ao valor máximo (CALADO & MONTGOMERY, 2003). Os valores codificados devem seguir a Equação 1:

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1 \quad (1)$$

onde  $q$  é o número de componentes na mistura e  $x$  corresponde a fração codificada de cada componente

Os planejamentos de mistura são divididos em simplex-lattice e simplex-centróide. No planejamento simplex-lattice as proporções são igualmente espaçadas, enquanto que no simplex-centroide as proporções não são igualmente espaçadas, o que permite uma análise mais completa do comportamento de cada componente na variável resposta. Assim, nesse estudo foi utilizado o planejamento do tipo simplex-centróide (CALADO & MONTGOMERY, 2003).

Para realização desse planejamento utilizou-se a delimitação do maior triângulo equilátero na região de Winsor IV. O triângulo foi delimitado dentro da região de Winsor IV devido as características de homogeneidade, transparência e baixa tensão interfacial, o que tende a contribuir para a solubilização dos hidrocarbonetos. A disposição dos pontos no triângulo equilátero ocorreu da seguinte forma: pontos nos vértices que correspondem aos componentes puros, pontos binários cujas composições são de 50% e pontos localizados no centróide do triângulo. Em seguida, foram determinados os quatorze pontos experimentais requeridos para o estudo das três variáveis (C/T, FA e FO) (ANDERSON, WHITCOMB & BEZENER, 2018).

A codificação dos pseudocomponentes está descrita na Tabela 7. Os experimentos realizados nesta etapa ocorreram da seguinte forma: 5 g de areia contaminadas com 1,25 g de petróleo foram tratadas com 10 g de microemulsão por 30 min (CESCHIA et al., 2014; HERNANDEZ, EHLERT & TRABELSI, 2019). Essas condições foram mantidas constantes durante a realização desses experimentos.

O modelo matemático selecionado para esse planejamento foi o quadrático. A Equação 2 apresenta o modelo matemático quadrático que foi utilizado para representar a porcentagem de óleo removido pelo sistema microemulsionado (CORNELL, 2002).

Tabela 7: Codificações dos componentes da microemulsão

C/T	n-Hexano	Água
0	1	0
0,5	0,5	0
0	1	0
1	0	0
0,3125	0,3125	0,375
0,5	0,5	0
0,5	0	0,5
1	0	0
0,5	0	0,5
0,75	0	0,25
0	0,5	0,5
0,75	0	0,25
0	0,5	0,5
0	0	1

$$\eta = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j \quad (2)$$

Onde q é o número de pontos, os termos  $\beta$  representam o coeficiente do efeito da interação, os termos  $x_i x_j$  representam as interações entre as variáveis.

A significância estatística do modelo foi analisada através do p-valor e valores de F (tabelado e calculado), os quais são considerados significantes quando o F-calculado é maior que o F-tabelado e o p-valor é menor que 0,05, para um nível de confiança de 95%. Caso o modelo quadrático seja estatisticamente significativo, segue-se para a plotagem das superfícies de respostas e curvas de níveis. Por fim, desenvolveu-se as derivadas parciais para determinação do ponto ótimo que foi utilizado no planejamento fatorial completo  $2^3$  (CALADO & MONTGOMERY, 2003). O ponto ótimo determinado pelo planejamento de mistura permitiu quantificar as porcentagens de C/T, FA e FO utilizadas na próxima etapa deste estudo.

### 4.2.3. Reduções

A determinação do teor residual de petróleo após o tratamento com microemulsão foi realizada através do espectrofotômetro ultravioleta visível (Shimadzu 3800-Plus). Para tanto, o procedimento experimental foi dividido em duas etapas: construção da curva de calibração e remediação da areia contaminada por petróleo.

#### 4.2.3.1. Construção da curva de calibração

Inicialmente foi preparada a solução-mãe de petróleo em n-hexano, na qual cerca de 0,1050 g de petróleo foram diluídos em n-hexano e transferidos para um balão volumétrico de 250 mL, o qual foi completamente preenchido e homogeneizado. Essa mistura serviu de base para o preparo das soluções subsequentes, nas quais ocorreu a diluição em outros nove pontos com concentrações conhecidas, conforme apresentado na Tabela 8 (AGARWALL, ZHOU & LIU, 2016).

Tabela 8: Composições das soluções padrões

<b>Padrão</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>Volume solução estoque (mL)</b>
1	10	0,6
2	20	1,2
3	70	4,2
4	120	7,1
5	160	9,5
6	210	12,5
7	270	16,1
8	320	19,0
9	370	22,0
10	420	-

O volume da solução-estoque correspondente de cada condição foi inserido num balão de 25 mL, o qual foi completamente preenchido com n-hexano, tampado e homogeneizado. Em seguida, foram medidas as respectivas absorbâncias no espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 400 nm (HERNANDEZ, EHLERT & TRABELSI, 2019).

A Figura 7 apresenta a curva de calibração obtida através da leitura dos padrões no espectrofotômetro.

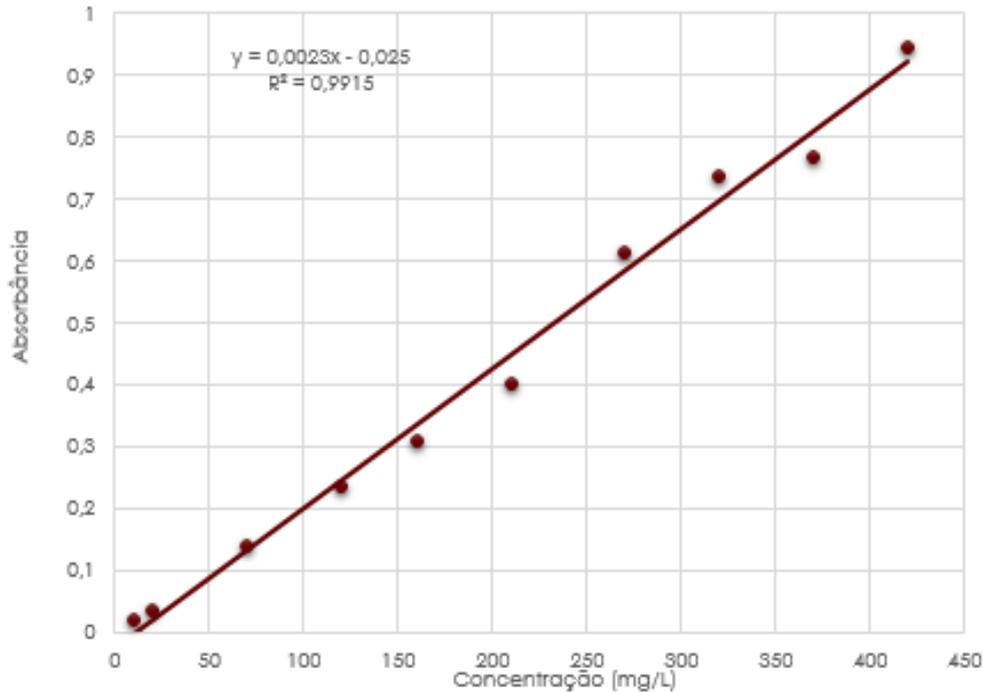


Figura 7: Curva de calibração

A correlação matemática que relaciona a absorbância com o valor da concentração final foi determinada pela Equação 3. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) teve um valor de 0,9915.

$$A = 0,0023 \cdot C - 0,025 \quad (3)$$

onde A é absorbância e C a concentração final (mg/L).

#### 4.2.3.2. Tratamento da areia contaminada

O tratamento da areia contaminada foi realizado por meio das microemulsões que foram dispostas no béquer vedado com plástico filme PVC a fim de evitar perdas durante o processo de tratamento. A mistura (areia + ME) foi colocada no agitador magnético (Nova NI1102) por períodos pré-definidos de acordo com o planejamento experimental utilizado. Após o tempo de tratamento ser finalizado, coletou-se 0,1 mL do sobrenadante com o auxílio de uma pipeta graduada, e adicionou-se n-hexano até preencher o balão de 50 mL. O conteúdo do balão foi transferido para tubos de ensaios

que foram levados à centrifuga (Daiki DT4500) a 3000 rpm por 10 minutos. Uma pequena amostra centrifugada foi transferida para uma cubeta de quartzo para leitura da absorvância no UV-Vis (Shimadzu UV-3800 Plus), mantendo o comprimento de onda em 400 nm. Em seguida, realizou-se a leitura da absorvância no espectrofotômetro UV-Vis para determinação da sua correspondente concentração (HERNANDEZ, EHLERT & TRABELSI, 2019).

O percentual de óleo removido da areia foi definido pela razão entre a concentração inicial e concentração final, conforme apresentado na Equação 4 (HERNANDEZ, EHLERT & TRABELSI, 2019).

$$\% \text{Óleo Removido (OR)} = \frac{(C_{final} * 500) * 100}{C_{inicial}} \quad (4)$$

Nos tratamentos de areia com microemulsões não foram aplicadas variação na temperatura. Os componentes da microemulsão (n-butanol e n-hexano) apresentam volatilidade em temperatura ambiente e aumentada em incrementos de temperatura. Desse modo, isso pode resultar na desestabilização do sistema microemulsionado e por conseguinte na sua eficiência de remoção.

#### 4.2.4. Planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup>

O planejamento fatorial completo de dois níveis visa minimizar a quantidade de experimentos a serem realizados. A expressão que determina o número de experimentos a ser realizado é determinado por:  $n=2^k$ , no qual n é o número de experimentos e k é o número de variáveis independentes a serem estudadas. Nesse estudo foram analisadas três variáveis. Logo, foram necessários 8 experimentos. A determinação do erro experimental foi realizada através da triplicata do ponto central. Assim sendo, foram realizados 11 experimentos, sendo 8 do planejamento e 3 da triplicata do ponto central (CALADO & MONTGOMERY, 2003; FERREIRA, 2015).

As amostras tiveram a massa de areia fixada em 5 g, que foram contaminadas com 10%, 25% e 40% em massa de petróleo. Os tempos de tratamento foram

determinados em: 10, 30 e 50 min. As microemulsões utilizadas seguiram as razões 1:1, 2:1 e 3:1 (massa microemulsão/massa areia) (GUO-ZHONG et al., 2013; AL ZUBAIDI & AL TAMIMI, 2017; HERNANDEZ, EHLERT & TRABELSI, 2019).

O ponto ótimo determinado pelo planejamento de mistura permitiu determinar as porcentagens mássicas ideais de n-hexano, água, n-butanol e sabão de coco. As variáveis independentes (ME, tempo de tratamento e massa de petróleo) foram associadas a níveis de codificação que variaram de -1 a 1. A codificação -1 corresponde ao valor mínimo, enquanto o valor máximo foi associado ao código +1, conforme verifica-se na Tabela 9.

Tabela 9: Codificações das variáveis independentes do planejamento 2<sup>3</sup>

Variáveis	Níveis de Codificação		
	-1	0	1
Microemulsão	1:1	2:1	3:1
Tempo de tratamento	10	30	50
Petróleo	10%	25%	40%

Por meio da codificação e das porcentagens de óleo removido, determinou-se os coeficientes do modelo, a análise de variância (ANOVA) e os efeitos das variáveis com suas interações. As superfícies de respostas foram determinadas a partir do modelo encontrado pelo método dos mínimos quadrados. A Equação 5 apresenta o modelo de regressão utilizado nesse planejamento (RODRIGUES & IEMMA, 2014).

$$y = \beta_0 + \sum \beta_i x_i + \sum \beta_{ij} x_i x_j \quad (5)$$

Onde  $y$  é a resposta,  $x_i$  representa as variáveis independentes, os termos  $x_i x_j$  representam as interações entre as variáveis,  $\beta_0$  determina a média global das observações e  $\beta_{ij}$  representa o coeficiente do efeito de interação.

A variável de resposta obtida nesse planejamento é a porcentagem de petróleo removido da areia. Para tanto, o tratamento desses dados foi realizado por meio de regressão linear múltipla para determinação do modelo matemático que ajusta as variáveis independentes com a resposta. A análise de variância foi realizada com intervalo de confiança de 95%. A verificação da significância estatística do modelo ocorreu por meio da análise da ANOVA. Posteriormente, foram implementados testes de curvatura, plotagem das curvas de níveis e análise dos efeitos das interações das variáveis.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo foram apresentados e discutidos os resultados encontrados, os quais foram fundamentais para atingir os objetivos propostos nesta pesquisa.

### 5.1. DIAGRAMA PSEUDOTERNÁRIO

Utilizando o método da titulação mássica, o qual permitiu determinar as frações mássicas dos componentes nos pontos de viragem, foi possível construir o diagrama pseudoternário. A Figura 8 apresenta o diagrama pseudoternário delimitado pela região de Winsor IV.

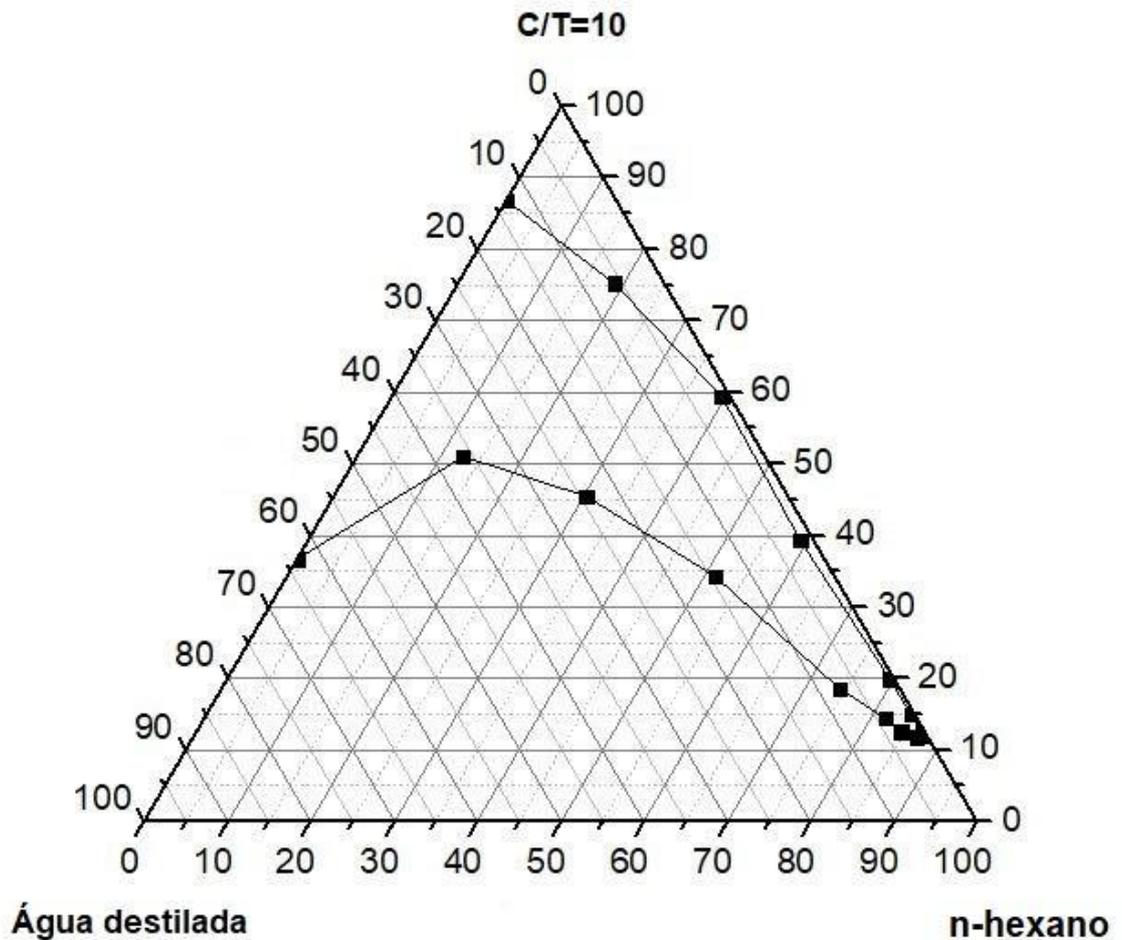


Figura 8: Diagrama de fases C/T=10 da microemulsão composta por sabão de coco, n-butanol, n-hexano e água destilada

## 5.2. PLANEJAMENTO DE MISTURA

A literatura tem mostrado êxito na aplicação de microemulsões no tratamento de sedimentos contaminados por hidrocarbonetos (ou derivados) (GU et al., 2019; DANTAS et al., 2019; HERNANDEZ, EHLERT & TRABELSI, 2019). No entanto, esses estudos não investigaram os efeitos das variáveis da microemulsão (C/T, hexano e água) e também não determinaram formulações ótimas por meio da análise estatística. Assim, este estudo calculou os efeitos das variáveis, suas interações e definiu a condição de ponto ótimo.

O planejamento experimental de mistura foi realizado utilizando-se a Figura 8. Para tanto, selecionou-se o maior triângulo equilátero que delimitasse a maior área na região de Winsor IV e selecionou-se os pontos correspondentes conforme codificação descrita na Tabela 7. Assim sendo, a Figura 9 apresenta o maior triângulo equilátero possível e os pontos experimentais selecionados para esse estudo.

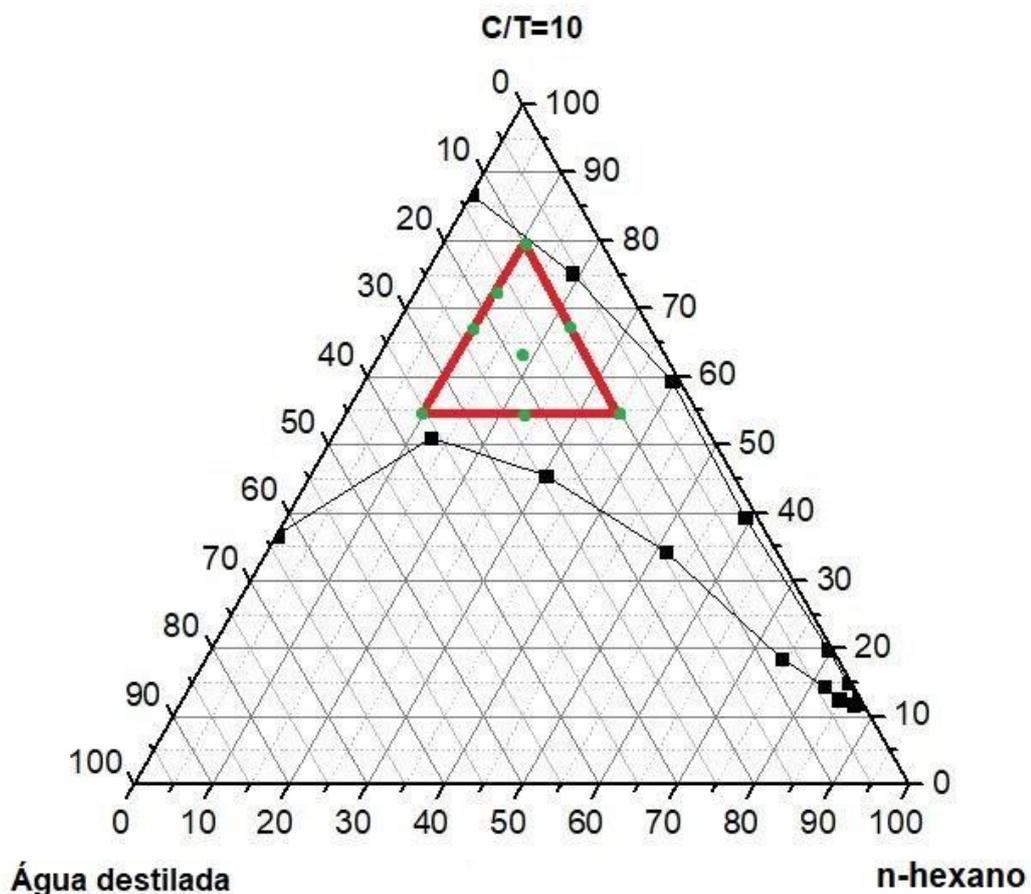


Figura 9: Diagrama de fases contendo restrição na região de Winsor IV

Nesse planejamento experimental, 5 g de areia contendo 1,25 g de petróleo foram tratadas com 10 g de microemulsão por 30 min (CESCHIA et al.,2014; HERNANDEZ, EHLERT & TRABELSI, 2019). O percentual de óleo removido correspondente a cada condição analisada está disposto na Tabela 10.

Tabela 10: Percentuais de óleo removido obtido pelo planejamento de mistura

<b>C/T (%)*</b>	<b>Hexano (%)*</b>	<b>Água destilada (%)*</b>	<b>% Óleo removido</b>
55 (0)	35 (1)	10 (0)	19,33
67,5 (0.5)	22,5 (0)	10 (0)	14,84
55 (0)	35 (1)	10 (0)	22,26
80 (1)	10 (0)	10 (0)	12,14
62,81(0.31)	17,81 (0.31)	19,375 (0.38)	12,14
67,5 (0.5)	22,5 (0.5)	10 (0)	13,71
67,5 (0.5)	10 (0)	22,5 (0.5)	8,77
80 (1)	10 (0)	10 (0)	11,69
67,5 (0.5)	10 (0)	22,5 (0.5)	8,77
73,75 (0.75)	10 (0)	16,25 (0.25)	10,57
55 (0)	22,5 (0.5)	22,5 (0.5)	24,50
73,75(0.75)	10 (0)	16,25 (0.25)	8,77
55 (0)	22,5(0.5)	22,5 (0.5)	22,03
55 (0)	10 (0)	35 (1)	8,54

\*os valores codificados foram apresentados entre parênteses

De acordo com a Tabela 10, constatou-se que todas as frações microemulsionadas analisadas foram capazes de remover petróleo da areia contaminada. Os percentuais de óleo removido variaram de 8,54 a 24,50%.

Os resultados apresentados na literatura (Tabela 3) foram superiores aos encontrados nesta etapa. No entanto, a maioria das microemulsões aplicadas tinham em sua composição tensoativos orgânicos, com exceção do estudo de Dantas et al. (2012). Nesse estudo, os autores realizaram a remediação de solos contaminados por diesel por meio da microemulsão composta por tensoativo de origem vegetal (sabão de coco), obtendo resultados promissores (remoções de 85 a 99 %). Assim, nesta etapa realizamos o planejamento experimental de mistura com a finalidade de obter o ponto crítico (ou ponto ótimo) da formulação microemulsionada. Analisamos ainda, as interações entre as variáveis (C/T, água e hexano) visando alcançar resultados de

percentuais de óleo removido com valores próximos (ou superiores) aos encontrados na literatura.

A Equação 6 apresenta o modelo matemático para o percentual de remoção de petróleo na areia contaminada. As variáveis estatisticamente significantes foram destacadas em negrito. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) encontrado para esse modelo foi de 0,9491.

$$\% \text{ OR} = \mathbf{8,7910A} + \mathbf{20,9658H} + \mathbf{12,1237C} + \mathbf{30,8178AH} - 9,1968AC - 11,3628CH$$

(6)

Onde %OR significa percentual de óleo removido; A representa a codificação da fração da água; H representa a codificação para fração do hexano e C representa a codificação do percentual do n-butanol com o sabão de coco.

Por meio da Equação 6 e das respectivas análises dos coeficientes do modelo podemos constatar que o hexano e o C/T são os componentes que mais exerceram influencia no percentual de óleo removido. No entanto, como a interação entre água e hexano foi estatisticamente significativa, o que implica que os mesmos não podem ser analisados isoladamente. Assim, concluímos que o componente que exerceu a maior influencia no percentual de óleo removido foi o C/T.

Os resultados da análise de variância (ANOVA) estão apresentados na Tabela 11, na qual foram destacadas em negrito as variáveis estatisticamente significantes. As variáveis são consideradas estatisticamente significantes quando o p-valor é menor que 0,05 (NOURAFKAN et al., 2017). O F-calculado encontrado para o modelo foi de 29,8, enquanto o valor de F-tabelado foi igual a 3,7. Como F-calculado foi maior que F-tabelado, isso indica que o modelo proposto foi estatisticamente significativo (RODRIGUES & IEMMA, 2014). O p-valor do modelo também foi estatisticamente significativo, visto que seu valor foi inferior a 0,05. Observou-se ainda que o modelo não sofre de falta de ajuste, visto que o p-valor foi maior que 0,05.

Tabela 11: Análise de Variância (ANOVA) do planejamento de mistura

Fonte	SS*	dF*	MS*	F*	p*
Modelo	<b>387,1</b>	<b>5</b>	<b>77,4</b>	<b>29,8</b>	<b>0,000057</b>
Erro total	20,8	8	2,6		
Falta de ajuste	11,1	2	5,5	3,4	0,1011
Erro puro	9,7	6	1,6		
Total	407,9	13	31,4		

\*SS=somatório dos quadrados; \*dF= grau de liberdade; MS\*= médias quadráticas; p\*= probabilidade (p-valores) e F\*= razão entre a média dos quadrados e a média dos quadrados do resíduo.

Por meio da Tabela 11 verificou-se ainda que o SS do erro puro (9,7) é menor que o SS da falta de ajuste (11,1). Desse modo, constata-se que a maior variabilidade ocorreu devido a falta de ajuste do modelo. Observou-se também que como o SS do erro puro foi maior que zero implica que existem erros associados à repetibilidade dos experimentos.

A Figura 10 apresenta a superfície de resposta de %OR em função das variáveis independentes. Analisando essa Figura, verificou-se que incrementos na massa do C/T contribuiu para aumentar a remoção do petróleo presente na areia. Tal fato já foi ratificado por meio da análise dos coeficientes do modelo matemático (Equação 6).

Os valores críticos foram definidos a partir das derivadas do modelo matemático (Equação 6) em relação a cada uma das variáveis independentes. Esses pontos indicam as condições nas quais pode-se observar a maior remoção de petróleo. A Tabela 12 apresenta os pontos críticos que estão codificados determinados para o modelo estudado.

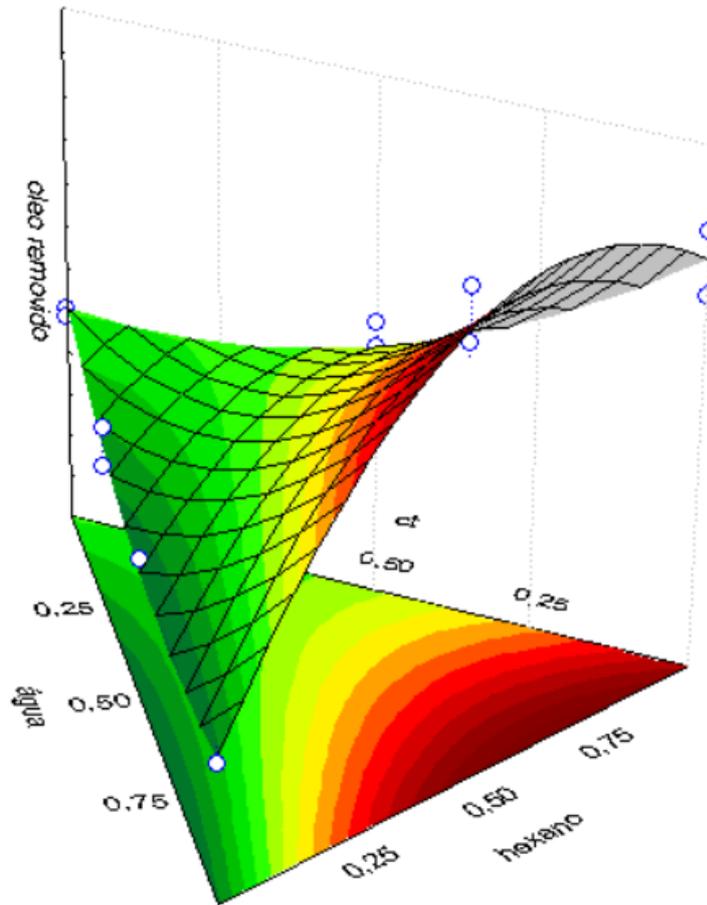


Figura 10: Superfície de resposta de %OR em função das variáveis codificadas

Tabela 12: Valores críticos

Variável	Mínimo observado	Valores críticos	Máximo observado
(A) Água (%)	0,00	-0,070 (-8,25 %)*	1,00
(B) Hexano (%)	0,00	0,27 (16,73 %)*	1,00
(C) C/T (%)	0,00	0,80 (75,02 %)*	1,00

\*valores descodificados

Esses valores foram descodificados e ajustados de acordo com os intervalos de mínimo e máximo das variáveis. No entanto, verificou-se que existe um valor negativo para água. Isso indica que para obter a máxima remoção de petróleo deve-se reduzir a quantidade de água no sistema microemulsionado. Assim, o valor crítico foi definido

a partir da soma das frações C/T e do hexano, e o residual para 100%, sendo o valor correspondente para a água. Dessa forma, o ponto ótimo foi determinado com a seguinte composição: 75,02% para C/T, 16,73% para o n-hexano e 8,25% de água.

### 5.3. PLANEJAMENTO FATORIAL

Nesta etapa investigamos os efeitos das variáveis independentes (tempo de tratamento, massa de microemulsão e massa de óleo impregnada) e suas interações. Esse tipo de análise também não está relatada na literatura. Para realização desta etapa aplicamos o planejamento fatorial experimental do tipo  $2^k$ .

No planejamento fatorial foram realizados onze experimentos de modo a otimizar a remoção do petróleo presente na areia. Nesse planejamento, a composição da microemulsão foi mantida fixa na condição ótima (75,02% C/T, 16,73% hexano e 8,25% de água). As variáveis independentes foram associadas a níveis de codificação de **-1 a 1**, onde -1 corresponde a condição mínima e +1 a condição máxima, conforme verificado na Tabela 9. As faixas da Tabela 9 foram definidas com base na literatura (GUO-ZHONG et al., 2013; AL ZUBAIDI & AL TAMIMI, 2017; HERNANDEZ, EHLERT & TRABELSI, 2019).

Os percentuais de óleo removido e as condições experimentais correspondentes foram apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13: Resultados do planejamento fatorial

<b>Massa de ME (g)*</b>	<b>Tempo (min.)*</b>	<b>Massa de petróleo (g)*</b>	<b>% Óleo removido</b>
5 (-1)	10 (-1)	0,5 (-1)	8,96
15 (1)	10 (-1)	0,5 (-1)	58,07
5 (-1)	50 (1)	0,5 (-1)	21,96
15 (1)	50 (1)	0,5 (-1)	52,00
5 (-1)	10 (-1)	2,0 (1)	8,31
15 (1)	10 (-1)	2,0 (1)	12,78
5 (-1)	50 (1)	2,0 (1)	9,53
15 (1)	50 (1)	2,0 (1)	14,73
10 (0)	30 (0)	1,25 (0)	11,11
10 (0)	30 (0)	1,25 (0)	11,78
10 (0)	30 (0)	1,25 (0)	12,89

\* valores codificados estão entre parênteses

De acordo com a Tabela 13, constatou-se que todos os pontos analisados foram capazes de remover petróleo da areia contaminada. Os percentuais de óleo removido variaram de 8,31 a 58,07%.

O percentual de petróleo removido da areia por meio do sistema microemulsionado proposto nesta etapa do trabalho apresentou alguns resultados superiores quando comparados ao estudo de Hernandez, Ehlert & Trabelsi (2019). Os autores analisaram a remoção de petróleo de areia contaminada por meio de sistemas microemulsionados, nas quais foram estudados diferentes solventes orgânicos como fase oleosa. A pesquisa mostrou que os autores conseguiram remover o máximo de 40% de petróleo da areia contaminada.

Entretanto, os resultados apresentados na Tabela 14 foram inferiores aos encontrados por Dantas et al. (2012), Huang, Jiang & Deng (2015), Tolmacheva et al. (2017), Dantas et al. (2019) e Gu et al. (2019). Dantas et al. (2012) obtiveram de 85 a 99% de óleo removido. Entretanto, os autores realizaram análises experimentais com variação da temperatura (28, 39 e 50 °C), o que desencadeia custos com energia. Enquanto que Tolmacheva et al. (2017) e Gu et al. (2019) utilizaram grandes quantidades de microemulsão para atingirem altas eficiências, o que impacta nos custos do processo. Destacamos ainda que com exceção do trabalho Dantas et al. (2012), todos estudos apresentados na Tabela 4 fizeram uso de tensoativos comerciais, os quais apresentam grau de toxicidade. Desse modo, o trabalho proposto apresenta uma alternativa de baixo custo energético (não requer temperatura), reduzindo a dependência dos componentes orgânicos (tensoativo de origem vegetal) e apresentando resultados promissores.

A Equação 7 apresenta o modelo matemático que descreve o comportamento do percentual de remoção de petróleo na areia contaminada. As variáveis estatisticamente significantes foram destacadas em negrito. O  $R^2$  encontrado para esse modelo teve o valor de 0,9838.

$$\%OR = -22,7315 + 22,2083M + 2,5278t - 23,9056P - 4,5861Mt - 17,3694MP - 0,9389tP \quad (7)$$

Onde M representa a codificação referente a microemulsão, t representa a codificação associada ao tempo de tratamento e P representa a codificação da massa de petróleo impregnada na areia.

Da Equação 7, concluímos que o aumento na microemulsão (5-10 g) proporciona incrementos no percentual de óleo removido (+22,21%). O tempo de tratamento não influenciou na resposta. Essa variável não é estatisticamente significativa. A massa de óleo impregnada teve um efeito negativo (-23,9056%) sobre a variável de resposta. Os efeitos da interação da massa de ME com o tempo foi negativo. Assim, como o efeito da massa de óleo impregnada com massa de ME tiveram efeitos negativos. Isso significa que para aumentar o percentual de óleo removido deve-se aumentar a massa de ME e reduzir a massa de óleo impregnada. O tempo de tratamento não é estatisticamente significativo, não influenciando portanto na resposta.

Os resultados da análise de variância (ANOVA) foram apresentados na Tabela 14, na qual foram destacadas em negrito as variáveis estatisticamente significantes.

Tabela 14: ANOVA do planejamento fatorial

<b>Fator</b>	<b>SS*</b>	<b>dF*</b>	<b>MS*</b>	<b>F*</b>	<b>p*</b>
Curvatura	<b>281,8</b>	<b>1</b>	<b>281,9</b>	<b>349,4</b>	<b>0,002850</b>
(M)Microemulsão (g)	<b>986,4</b>	<b>1</b>	<b>986,4</b>	<b>1222,9</b>	<b>0,000817</b>
(t)Tempo (min)	12,8	1	12,8	15,8	0,057707
(P) Petróleo (g)	<b>1142,9</b>	<b>1</b>	<b>1142,9</b>	<b>1417,0</b>	<b>0,000705</b>
Interação M com t	<b>42,1</b>	<b>1</b>	<b>42,1</b>	<b>52,2</b>	<b>0,018640</b>
Interação M com P	<b>603,4</b>	<b>1</b>	<b>603,4</b>	<b>748,1</b>	<b>0,001334</b>
Interação t com P	1,8	1	1,8	2,2	0,277371
Falta de ajuste	<b>48,9</b>	<b>2</b>	<b>48,9</b>	<b>60,7</b>	<b>0,016081</b>
Erro puro	1,6	2	0,8		
Total	3121,8	10			

\*SS=somatório dos quadrados; \*dF= grau de liberdade; MS\*= médias quadráticas; p\*= probabilidade (p-valores) e F\*= razão entre a média dos quadrados e a média dos quadrados do resíduo

As variáveis são consideradas estatisticamente significantes quando o p-valor é menor que 0,05 (NOURAFKAN et al., 2017). No entanto, quando a interação entre duas variáveis é estatisticamente significativa, a significância estatística de cada variável não pode ser analisada separadamente. Assim sendo, os fatores considerados estatisticamente significantes foram: interação entre a microemulsão com tempo e a interação da microemulsão com o petróleo utilizado. O SS (Somatório dos Quadrados) da interação da microemulsão com o petróleo (M-P) foi aproximadamente 14 vezes maior que o SS da interação da microemulsão com o tempo, ressaltando assim que a mesma possui maior importância significativa.

A Figura 11 apresenta o diagrama de Pareto para o percentual de óleo removido.

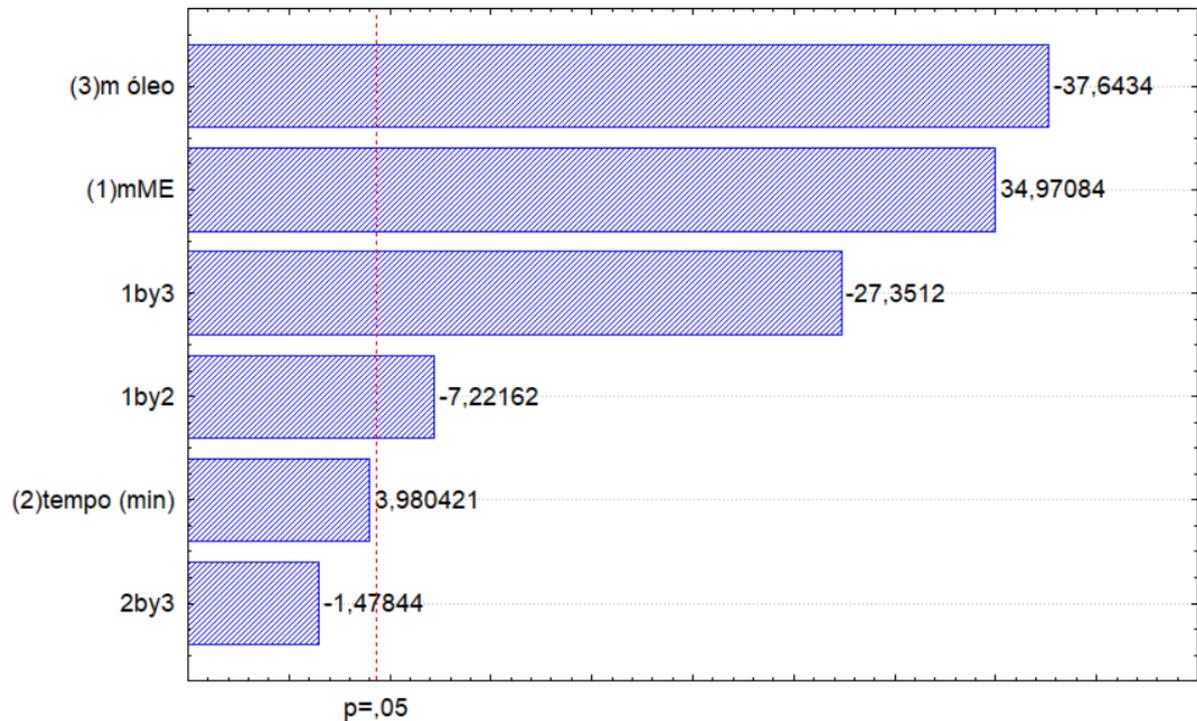


Figura 11: Diagrama de Pareto

Por meio da Figura 11 observou-se que, a massa da ME foi o fator que mais influenciou no percentual de óleo removido, seguido da massa de óleo impregnada. Tal fato é justificado pelo aumento da concentração do tensoativo na ME, o qual contribui para a redução da tensão interfacial e facilita a solubilização dos hidrocarbonetos.

O F-calculado encontrado para o modelo foi de 312,2, enquanto o valor de F-tabelado foi igual a 0,23. Como o F-calculado foi maior que F-tabelado, o modelo proposto é estatisticamente significativo e o modelo descreve satisfatoriamente os valores experimentais e a variável resposta (RODRIGUES & IEMMA, 2014). O modelo sofre ainda de falta de ajuste visto que seu p-valor foi menor que 0,05.

A Figura 12 apresenta o gráfico comparativo entre os resultados preditos pelo modelo matemático e os resultados experimentais obtidos.

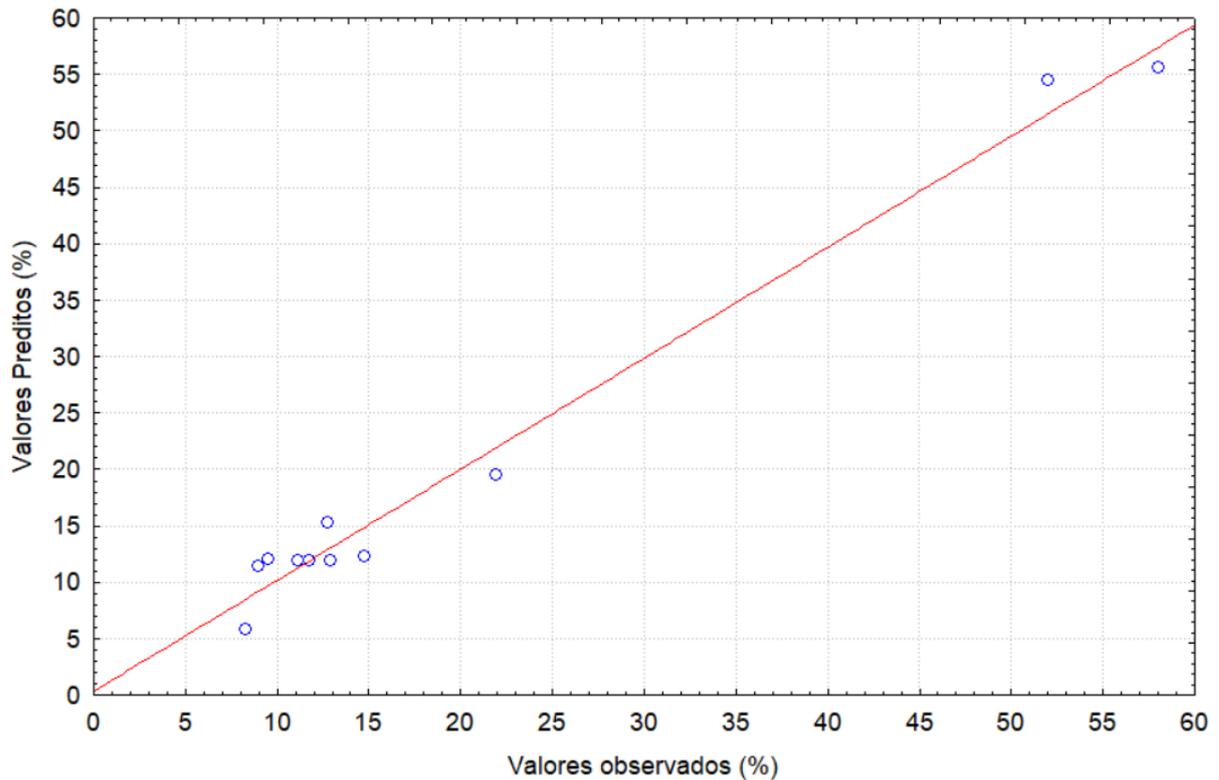


Figura 12: Comparativo entre valores experimentais e valores preditos

Observando-se a Figura 12, constatou-se que houve concordância entre a maioria dos pontos experimentais e as respostas esperadas pelo modelo. Sabendo-se da significância estatística do modelo foi possível plotar as superfícies de respostas, as quais estão apresentadas nas Figuras 13, 14 e 15. Essas figuras representam a influência das variáveis independentes no percentual de óleo removido. Conforme verificado na Figura 13, à medida que aumenta a quantidade de microemulsão utilizada, a eficiência de remoção de óleo também aumenta. Esse fenômeno ocorre devido ao aumento da quantidade de hexano e de C/T no sistema microemulsionado. O hexano apresenta polaridade semelhante a do petróleo, o que facilita a interação molecular. O C/T aplicados em proporções ideais são fundamentais para a solubilização dos hidrocarbonetos. A influência do aumento da massa de microemulsão na remoção de petróleo também já foi comprovado na literatura (HERNANDEZ, EHLERT & TRABELSI, 2019).

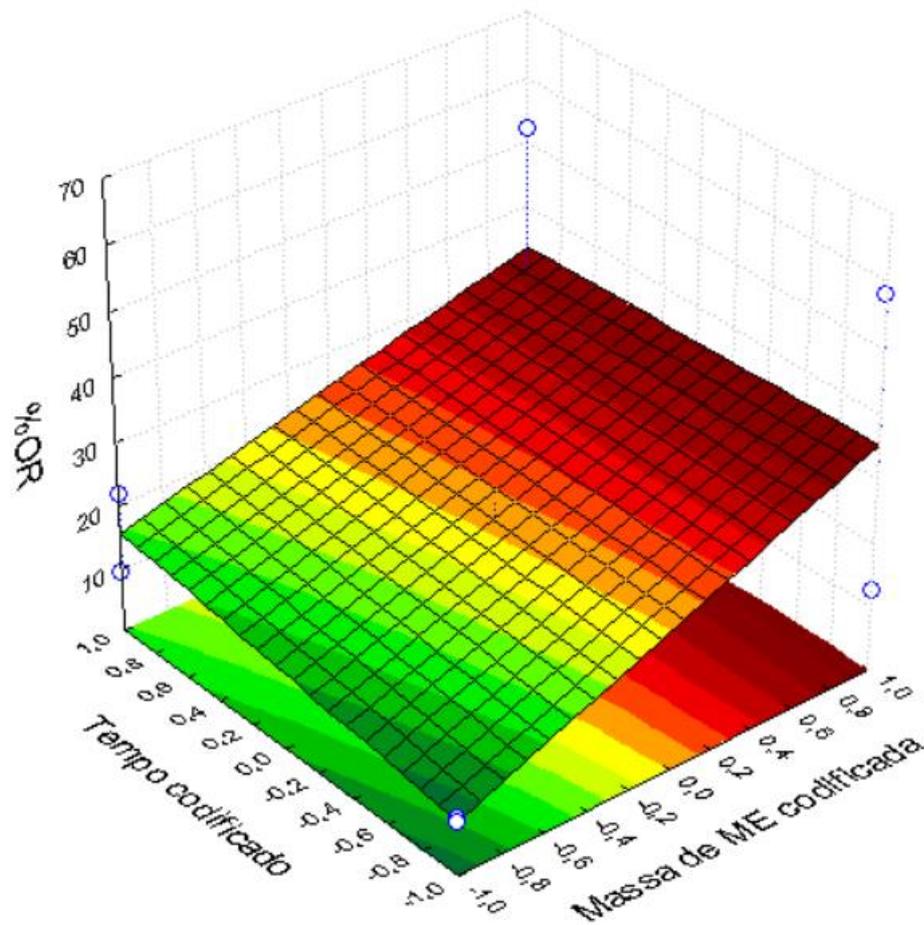


Figura 13: Superfície de resposta do %OR versus ME e tempo de tratamento

Através da Figura 13, ratificou-se também que para incrementos na massa de microemulsão serão obtidos aumentos na eficiência de remoção de petróleo. Observou-se ainda que o tempo de tratamento não colaborou de forma intensiva na remoção de óleo da areia. Esse fato, também foi validado por meio da análise da Tabela 15, na qual constatou-se que o tempo não foi uma variável estatisticamente significativa.

A Figura 14 apresenta a superfície de resposta da %OR para as massas de petróleo e de microemulsão.

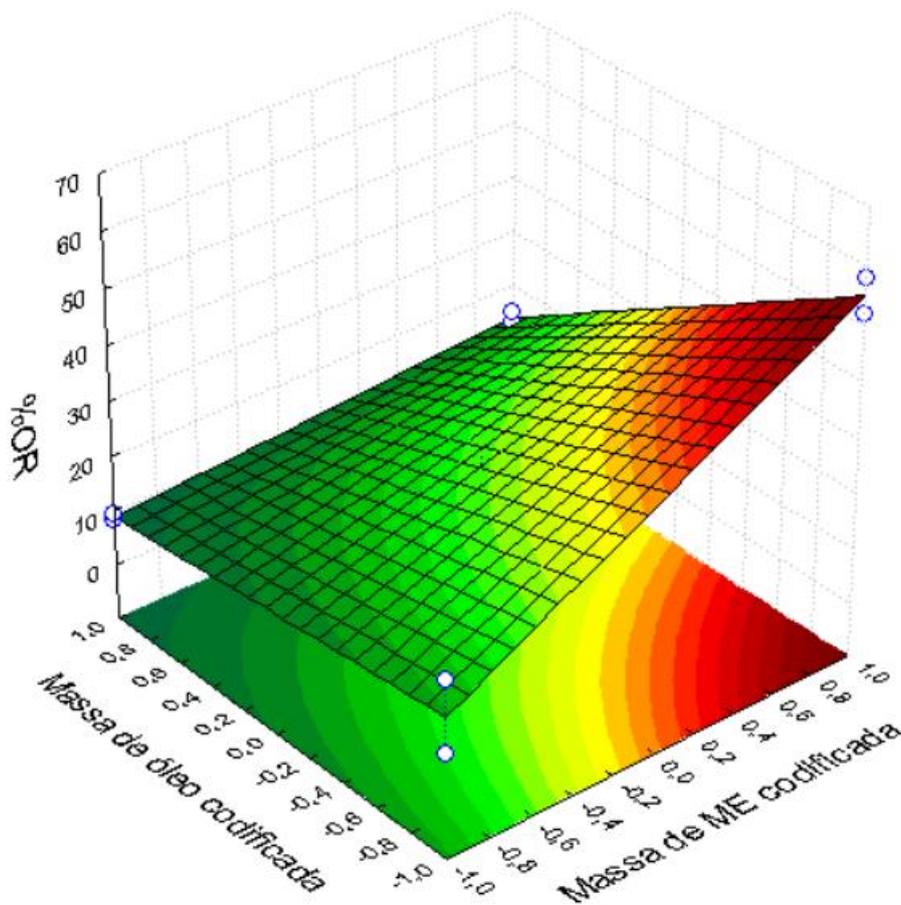


Figura 14: Superfície de resposta de %OR versus massa de petróleo e de ME

Por meio da Figura 14, constatou-se que incrementos na quantidade de microemulsão contribuem no aumento do percentual de óleo removido. A massa de petróleo influencia negativamente na variável resposta, conforme observado também pela Equação 6. Desse modo, para aumentar o percentual de óleo removido a condição ideal seria aplicar a massa de petróleo em sua condição mínima (0,5 g) e a massa de microemulsão na sua condição máxima (15 g).

A Figura 15 ilustra a superfície de resposta do %OR em relação a massa de petróleo e o tempo de tratamento.

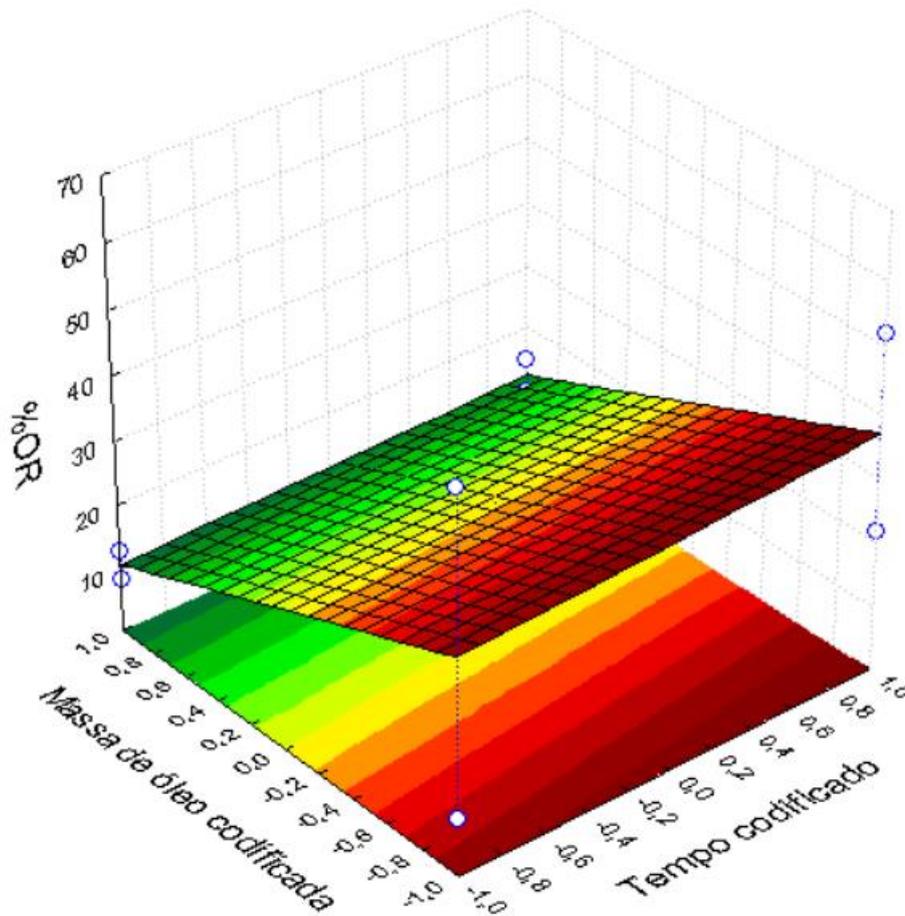


Figura 15: Superfície de resposta do %OR versus tempo de tratamento e massa de petróleo

Através da Figura 15, observou-se que incrementos no tempo de tratamento não contribuíram no percentual de óleo removido. Tal fato, também já foi ratificado pela análise da Tabela 14, na qual o tempo não foi uma variável estatisticamente significativa. Por outro lado, a redução na massa de petróleo influenciou positivamente no percentual de óleo removido. Assim, a condição para otimização desse processo seria massa de petróleo na condição mínima (0,5 g) e tempo de tratamento na condição mínima (10 min).

As condições experimentais do presente estudo que apresentaram os melhores percentuais de remoção de óleo foram similares aos parâmetros existentes na literatura, tendo 15 g de microemulsão e 0,5 g de petróleo, diferindo apenas da literatura pelo tempo de tratamento. De posse da condição ideal (15 g ME; 10 min e 0,5 g óleo), foi realizada a reutilização da microemulsão visando reduzir custos

associados na aplicação desse método. Para tanto, foi realizada a reaplicação da microemulsão em uma amostra contaminada por petróleo. A massa de areia foi mantida constante em 5 g em ambas amostras. A Tabela 15 apresenta os resultados de percentuais de óleo removido para a reutilização da microemulsão.

Tabela 15: Percentuais de óleo removido na reaplicação

<b>Etapa</b>	<b>% Óleo Removido</b>
1	58,07
2	53,63

Analisando a Tabela 15, observou-se uma redução de 4,44% no percentual de óleo removido entre a primeira e a segunda aplicação da microemulsão. Dantas et al. (2019) reaplicaram por dois ciclos um sistema microemulsionado na remediação de cascalhos de petróleo. Os percentuais de óleo removido nas aplicações foram: 86,27 % (primeira aplicação); 80,33 % (segunda aplicação) e 28,52% (terceira aplicação). A diferença entre a primeira e a segunda aplicação foi de 5,94%. Assim, a diferença encontrada neste trabalho foi coerente ao disponível com a literatura.

O sistema microemulsionado proposto neste trabalho foi capaz de remover petróleo de areia contaminada. A maioria dos componentes utilizados na microemulsão deste estudo são biodegradáveis, sendo o n-hexano a exceção. No entanto, durante o tratamento, foram produzidos resíduos do tratamento (mistura da microemulsão com o petróleo), os quais apresentam determinada toxicidade. A destinação final desses resíduos produzidos pode ser encaminhada às refinarias para separar o óleo e evitar o descarte inadequado.

O estudo indicou que o tensoativo e o cotensoativo utilizados foram de suma importância para esse resultado. A utilização de n-hexano no sistema microemulsionado também colaborou no tratamento da areia devido a semelhança de polaridade com o petróleo. A água foi a única substância que não influenciou de forma positiva na remediação da areia. Tal fato também é explicado pela polaridade da água e do petróleo.

## 6. CONCLUSÃO

O estudo da remediação de areia de praia contaminada por petróleo utilizando microemulsões permitiu as seguintes conclusões:

- Observamos neste estudo que o sistema composto por sabão de coco, n-butanol, água destilada e n-hexano, com razão C/T=10, formam microemulsões;
- As diferentes composições microemulsionadas utilizadas foram capazes de remover petróleo da areia contaminada;
- Verificamos a existência de uma composição ótima do sistema microemulsionado estudado: 75,02% para C/T, 16,73% para o n-hexano e 8,25% de água;
- Constatamos que o aumento da massa do hexano e do C/T influenciam positivamente a resposta, favorecendo a remoção do óleo;
- Incrementos na massa da microemulsão favorecem a remoção de óleo. Ao aumentar a massa da microemulsão, aumenta-se também a quantidade de hexano e do C/T, os quais são componentes que favorecem a solubilização dos hidrocarbonetos.
- Observamos que o sistema microemulsionado proposto apresenta potencial para a reaplicação na remoção dos hidrocarbonetos presentes na areia contaminada.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Analisar sistemas microemulsionados formuladas por substancias totalmente biodegradáveis;
- Estudar a eficiência da microemulsão com variação de temperatura e de agitação;
- Estudar a reaplicação da microemulsão até completa saturação da mesma;
- Aplicar sistemas microemulsionados em casos reais de contaminação de areia.

## PUBLICAÇÕES

### Congressos

- Métodos para tratamento de cascalhos da perfuração de poços de petróleo: uma revisão – CONEPETRO - 2018
- Tratamento de cascalhos de petróleo utilizando sistemas microemulsionados- 10<sup>o</sup> PD Petro – 2019
- Tratamento de areia de praia contaminada com petróleo utilizando sistema microemulsionado – COBEQ – 2021

### Revistas

- Remediation of oil-contaminated sediments using microemulsions: a review – Soil & Sediment Contamination – 2021
- Microemulsões e suas aplicações na indústria do petróleo: uma revisão – em preparo para submissão

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL ZUBAIDI, I. & AL TAMIMI, A. Soil remediation from waste lubricating oil. **Environmental technology & innovation**, v. 9, p. 151-159, 2017.

ALI, N., BILAL, M., KHAN, A., ALI, F. & IQBAL, H.M.N. Effective exploitation of anionic, nonionic, and nanoparticle-stabilized surfactant foams for petroleum hydrocarbon contaminated soil remediation. **Science of The Total Environment**, p. 135391, 2019.

ANDERSON M.J., WHITCOMB, P.J. & BEZENER, M. *Formulation Simplified*. Routledge Taylor & Francis Group, 2018.

ANP. **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural- Circulação externa**. Dezembro, número 112, 2019.

ARELLI, A., NUZZO, A., SABIA, C., BANAT, I. M., ZANAROLI, G., & FAVA, F. Optimization of washing conditions with biogenic mobilizing agents for marine fuel-contaminated beach sands. **New biotechnology**, 43, 13-22, 2018.

BASHEER, H. S.; NOORDIN, M. I; GHAREEB, M.M. Characterization of microemulsions prepared using isopropyl palmitate with various surfactants and cosurfactants. **Tropical Journal of Pharmaceutical Research**, v. 12, n. 3, p. 305-310, 2013

BEFKADU, A. A., AND QUANYUAN, C. H. E. N. Surfactant-enhanced soil washing for removal of petroleum hydrocarbons from contaminated soils: a review. *Pedosphere*, v. 28, n. 3, p. 383-410.2018.

BEJARANO, A. C.; MICHEL, J. Oil spills and their impacts on sand beach invertebrate communities: A literature review. *Environmental Pollution*, v. 218, p. 709-722. 2016

BESHA, A. T., BEKELE, D. N., NAIDU, R. & CHADALAVADA, S. Recent advances in surfactant-enhanced In-Situ Chemical Oxidation for the remediation of non-aqueous phase liquid contaminated soils and aquifers. *Environmental Technology & Innovation*, v. 9, p. 303-322. 2018.

BEYER, J., TRANNUM, H.C., BAKKE, T., HODSON, P.V. & COLLIER, T.K. Environmental effects of the Deepwater Horizon oil spill: A review, **Marine Pollution Bulletin**, 2016.

BOCIU, I., SHIN, B., WELLS, W.B., KOSTKA, J.E., KONSTANTINIDIS, K.T. & HUETTEL, M. Decomposition of sediment-oil-agglomerates in a Gulf of Mexico sandy beach. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 1-13, 2019.

BRAINER, Maria. In: BRAINER, MARIA. Produção de coco: o Nordeste é destaque nacional. 61. Caderno Setorial Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste ETENE, DEZ 2018. E-book.

CALADO, V & MONTGOMERY, D. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. Editora E-papers, 2003.

CASTRO DANTAS, T. N.; SOARES, A. P.J.; WANDERLEY NETO, A.O.; DANTAS NETO, A. A.; BARROS NETO, E. L. Implementing New Microemulsion Systems in Wettability Inversion and Oil Recovery from Carbonate Reservoirs. *Energy & Fuels* (print), v.28, p.6749-6759, 2014.

CESCHIA, E., HARJANI, J.R., LIANG, C., GHOSHOUNI, Z., ANDREA, T., BROWN, R.S. & JESSOP, P.G. Switchable anionic surfactants for the remediation of oil-contaminated sand by soil washing. **RSC Advances**, v. 4, n. 9, p. 4638-4645, 2014.

CETESB. Intemperismo do óleo. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/emergencias-quimicas/tipos-de-acidentes/vazamentos-de-oleo/caracteristicas-do-oleo/intemperismo-do-oleo/>>. Acesso em: 20 mar. 2020.

DANTAS, T. N. C., DANTAS NETO, A.A., LEITE, R.H.L., ROSSI, C.G.T., MELO, J.F.C. Soil remediation: Use of a sprinkling system to wash diesel-polluted soils with microemulsion precursors. **World Congress on Advances in Civil, Environmental, and Materials Research (ACEM' 12)**, 2012.

DANTAS, T. N. C., MOURA, M.C.P.A, DANTAS NETO, A.A., PINHEIRO, F.S.H.T.,

BARROS NETO, E.L. The use of microemulsion and flushing solutions to remediate diesel-polluted soil. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 1, n. 1, p. 26–33, 2007.

DANTAS, T. N., NASCIMENTO, Y.I.F., DANTAS NETO, A.A., MOURA, M.C.P.A., MARANHÃO, T.A. Produced water treatment by microemulsions: one-step process for simultaneous removal of metals. **Desalination and Water Treatment**, v. 111, p. 329-337, 2018

DANTAS, T.N.C., SILVA, D. N. N., DANTAS NETO, A. A., CABRAL, T. J. O., ANJOS, A. S. D. Treatment of drill cuttings using microemulsion. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, 2019.

DHALIWAL, S. S., SINGH, J., TANEJA, P. K., & MANDAL, A. Remediation techniques for removal of heavy metals from the soil contaminated through different sources: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, p. 1-15.2019.

FANUN, M. (Organizador). **Microemulsions: properties and applications**. CRC press, 2009

FARROW, T. S., KETEBU, O., & ETERIGHO, E. J. THE effect of surfactant concentration on crude oil removal from contaminated soil. *Nigerian Research Journal of Engineering and Environmental Sciences*, v. 2, p. 487-493. 2017.

FENG, N., YU, J., ZHAO H. & CHENG, Y. Efficient phytoremediation of organic contaminants in soils using plant–endophyte partnerships. *Sci Total Environ*, p. 352-368. 2017.

FERREIRA, G. F. D., SOUZA, D.R.Q., LIMA, R., LOBATO, A.K.C.L. & SANTOS, L.C.L. Novel glycerin-based microemulsion formulation for enhanced oil recovery. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 167, p. 674-681, 2018.

FRANÇA, F. P., MUTECA, F. L. L. & OLIVEIRA, F. J. S. Bioremediation of fluvial sediment contaminated by angolan crude oil. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 8, n. 4, 2014.

GLATTER, O; SALENTINIG, S. Inverting Structures: From Micelles via Emulsions to Internally Self-assembled Water-and Oil-Continuous Nanocarriers. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, 2020.

GU, Y., CHEN, S., LI, J., LIU, Y., & WANG, L. Remediation of diesel oil contaminated sand by micro-emulsion. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 2019.

GUO-ZHONG, W., COULON, F., YUE-WEI, Y., HONG, L. & HONG, S. Combining solvent extraction and bioremediation for removing weathered petroleum from contaminated soil. **Pedosphere**, v. 23, n. 4, p. 455-463, 2013.

HELMY, Q., LAKSMONO, R. & KARDENA, E. Bioremediation of aged petroleum oil contaminated soil: from laboratory scale to full scale application. **Procedia Chemistry**, v. 14, p. 326-333, 2015.

HERNANDEZ, H. W., EHLERT, W., TRABELSI, S. Removal of crude oil residue from solid surfaces using microemulsions. **Fuel**, v. 237, p. 398-404, 2019.

HOAR, T.P., AND SCHULMANN, J.H. Transparent water-in-oil dispersions: the oleopathic hydro-micelle. *Nature*, London, p.102,103,152, 1943.

HU, G., LI, J. & ZENG, G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: a review. **Journal of hazardous materials**, v. 261, p. 470-490, 2013.

HUANG, X., JIANG, G. & DENG, Z. Oil Extraction from Oil-Contaminated Drill Cuttings Using a Recyclable Single-Phase O/W Microemulsion. **Tenside Surfactants Detergents**, v. 52, n. 6, p. 454-463, 2015.

IBAMA. Disponível em <<http://www.ibama.gov.br/manchasdeoleo-galeria>>. Acesso em: 19 mar. 2020.

ISAILOVIĆ, T. M. *et al.* Natural surfactants-based micro/nanoemulsion systems for NSAIDs—practical formulation approach, physicochemical and biopharmaceutical characteristics/performances. In: **Microsized and Nanosized Carriers for Nonsteroidal Anti-Inflammatory Drugs**. Academic Press, p. 179-217, 2017.

ISLAM M. N., JUNG, S. K., JUNG, H. Y., & PARK, J. H. The feasibility of recovering oil from contaminated soil at petroleum oil spill site using a subcritical water extraction technology. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 111, p. 52-59. 2017

JAMES-SMITH, M. A. **Molecular interactions in surfactant solutions: From micelles to microemulsions**. 2006.

KANG, C.-U., KIM, D.-H., KHAN, M.A., KUMAR, R., JI, S-E., CHOI, K-W., PAENG, K-J., PARK, S. & JEON, B-H. Pyrolytic remediation of crude oil-contaminated soil. **Science of The Total Environment**, p. 136498, 2020.

KARTHICK, A., ROY, B. & CHATTOPADHYAY, P. A review on the application of chemical surfactant and surfactant foam for remediation of petroleum oil contaminated soil. **Journal of environmental management**, v. 243, p. 187-205, 2019.

KOHLI, R. & MITTAL, K. L. (Ed.) **Developments in Surface Contamination and Cleaning: Types of Contamination and Contamination Resources**. Elsevier, 2013.

KRONBERG, B., HOLMBERG, K. & LINDMAN, B. **Surface chemistry of surfactants and polymers**. John Wiley & Sons, 2014.

KUMAR, P. & MITTAL, K. L. (Ed.). **Handbook of microemulsion science and technology**. CRC press, 1999.

KUPPUSAMY, S., MADDELA, N. R., MEGHARAJ, M., & VENKATESWARLU, K. **Total Petroleum Hydrocarbons: Environmental Fate, Toxicity, and Remediation**. Springer. 2020.

LI, D.C., XU, W.F., MU, Y., YU, H-Q., JIANG, H. & CRITTENDEN, J.C. Remediation of petroleum-contaminated soil and simultaneous recovery of oil by fast pyrolysis. **Environmental science & technology**, v. 52, n. 9, p. 5330-5338, 2018.

LI, P., CAI, Q., LIN, W., CHEN, B., & ZHANG, B. Offshore oil spill response practices and emerging challenges. **Marine Pollution Bulletin**, v. 110, n. 1, p. 6-27, 2016.

LI, Y., LAI, L, MEI, P., ZHANG, W-X., LI, Y.H., CHENG, L., WANG, Y.Q., LIU, Y. Surface properties and solubility enhancement of Gemini/conventional surfactant mixtures based on sulfonate Gemini surfactant. **Journal of Molecular Liquids**, v. 276, p. 488-496, 2019.

LIM, M. W., LAU, E. V., & POH, P. E. A comprehensive guide of remediation technologies for oil contaminated soil—present works and future directions. *Marine pollution bulletin*, v. 109, n. 1, p. 14-45. 2016.

LOTUFO, G.R., FARRAR, J.D., BIEDENBACH, J.M., LAIRD, J.G., KRASNEC, M.O., LAY, C., MORRIS, J.M. & GIELAZYN, M.L. Effects of sediment amended with Deepwater Horizon incident slick oil on the infaunal amphipod *Leptocheirus plumulosus*. **Marine pollution bulletin**, v. 109, n. 1, p. 253-258, 2016.

LOWRY, E., SEDGHI, M. & GOUAL, L. Molecular simulations of NAPL removal from mineral surfaces using microemulsions and surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 506, p. 485-494, 2016.

MAGRIS, R. A. & GIARRIZZO, T. Mysterious oil spill in the Atlantic Ocean threatens marine biodiversity and local people in Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 153, p. 110961, 2020.

MAHINROOSTA, R. & SENEVIRATHNA, L. A review of the emerging treatment technologies for PFAS contaminated soils. **Journal of Environmental Management**, v. 255, p. 109896, 2020.

MALIK, M. A., WANI, M. Y. & HASHIM, M. A. Microemulsion method: A novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials: 1st Nano Update. **Arabian journal**

**of Chemistry**, v. 5, n. 4, p. 397-417, 2012.

MAO, X, JIANG, R., XIAO, W., & YU, J. Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: a review. **Journal of hazardous materials**, v. 285, p. 419-435, 2015.

MARINHA DO BRASIL. Disponível em: <https://www.marinha.mil.br/combate-ao-oleo/sobre>. Acesso em: 20 de março de 2020.

MICLE, V., SUR, I. M., CRISTE, A., SENILA, M., LEVELI, E., MARINESCU, M., CRISTOREAN, C., & ROGOZAN, G. C. Lab-scale experimental investigation concerning ex-situ bioremediation of petroleum hydrocarbons-contaminated soils. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, v. 27, n. 8, p. 692-705. 2018.

MUNIR, R., SYED, H. K., ASGHAR, S., KHAN, I. U., RASUL, A., IRFAN, M., & SADIQUE, A. Microemulsion: promising and novel system for drug delivery. **J Toxicol Pharmaceut Sci**, v. 1, n. 2, p. 128-134, 2017.

NAJJAR, R. (ed.). *Microemulsions: An Introduction to Properties and Applications*. Rijeka: InTech, 2012.

NAOWASARN, S., & LEUNGPRASERT, S. Bioremediation of oil-contaminated soil using chicken manure. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, v. 25, n. 7, p. 739-756. 2016.

NIKOLOPOULOU, M., PASADAKIS, N., NORF, H., & KALOGERAKIS, N. Enhanced ex situ bioremediation of crude oil contaminated beach sand by supplementation with nutrients and rhamnolipids. **Marine pollution bulletin**, v. 77, n. 1-2, p. 37-44, 2013.

NOURAFKAN, E., GAO, H., HU, Z., & WEN, D. Formulation optimization of reverse microemulsions using design of experiments for nanoparticles synthesis. **Chemical Engineering Research and Design**, 125: 367-384, 2017.

OLIVEIRA, J. L. B., NÓBREGA, G.A.S., SANTOS, F.K.G., GOMES, D.A.A. Influência da razão c/te salinidade da fase aquosa em sistemas microemulsionados com OCS-butanol-água-querosene. **HOLOS**, v. 4, p. 235-248, 2017.

OLIVEIRA, P. OLIVEIRA, T. M., SPINELLI, L. S., & MANSUR, C. R. Development and evaluation of solbrax-water nanoemulsions for removal of oil from sand. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, 2014.

OSSAI, I. C., AHMED, A., HASSAN, A., & HAMID, F. S. Remediation of soil and water contaminated with petroleum hydrocarbon: A review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 17, p. 100526, 2020.

REBELLO, S., ASOK, A. K., MUNDAYOOR, S. AND JISHA, M. S. Surfactants: chemistry, toxicity and remediation. In: *Pollutant Diseases, Remediation and Recycling*. Springer, Cham, p. 277-320. 2013.

RODRIGUES, M. I. & IEMMA, A. F. *Experimental design and process optimization*. CRC Press, 2014.

SABALE, V. & VORA, S. Formulation and evaluation of microemulsion-based hydrogel for topical delivery. **International journal of pharmaceutical investigation**, v. 2, n. 3, p. 140, 2012

SILVA, D. C., LUCAS, C.R.S., JUVINIANO, H.B.M., MOURA, M.C.P.A., DANTAS NETO, A.A., DANTAS, T.N.C. Novel produced water treatment using microemulsion systems to remove oil contents. *Journal of Water Process Engineering*, v. 33, n. October 2019, p. 101006. 2020.

SILVA, D.C., LUCAS, C. R.S, JUVINIANO, H. B.M., MOURA, M. C. P.A., DANTAS, T. N.C., & NETO, A. A. D. Analysis of the use of microemulsion systems to treat petroleum sludge from a water flotation unit. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102934, 2019.

SIYAL, A. A., SHAMSUDDIN, M. R., LOW, A., & RABAT, N. E. A review on recent developments in the adsorption of surfactants from wastewater. *Journal of environmental management*, 254, 109797. 2020.

SOARES, M. et al. Oil spill in South Atlantic (Brazil): Environmental and governmental disaster. **Marine Policy**, v. 115, p. 103879, 2020.

SONG, B., ZENG, G., GONG, J., LIANG, J., XU, P., LIU, Z., ZHANG, Y., ZHANG, C., CHENG, M., LIU, Y., YE, S., YI, H. & REN, X. Evaluation methods for assessing effectiveness of in situ remediation of soil and sediment contaminated with organic pollutants and heavy metals. **Environment international**, v. 105, p. 43-55, 2017.

TADROS, T. F. **Applied surfactants: principles and applications**. John Wiley & Sons, 2006.

TESTOLIN, R. C., LIMA, A. O., STRUTZ, J. M., CORRÊA, R., POYER-RADETSKI, G., CESCINETTO, L., FELDE, A. & RADETSKI, C. M. Remediation efficiency of different methods for rapid-response of microbiological and/or organic matter contaminated beach sand: A laboratory study. **Marine Pollution Bulletin**, v. 141, p. 84-90, 2019.

TOLMACHEVA, N. G., ZHANG, M., PIROGOV, A. V., POPIK, M. V., & SHPIGUN, O. A. Application of microemulsions to the recovery, preconcentration and determination of ten surfactants from various soils. *Journal of analytical chemistry*, v. 72, n. 6, p. 602-607. 2017.

TURNER, N. R., & RENEGAR, D. A. Petroleum hydrocarbon toxicity to corals: A review. *Marine Pollution Bulletin*, v. 119, n. 2, p. 1-16. 2017.

VARGAS-RUIZ, Salomé et al. Extraction of model contaminants from solid surfaces by environmentally compatible microemulsions. **Journal of colloid and interface science**, v. 471, p. 118-126, 2016.

WANG, M., ZHANG, B., LI, G., WU, T., & SUN, D. Efficient remediation of crude oil-contaminated soil using a solvent/surfactant system. **RSC advances**, v. 9, n. 5, p. 2402-2411, 2019b.

WARD, C. H (Ed.). **NAPL removal surfactants, foams, and microemulsions**. CRC Press, 2016.

WINSOR, P.A. Hydrotrophy Solubilisation and Related Emulsification Processes. *Transactions of the Faraday Society*, 44, 376. 1948

WU, H., SUN, L., WANG, H., & WANG, X. Persulfate Oxidation for the Remediation of Petroleum Hydrocarbon-Contaminated Soils. ***Polish Journal of Environmental Studies***, v. 25, n. 2, 2016.

WU, M. WU, J., ZHANG, X., & YE, X. Effect of bioaugmentation and biostimulation on hydrocarbon degradation and microbial community composition in petroleum-contaminated loessal soil. ***Chemosphere***, v. 237, p. 124456, 2019.

WU,G.-Z., COULON,F., YANG,Y-W., LI,H. & SUI,H. Combining solvent extraction and bioremediation for removing weathered petroleum from contaminated soil. ***Pedosphere***, v. 23, n. 4, p. 455-463, 2013.

YANG, Z., H. SHEU, Y. T., DONG, C. D., CHEN, C. W., & KAO, C. M. Application of a three-stage remediation process to cleanup petroleum-hydrocarbon contaminated sediments. ***Desalination and Water Treatment***, v. 56, n. 2, p. 435-442, 2014.

YE, Y., LI, J., ZHANG, Q., FENG, J., ZHU, J., & YIN, D. Nanoemulsion for oil-contaminated oil-based drill cuttings removal in lab. ***International Journal of Hydrogen Energy***, v. 42, n. 29, p. 18734-18740, 2017.

YU, L., HAN, M., & HE, F. A review of treating oily wastewater. *Arabian journal of chemistry*, v. 10, p. S1913-S1922. 2017.

YU, Y., LIU, L., YANG, C., KANG, W., YAN, Z., ZHU, Y., WANG, J. & ZHANG, H. Removal kinetics of petroleum hydrocarbons from low-permeable soil by sand mixing and thermal enhancement of soil vapor extraction. ***Chemosphere***, v. 236, p. 124319, 2019.

ZHANG, B., MATCHINSKI, E. J., CHEN, B., YE, X., JING, L., & LEE, K. Marine Oil Spills-Oil Pollution, Sources and Effects. ***World Seas: An Environmental Evaluation***, Academic Press, p. 391-406, 2019.