

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
CAMPUS LONDRINA  
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

JOYCE APARECIDA PIFANO

**QUEBRA DA EMULSÃO ÓLEO-ÁGUA DE FLUIDO DE CORTE DEGRADADO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA  
2017

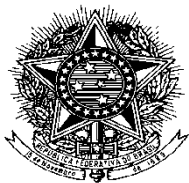
JOYCE APARECIDA PIFANO

## **QUEBRA DA EMULSÃO ÓLEO-ÁGUA DE FLUIDO DE CORTE DEGRADADO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná ,Câmpus Londrina.

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Kátia Valéria Marques Cardoso Prates  
Co-orientador: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Janaina Fracaro de Souza Gonçalves

LONDRINA  
2017



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Campus Londrina  
Coordenação de Engenharia Ambiental



## TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Monografia

QUEBRA DA EMULSÃO ÓLEO-ÁGUA DE FLUIDO DE CORTE DEGRADADO

por

Joyce Aparecida Pifano

Monografia apresentada no dia 27 de novembro de 2017 ao Curso Superior de Engenharia Ambiental da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho \_\_\_\_\_ (aprovado, aprovado com restrições ou reprovado).

---

Prof. Dr. Edson Fontes de Oliveira  
(UTFPR)

---

Profa. Dra Amelia Elena Terrile  
(UTFPR)

---

Profa. Dra Katia Vália Marques Cardoso Prates  
(UTFPR)  
Orientadora

---

Profa. Dra. Edilaine Regina Pereira  
Responsável pelo TCC do Curso de Eng. Ambiental

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, é importante ressaltar que nenhuma palavra do mundo pode expressar a importância de cada pessoa citada nesta página.

Agradeço a Deus por toda vez que eu acho que tudo está perdido, Ele sempre mostra que esteve no controle de tudo. Agradeço por Seu amor, mesmo eu sendo uma filha rebelde e difícil.

Agradeço a minha orientadora, Prof<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Kátia Prates por além de dividir os seus conhecimentos comigo me apoiar emocional e psicologicamente.

Agradeço a todos os professores que possibilitaram a realização deste trabalho:

Ao Prof. Janksyn, por toda ajuda com o desenvolvimento e execução da metodologia e por tirar minhas dúvidas, inclusive em sextas à noite e domingo no horário de almoço;

A Prof<sup>a</sup> Elizabeth, por me ajudar com toda a parte de estatística realizada nesse trabalho;

Ao Prof. Fazolo, por me apontar erros importantes, me auxiliar a entendê-los e tentar corrigir;

A Prof<sup>a</sup> Isabel pela ajuda, pelo carinho e pelos sais emprestados;

E a minha co-orientadora Prof<sup>a</sup> Janaina Fracaro.

Agradeço também aos meus colegas de laboratório: Eduardo, Jaqueline, Edgar e Victória, e, principalmente ao Paulo, por me auxiliar com a execução deste trabalho.

Agradeço a minha mãe, Georgete, e a minha avó, Dona Elza, por tudo que fizeram e fazem por mim. A vocês eu devo grande parte do que eu sou como pessoa, e hoje como profissional, devo tudo a vocês. Especialmente a minha mãe, se não fosse o seu incentivo, e o tanto que você acredita em mim, talvez eu não tivesse chego até aqui.

Agradeço ao Israel Ribeiro, por todo o apoio, incentivo e pelo amor. Agradeço a nosso menininho, fruto desse amor, por quem eu tive forças de finalizar este trabalho neste momento.

Não poderia deixar de agradecer a Sara, Ana, Rafaela, Andressa, Barbara, Camila, Beatriz, Victor e Vitor pela amizade e por todos os bons momentos nessa jornada em Londrina. Valeu time!

## RESUMO

PIFANO, Joyce Aparecida. **Quebra da emulsão óleo-água de fluido de corte degradado**. 52f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2017.

O setor metal mecânico é uma atividade muito importante para a economia nacional. No entanto as atividades de usinagem de peças dependem do uso de fluidos de corte que, após o seu uso, tornam-se passivos ambientais perigosos. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo a quebra da emulsão dos fluidos de corte degradados, do tipo emulsionáveis, e a análise da fase aquosa obtida. Para realizar a quebra da emulsão, foi avaliada a influência do pH, da concentração de Cloreto de Cálcio e Cloreto de Magnésio, utilizando o planejamento estatístico Delineamento do Composto Central Rotacional (DCCR) em 45 ensaios. Os resultados foram analisados estatisticamente com nível de significância de 5% e, por meio das superfícies de resposta obtidas, pode-se localizar o ponto de ótimo das variáveis estudadas. Foi verificado que os melhores resultados foram aqueles com adição 73,5g/L de Cloreto de Cálcio e pH 13. O uso do Cloreto de Magnésio não apresentou resultados satisfatórios. Devido a grande quantidade de Cloreto de Cálcio e Cloreto de Magnésio utilizados nos experimentos, a fase aquosa obtida nos três melhores resultados apresentaram alcalinidade e dureza elevadas, apesar de o pH ter sido reduzido. Analisando a toxicidade do efluente bruto e das fases aquosas, observou-se a inibição do crescimento das raízes de *Allium cepa* variando de 71,3% a 88,6%, devido também às altas concentrações de sais.

**Palavras-chave:** pH, cloreto de cálcio, cloreto de magnésio, fluido de corte emulsionável, toxicidade

## ABSTRACT

PIFANO, Joyce Aparecida. **Emulsion break oil-water degraded cut fluid**. 2017. 52f. Senior Thesis (Environmental Engineering) – Federal University of Technology University – Parana, Londrina, 2017.

The metalworking sector is a very important activity for the national economy. However the machining activities of parts depend on the use of cutting fluids, which after use become hazardous environmental liabilities. In this context, the present work had the objective of breaking the emulsion of the degraded cutting fluids, of the emulsionable type, and the analysis of the aqueous phase obtained. The influence of the pH, the concentration of Calcium Chloride and Magnesium Chloride was evaluated in order to perform the emulsion breakdown, using the statistical design of the Rotational Central Compound (DCCR) in 45 tests. The results were statistically analyzed with significance level of 5% and, through the obtained response surfaces, the optimum point of the studied variables could be located. It was shown that the best results were those with 73.5 g / L addition of Calcium Chloride and pH 13. The use of Magnesium Chloride did not present satisfactory results. Due to the great use of Calcium Chloride and Magnesium Chloride in the samples, the aqueous phase obtained the three best results presented high alkalinity and hardness, although the pH has reduced. Analyzing the toxicity of crude effluent and aqueous phases, inhibition of root growth of *Allium cepa* ranging from 71.3% to 88.6% is observed, also due to the high salt concentrations.

**Keywords:** pH, calcium chloride, magnesium chloride, emulsifiable cutting fluid, toxicity

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Etapas e atividades desenvolvidas na pesquisa .....	23
Figura 2 - Gráfico das médias de absorbância adquiridas no UV-visível. ....	31
Figura 3 - Gráfico de resíduos gerados a partir dos dados da Tabela 2, utilizando a Equação 3 .....	33
Figura 4 - Gráfico de resíduos do tipo Envelope, gerados a partir da Tabela 2 e da Equação 3 .....	34
Figura 5-Gráfico de resíduos a partir dos dados da Tabela 2, utilizando a Equação 5...	37
Figura 6 - Gráfico de envelope realizado a partir da Equação 5 .....	38
Figura 7 - Superfície de resposta em função do pH e Mg para a O280. ....	39
Figura 8 - Superfície de resposta em função do pH e Ca para a O280.....	40
Figura 9 - Superfície de resposta em função do Ca e Mg para a O280. ....	41
Figura 10 - Raízes após 7 dias de exposição as diferentes condições de avaliação da fitotoxicidade.....	44

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Níveis codificados de pH, concentração de Cálcio e Magnésio.....	24
Tabela 1 - Valores codificados e seus respectivos valores encontrados .....	25
Tabela 2 - Resultados obtidos em espectrofotômetro uv-visível .....	30
Tabela 3 - Estimativas dos parâmetros do modelo completo (Equação 1) .....	32
Tabela 4 - Estimativas dos parâmetros do modelo reduzido.....	33
Tabela 5 - Teste de normalidade dos resíduos .....	34
Tabela 6 - Estimativas dos parâmetros do modelo completo (Equação1) .....	35
Tabela 7 - Estimativas dos parâmetros do novo modelo reduzido (Equação 4).....	36
Tabela 8 - Estimativas dos parâmetros do modelo reduzido (Equação 5) .....	36
Tabela 9 - Análise de variância .....	37
Tabela 10 - Teste de normalidade dos resíduos .....	38
Tabela 11- Resultados das análises físico-químicas realizadas no fluido de corte bruto e nos sobrenadantes.....	42
Tabela 12 - Comprimento das raízes (cm) e inibição do crescimento (%) após 7 dias...44	



## LISTA DE ABREVIATURAS

Ca <sup>2+</sup>	Íon Cálcio
Mg <sup>2+</sup>	Íon Magnésio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DCCR	Delineamento do Composto Central Rotacional
WMFs	Water-mix Metalworking Fluids
FDE	Função de Distribuição Empírica

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>10</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b> .....	<b>12</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	12
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	12
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>13</b>
3.1	FLUIDO DE CORTE .....	13
3.1.2	Tipos de Fluido de Corte .....	14
3.2	A DEGRADAÇÃO DOS FLUIDOS DE CORTE .....	16
3.3	ASPECTOS AMBIENTAIS RELACIONADOS AO FLUIDO DE CORTE .....	17
3.3.1	Legislação Ambiental .....	18
3.4	TRATAMENTO DO FLUIDO DE CORTE .....	20
3.4.1	Destabilização da Emulsão Óleo-Água .....	20
3.4.2	Qualidade da fase aquosa obtida .....	22
<b>4</b>	<b>MATERIALE MÉTODOS</b> .....	<b>24</b>
4.1	QUEBRA DA EMULSÃO ÓLEO-ÁGUA .....	24
4.2	ANÁLISE DOS RESULTADOS .....	26
4.3	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA FASE AQUOSA .....	28
4.4	ENSAIO DE TOXICIDADE COM <i>ALLIUM CEPA</i> (CEBOLA) .....	28
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>30</b>
5.1	QUEBRA DA EMULSÃO .....	30
5.2	ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICAS .....	42
5.3	ENSAIO DE TOXICIDADE COM <i>ALLIUM CEPA</i> (CEBOLA) .....	44
<b>7</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>47</b>
7.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	47
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>48</b>

## 1 INTRODUÇÃO

As indústrias de transformação contribuem para a economia brasileira. Sua influência sobre o PIB fechou 2016 em 11,5% (SIMECS, 2017). Dentre estas indústrias, um setor de destaque é o metal mecânico que, de acordo com a FIESC (2011), representam 25% do total da indústria de transformação nacional, correspondendo a um terço do total de segmentos industriais e 35,2% do PIB industrial.

Apesar do aspecto econômico positivo para a economia brasileira, existe o aspecto negativo ligado a grande geração de resíduos sólidos e efluentes, causando impactos ambientais significativos. Em meio a esses resíduos, tem-se o fluido de corte que é utilizado nos processos de usinagem (RUNGE e DUARTE, 1990). Estes fluidos são fabricados a partir de óleos minerais ou vegetais e comercializados para serem utilizados na forma de fluidos integrais ou em emulsão com água e, nesse caso, a água pode representar 90% ou mais da emulsão (INLUB, 2014).

Devido à alta permanência do fluido de corte na máquina, os mesmos passam por alterações devido à degradação causada pelo uso e pela ação de microrganismos e perdem componentes essenciais que garantem a eficiência relacionada às suas funções, passando por manutenções periódicas para prolongar sua vida útil (PINTO *et al.*, 2011). Entretanto a qualidade dele chegará a um ponto no qual a manutenção não será mais efetiva, sendo que, neste estágio o fluido necessitará ser tratado para separar e eliminar os contaminantes e assim ser descartado.

Os Órgãos Regulamentadores Brasileiros consideram os óleos lubrificantes como resíduos perigosos devido ao risco de seu descarte em solo ou cursos de água, que geram graves danos ambientais, assim como sua incineração. Logo, seu descarte deve ocorrer de forma ambientalmente sustentável, buscando a recuperação de seus constituintes, e considerando o processo de rerrefino.

Para atender as normas brasileiras, o fluido de corte degradado deve ser destinado para empresas especializadas no tratamento e descarte, onde a emulsão é quebrada e o óleo é separado da água. A quebra da emulsão pode ocorrer por processos químicos, físicos ou biológicos. A parte oleosa é destinada ao rerrefino,

tornando-se novamente um fluido integral, apto a ser utilizado em outros processos. No entanto, água é descartada sem que seja feito um uso sustentável deste recurso natural (IGNÁCIO,1998).

No lugar de descartar a água utilizada no processo de usinagem a mesma pode ser reutilizada ou reciclada. Uma possibilidade de reuso e reciclagem da água utilizada no fluido de corte é utilizando-a na formulação de um novo fluido de corte.

Dessa forma, o presente trabalho buscou estudar um processo de baixo custo para a separação da emulsão óleo-água do fluido de corte.

## 2 OBJETIVO

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar um método de quebra da emulsão óleo-água de fluido de corte degradado em processos de usinagem.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Testar um processo simples e de baixo custo para a quebra da emulsão de óleo em água;
- Verificar a qualidade físico-química da água após a quebra da emulsão;
- Analisar a toxicidade da água obtida após quebra da emulsão.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 FLUIDO DE CORTE

Segundo Avallone *et al.* (2006) fluidos de corte são elementos aplicados na ferramenta e no material que está sendo usinado a fim de facilitar a operação de corte. O Dicionário Merriam-Webster (2004) define o fluido de corte como um fluido usado especialmente para refrigeração, lubrificação, prevenção de ferrugem ou descarga de microplaqueta em uma operação de corte de metal em máquina. Já Runge e Duarte (1990) definem fluido de corte como qualquer fluido utilizado para o corte ou usinagem de metais ou outros materiais.

Também chamados de Water-mix Metalworking Fluids (WMFs), os fluidos de corte são misturas complexas de óleos, detergentes, surfactantes, biocidas e agentes anticorrosivos, amplamente utilizados como refrigerantes, lubrificantes e removedores de restos de metal durante as operações de usinagem. Ajudam também a prevenir a corrosão superficial das peças usinadas e prolongam a vida de ferramentas de corte de máquinas (CHIPASA, 2011)

O Centro de Informação Metal Mecânica (CIMM, 2008) define que o processo de usinagem de materiais na indústria metal mecânica caracteriza-se pelo processo de fabricação que promove a retirada de material da peça por cisalhamento. Ou seja, é o processo de fabricação de uma peça metálica, moldada a partir da rotação da matéria bruta em uma máquina-ferramenta. As máquinas-ferramenta são dispositivos mecânicos, geralmente utilizadas na fabricação de componentes de metal de máquinas de corte seletivo e remoção de metal em indústrias (MECÂNICA INDUSTRIAL, 2011).

Durante o corte, se desenvolve uma grande quantidade de calor devido a energia necessária para a modificação da peça de metal e a energia devido ao atrito proveniente do corte. O calor gerado precisa ser reduzido e tal objetivo pode ser atingido com a diminuição do coeficiente de atrito. Isso tem sido executado a partir do desenvolvimento de novos materiais para as ferramentas ou peças com usinabilidade

melhorada, ou ainda com o uso de fluidos de corte com capacidade lubrificante (Dinniz, *et al.*, 2006). Assim, as duas principais funções dos fluidos de corte são sua alta capacidade de refrigeração e lubrificação nos processos de usinagem (PAWLAK *et al.* 2005)

Além dessas duas principais funções, o fluido de corte é utilizado para melhorar o acabamento da peça, reduzir o desgaste das máquinas-ferramentas, remover os pedaços de material extraídos da peça de metal (cavacos) da área de corte e proteger o sistema de corte contra a corrosão (RUNGE e DUARTE, 1990).

### 3.1.2 Tipos de Fluido de Corte

Os fluidos de corte foram citados por W.H. Northcott em 1868 e testado por F.W. Taylor em 1883 onde foram joradas grandes quantidades de água entre a peça, o cavaco e a ferramenta, obtendo um aumento de velocidade de corte de 30 a 40% (SILIMAN, 1992). Mas a utilização da água no processo de usinagem não foi eficiente, pois além dela oxidar o conjunto máquina-ferramenta e a peça, a água não tem poder de lubrificação, não sendo eficaz na redução do atrito entre o cavaco e a máquina-ferramenta e também provoca corrosão nos metais usinados e nas máquinas-ferramentas (IGNÁCIO, 1998; QUEIROZ, 2001).

Assim, segundo Ignácio (1998), ao serem constatadas estas desvantagens surgiu a necessidade de descobrir novos fluidos de corte e as pesquisas trouxeram as mais variadas combinações desse produto. Devido a essa necessidade, vários experimentos foram realizados e novos meios refrigerantes surgiram como óleos graxos, óleos minerais, combinação de óleos com aditivos e óleos emulsionáveis (LISBOA *et al.*, 2013).

Os fluidos de corte são comercializados na forma de óleos integrais, também chamados óleos de corte, e de emulsões aquosas, e estes podem ser de bases naturais, semi-sintéticas ou sintéticas (Rákić, 2002).

Fluidos de corte integrais são basicamente compostos por substâncias minerais, animal ou vegetal, e tem em sua formulação aditivos que são compostos por elementos

que fazem com que esses óleos suportem elevadas pressões sem vaporizar (DINIZ *et al.*, 2006).

Já os óleos emulsionáveis são compostos formados por meio da adição de uma substância concentrada à água. Em sua preparação, usualmente, a água representa 90% ou mais da emulsão (INLUB, 2014).

De acordo com Capek (2004) uma emulsão é a mistura de dois líquidos imiscíveis, ou parcialmente imiscíveis, onde uma das fases encontra-se dispersa na outra a partir do uso de agentes emulsificantes. Tais agentes são compostos anfifílicos que possuem afinidade tanto com água, como com óleo (MUNIZ, 2008).

Ferraresi (1977) apresenta em seu trabalho os tipos de fluido de corte e suas principais composições, dispostos no Quadro 1. Além destes produtos pode ser adicionado ao fluido de corte biocidas e fungicidas.

**Quadro 1 – Tipos de Fluido de Corte**

<b>Tipo de Fluido de Corte</b>	<b>Sub – divisão</b>	<b>Sub – tipos</b>	<b>Objetivo</b>
Sólidos	Grafite		Lubrificação
	Bissulfeto de molibdênio	-	
Líquidos	Óleos de corte puros	Óleos minerais puros	Refrigerar e Lubrificar, sendo mais eficiente em lubrificar
		Óleos graxos	
	Composto de óleo mineral e óleo graxo		
	Composto de óleo mineral e óleo graxo sulfurado		
Óleos emulsionáveis	Óleos minerais sulfurados	Óleos minerais Clorados-Sulfurados	
		Óleos minerais emulsionáveis	
		Óleos emulsionáveis supergraxos	
Fluidos químicos sintéticos ou	Mercúrio	Óleos emulsionáveis de extrema pressão	Refrigerar e lubrificar
		-	Refrigerar e lubrificar
Gasosos	Ar Dióxido de carbono Nitrogênio	-	Impedir a formação de aresta postiça
		-	Refrigeração e expulsão do cavaco
		-	

Fonte: FERRARESI (1977)



### 3.2 A DEGRADAÇÃO DOS FLUIDOS DE CORTE

A evolução tecnológica dos fluidos fez com que diversos produtos fossem empregados com fins específicos para melhorar o desempenho do fluido de corte em cada operação de usinagem (TEIXEIRA *et al.*, 2005). Apesar disso, segundo Gonçalves (2013), com o aumento da preocupação com a poluição ambiental e a necessidade de cumprir a legislação vigente, vê-se uma tendência de reformulação na composição dos fluidos de corte para tentar eliminar de suas fórmulas os produtos tóxicos e aumentar sua durabilidade.

Citados por Gonçalves (2013), alguns fatores que interferem na vida útil dos fluidos de corte são: método de manuseio; perdas no processo; influência da qualidade da água, da concentração da solução e da degradação microbiológica; variação do pH e contaminantes inerentes do processo e de origem externa. Segundo Filho (2006), as perdas dos fluidos de corte se dão nos componentes das máquinas, além de ocorrer evaporação do mesmo durante o processo.

Os métodos de manuseio devem ser discutidos com os fornecedores a fim de orientar o manuseio correto do mesmo, evitar o uso do fluido de corte em equipamentos inadequados, evitar direcionamento ineficiente do fluido de corte na peça usinada, concentração irregular, mistura invertida de água no óleo, agitação ineficiente, adição irregular de biocidas entre outros (IGNÁCIO, 1998).

Segundo Ferraresi (1977), os métodos de manuseio adequados dependem do tipo do fluido de corte. Cada fluido de corte é indicado a determinados tipos de operação de corte, equipamentos e material a ser usinado.

O autor ainda esclarece os cuidados requeridos por fluidos de corte integrais e emulsionáveis. Fluidos de corte do tipo integrais devem ser aplicados em fluxo abundante, com temperatura média de 20 a 25°C. Tais óleos são rapidamente contaminados por impurezas diversas que precisam ser removidas periodicamente. Já as emulsões e os fluidos de corte químicos exigem maior cuidado. As emulsões devem ser preparadas com a adição da água necessária em um tanque limpo. Em seguida, o

óleo é introduzido na água simultaneamente a agitação. Logo, a mistura deve ser feita adicionando óleo na água, sob agitação (FERRARESI, 1977).

Quanto aos microrganismos, seu controle é importante devido a susceptibilidade do fluido de corte a ser contaminado, por causa de suas cadeias de hidrocarbonetos (CAPELLETTI, 2006). Essa contaminação leva a deterioração do fluido, o que pode causar perda de produção e corrosão tanto da peça usinada como da máquina-ferramenta (ROSSMORE,1995). Além disso, o ataque bacteriano tem por consequência mau odor, instabilidade da emulsão e rancidez (Runge e Duarte,1990)

É importante destacar a necessidade de inibir a proliferação de fungos e bactérias em fluidos de corte em razão das doenças, tanto respiratórias como cutâneas, que são desenvolvidas nos operadores das máquinas de usinagem (POLITO et al, 2006).

### 3.3 ASPECTOS AMBIENTAIS RELACIONADOS AO FLUIDO DE CORTE

Os fluidos de corte, apesar de trazerem benefícios ao processo de usinagem, são ambientalmente vistos como nocivos e sua utilização é apontada como uma das principais fontes de problemas nos processos de manufatura do setor metal mecânico (DIAS *et al.*, 2001). Cheng *et al.* (2005) estimaram que o uso anual de água para a fabricação do fluido de corte no mundo ficava em torno de  $2.10^9$  Litros.

É amplamente reconhecido pelos usuários de máquinas-ferramenta nos países industrializados que o efeito dos fluidos de corte sobre o ambiente, nomeadamente no que diz respeito à sua degradação e eliminação final é um grande problema (ÉL BARADIE, 1996). De acordo com Dias *et al.* (2001), usuários de fluidos de corte procedem de maneira inadequada no momento do descarte, lançando resíduos de fluidos de corte em rios, lagos e terrenos baldios, comprometendo a qualidade da água e do solo. Isso geralmente se dá devido aos custos elevados de disposição final e tratamento dos fluidos de corte, aliados a ineficiência das fiscalizações e controles de resíduos industriais. Devido aos malefícios do descarte indevido de óleos de refrigeração, a legislação brasileira conta com diretrizes a serem tomadas.

### 3.3.1 Legislação Ambiental

A primeira Lei brasileira que pautou a necessidade de tratar os resíduos oleosos foi o Decreto nº 50.877 de 1961, que dispunha sobre o lançamento de resíduo tóxico ou oleoso nas águas interiores ou litorâneas do Brasil (BRASIL, 1961). Tal decreto foi revogado pelo Decreto 338 de 5 de setembro de 1991 que ressalva os efeitos jurídicos de declarações de interesse social ou de utilidade pública e revoga os decretos que menciona (BRASIL, 1991).

Seguindo a linha cronológica, o Decreto-Lei nº 1.413/1975 dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente provocada por atividades industriais (BRASIL, 1975) e decreta em seu Artigo 1º que “as indústrias instaladas ou a se instalarem em território nacional são obrigadas a promover as medidas necessárias a prevenir ou corrigir os inconvenientes e prejuízos da poluição e da contaminação do meio ambiente”. Complementando esse Decreto, surge o Decreto nº 81.107/ 1977, que define o elenco de atividades consideradas de alto interesse para desenvolvimento e a segurança nacional (BRASIL, 1977) e estipulam seu Artigo 1º que para os fins previstos no artigo 1º do Decreto-Lei nº 1.413/1975, são consideradas de alto interesse para o desenvolvimento e a segurança nacional, dentre outras, as indústrias siderúrgicas.

Ainda em amparo ao Decreto n.º 1.413/1975, surgiu o Decreto n.º 76.389/1975, que dispõe sobre as medidas de prevenção e controle da poluição industrial. Ele define poluição industrial em seu Artigo 1º como:

[...] qualquer alteração das propriedades físicas, químicas ou biológicas do meio-ambiente, causadas por qualquer forma de energia ou de substância, sólida, líquida ou gasosa, ou combinação de elementos despejados pelas indústrias, em níveis capazes, direta ou indiretamente, de:

- I - prejudicar a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- II - criar condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- III - ocasionar danos relevantes à flora, à fauna e a outros recursos naturais(BRASIL,1975)

Em 1981, é aprovada a Lei Nº 6.938/81que dispõe a sobre a Política Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 1981), definindo Poluição como:

[...] degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente:

- a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- c) afetem desfavoravelmente a biota;
- d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
- e) lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos (BRASIL, 1981)

A Norma Brasileira Regulamentadora (NBR) 10.004/2004, que classifica os Resíduos Sólidos, considera como resíduo perigoso óleos lubrificantes usados ou contaminados por conter toxicidade e também por sua combustão gerar gases nocivos ao meio ambiente e a saúde pública e seu descarte em solo ou em cursos d'água gerar graves danos ambientais.

Dessa forma, conforme o artigo 1º da Resolução CONAMA 450/2012, que altera a Resolução CONAMA 362/2005 e dispõe sobre recolhimento, coleta e destinação final de óleo lubrificante usado ou contaminado (CONAMA, 2012), determina que todo óleo lubrificante usado ou contaminado deve ser recolhido, coletado e ter sua destinação final de modo que não agride o meio ambiente e ainda propicie a máxima recuperação dos constituintes do mesmo. Para essa prática, a mesma resolução estabelece que o rerrefino é o método ambientalmente mais seguro para a reciclagem do óleo lubrificante usado ou contaminado, e, portanto, a melhor alternativa de gestão ambiental deste tipo de resíduo.

Assim, o lançamento de efluente industrial oleoso deve ser devidamente encaminhado a empresas coletoras, onde ele deverá ser tratado a fim de encontrar-se em acordo com a legislação tanto em lançamento direto quanto indireto (IGNACIO, 1998)

### 3.4 TRATAMENTO DO FLUIDO DE CORTE

Coelho (2006) afirmou que apesar da existência da legislação que normatize a engenharia reversa ainda existe a prática de descartar o efluente diretamente no sistema de esgoto sem tratamento prévio.

Para tratar a água do fluido de corte emulsionável primeiramente é necessário o pré-tratamento do mesmo, onde a emulsão será desfeita e as fases de água e óleo serão separadas. Com o intuito de quebrar a emulsão óleo-água do fluido de corte emulsionável, diversas técnicas de natureza química, física e elétrica podem ser empregadas para atingir esse objetivo (MAGDICH, 1988).

De acordo com Eysenbach (1994), a separação do óleo livre (aquele que não foi emulsionado) não apresenta nenhum problema sério para ser retirado da água, uma vez que ele flutua para a superfície e aglomera. No entanto, devido à estabilidade da parte emulsionada, aliado ao fato de que separadores gravitacionais são ineficientes na separação desse tipo de óleo, o tratamento de uma água oleosa emulsionada pode se tornar uma operação, por vezes, complexa e dependente de processos altamente eficientes (DAMASCENO, 2009).

#### 3.4.1 Destabilização da Emulsão Óleo-Água

A estabilidade das emulsões, presentes no fluido de corte, depende da manutenção da carga elétrica de cargas repulsivas entre as gotículas de óleo dispersas na água. Afetando essa estabilidade, pode ocorrer a quebra da emulsão. Algumas práticas desestabilizadoras são: a adição de ácidos e sais, a acidulação da emulsão e o ataque microbiano. Tais processos podem ser chamados de separação química, física ou microbiológica (MUNIZ, 2008).

Produtos químicos usados como desemulsificante caracterizam-se basicamente por duas ações: ocupando a interface da emulsão ou determinando uma forte atração entre as gotículas, produzindo a floculação (MUNIZ, 2008). Assim, o tratamento químico de uma emulsão é tipicamente utilizado para desestabilizar o óleo disperso ou destruir

quaisquer agentes emulsionantes presentes. O processo consiste principalmente na mistura rápida de um produto químico coagulante com as águas residuais, seguido por floculação e flotação ou outra técnica de separação física (EYSENBAACH, 1994).

O tratamento químico utiliza vários produtos químicos inorgânicos (desde sais até ácidos fortes) ou químicos orgânicos (por exemplo, polímeros catiônicos ou aniônicos) para desestabilizar ou "quebrar" emulsões de águas residuais oleosas usadas (MILACRON, 2000). Dentre esses compostos químicos, El Baradie (1996) descreveu que os principais que podem reagir com os agentes emulsionantes e desestabilizarem a emulsão é o Cálcio, o Magnésio, o Ferro e, ocasionalmente, o Alumínio.

O reuso da água do tratamento químico convencional apesar de funcionar bem, oferece inúmeras desvantagens como problemas de corrosão ácida e de manuseio devido aos ácidos utilizados. Assim, diversos outros tratamentos vêm sendo desenvolvidos, como os métodos físicos (GONÇALVES, 2013; Rangel, 2008),

Vários métodos de tratamento físico estão disponíveis como decantação, aquecimento e filtração (GONÇALVES, 2013; DAMASCENO, 2009). A técnica do tanque de decantação representa a colocação da emulsão usada em um tanque até que ocorra sua separação por diferença de densidade. Após a separação, o resíduo oleoso alcança a superfície onde pode ser retirado. Apesar de barato, demanda espaço físico para instalação dos tanques, o que o torna pouco utilizado (DROZDA e WICK 1983).

Já a técnica de aquecimento, também conhecida como evaporação, tem-se demonstrado um método bastante eficaz, onde a separação é realizada a partir dos diferentes pontos de ebulição das substâncias. Apesar disso, o alto custo da técnica, inviabiliza seu uso (SOUZA, 2013).

A técnica de filtração mais utilizada é a ultrafiltração, que é um processo por pressão que utiliza o peneiramento por membranas poliméricas (SOUZA, 2013). Segundo Cheng *et al.* (2005) quando a filtragem precede o uso de tratamento biológico, a função é principalmente eliminar o teor de óleo. Tal método possui a vantagem de dispensar o uso de substâncias químicas no tratamento do resíduo, o que interfere numa água de melhor qualidade ao reuso, além de requerer espaço físico reduzido. No entanto possui a desvantagem de elevado custo dos filtros (DIAS, 2000).

O método biológico de tratamento utiliza o ataque microbiano, que além de consumir o emulsificante e agentes anticorrosivos, geram subprodutos ácidos, desestabilizando a emulsão. O pH é um dos indicativos de ataque dos mesmos, devido a sua atividade metabólica (MUNIZ, 2008). Os processos de tratamento biológico dividem-se em anaeróbios e aeróbios. Destes destacam-se as lagoas aeradas, lagoas facultativas, sistemas aeróbios com biofilmes, reator anaeróbio e lodos ativados (ROCHA, 1995).

Apesar desses processos, o método biológico é uma alternativa pouco usada e limitada devido a quantidade de biocidas presentes nos fluidos, que inibem o desenvolvimento dos microrganismos.

#### 3.4.2 Qualidade da fase aquosa obtida

Após o processo de separação da emulsão, a qualidade da fase aquosa deve ser testada a fim de verificar a eficiência da separação e os níveis de contaminação ainda presentes na água, pois conforme os resultados obtidos é que se define a destinação da água.

No caso de se obter água com qualidade suficiente para o reuso, a desinfecção é necessária devido as tubulações e os circuitos de fluido serem favoráveis ao desenvolvimento de microrganismos e formação de biofilmes (CAPELLETTI, 2006).

Para o lançamento da água em um corpo receptor, é necessário avaliar se os parâmetros encontram-se adequados as resoluções CONAMA 430 de 2011 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes e a CONAMA 450 de 2012, que dispõe sobre recolhimento, coleta e destinação final de óleo lubrificante usado ou contaminado. Além disso, devido as alterações das propriedades físico-químicas do fluido é importante a realização de testes de toxicidade. Isso porque, após o tratamento, o estudo da dinâmica desse efluente lançado em ambientes naturais é de extrema importância (BHATTACHARYYA, 2003).

O teste de toxicidade estuda essa dinâmica, analisando os efeitos negativos de substâncias químicas presentes no ambiente, utilizando de determinada espécie biológica que sejam sensíveis a essas substâncias (GOULLART e CALLISTO, 2003).

As plantas são exemplos de espécies biológicas utilizadas, pois quando sensíveis a substâncias tóxicas podem ser utilizadas como indicadores do meio, a partir da observação da inibição ou não do crescimento de suas raízes e da germinação de suas sementes (BENASSI, 2004).

Alguns trabalhos utilizam *Allium cepa* (cebola) em biotestes, como indicador de toxicidade. Este teste tem sido validado internacionalmente como bioindicador de amostras ambientais, pois fornece dois tipos de avaliação da toxicidade: analisando os parâmetros macroscópicos, como a formação de tumores e o crescimento de raízes, ou os microscópicos, como aberrações cromossômicas e interferência na taxa de divisão celular (EVSEEVA *et al.*, 2003; MONARCA *et al.*, 2000)

O teste que avalia o crescimento das raízes é denominado de fitotoxicidade, e observa a inibição do crescimento da raiz quando expostas a uma substância poluente (BENASSI, 2004). Segundo CUCHIARA *et al.*(2012), o teste de *Allium cepa* é considerado uma ferramenta útil para a pesquisa básica do potencial citotóxico de produtos químicos, substâncias complexas como dejetos industriais e águas contaminadas, devido a sua elevada sensibilidade, baixo custo, rapidez, facilidade de manipulação e da utilização de amostras sem tratamento prévio. Logo, o parâmetro mais comumente analisado é a fitotoxicidade, por ser um bioteste rápido e de fácil execução, com princípio de determinar a qualidade ambiental (SILVA,2008).

Os testes que avaliam as anormalidades cromossômicas em células de *Allium cepa* são denominados genotóxico e fornecem parâmetros eficientes para a investigação do potencial toxicológico águas contaminadas (LEME & MARIN-MORALES, 2009). Um pouco mais complexo que o teste de fitotoxicidade, o teste genotóxico avalia as interações dos poluentes com o DNA, que produzem alterações em sua estrutura ou função (CETESB, 2013).



## 4 MATERIAL E MÉTODOS

Com o objetivo de testar um método de separação do óleo da água de uma emulsão de fluido de corte degradado para posterior reuso da água em formulação de novo fluido de corte, o presente estudo seguiu as etapas apresentadas na Figura 1.

**Figura 1: Etapas e atividades desenvolvidas na pesquisa**



**Fonte: autoria própria**

Para o desenvolvimento dos experimentos foi utilizado fluido de corte degradado destinado ao descarte, proveniente de uma indústria metal-mecânica da região metropolitana de Londrina, no estado do Paraná. Os procedimentos experimentais foram realizados na Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Câmpus Londrina.

### 4.1 QUEBRA DA EMULSÃO ÓLEO-ÁGUA

Para a quebra da emulsão, foram utilizados Cloreto de Cálcio ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e Cloreto de Magnésio ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Variando a concentração dos sais e do pH, buscou-se uma condição ideal para a precipitação dos surfactantes.

Como não foram encontrados na literatura as condições ideais para a separação utilizando tal combinação de reagentes e variação de pH, foi necessário a realização de testes preliminares para determinação dos níveis adequados dos mesmos para

posteriormente realizar a construção da superfície de resposta para determinação do ponto ótimo.

A localização do ponto ótimo foi realizada por meio de uma superfície de resposta gerada utilizando o conceito de Delineamento do Composto Central Rotacional (DCCR), que é um dos mais populares planejamentos de experimentos de segunda ordem. Estes experimentos são compostos de um ponto central, executado com réplicas e que fornece uma estimativa interna do erro puro e de pontos axiais, que irão determinar os termos quadráticos (ACTION, 2014). Esses experimentos são gerados por um planejamento fatorial, de níveis das variáveis independentes de  $k=3$ , sendo elas pH (X1), Ca (X2) e Mg (X3), com 15 ensaios realizados em triplicata, totalizando 45 experimentos. A codificação dos níveis dos fatores foi: -1 41421; -1; 0; 1; 1, 41421 com nível de significância de 5%. Apesar do uso dessa codificação, o correto pela metodologia utilizada seria 1,68 e -1,68 no lugar de 1,41 e -1,41. Essa alteração não tem interferência prática. Como o objetivo do trabalho é a obtenção e a análise da parte aquosa, o ponto de ótimo seria localizado no ponto de mínimo das superfícies de resposta, pois dessa forma seria identificado qual combinação de variáveis possibilita a quebra de emulsão obtendo a melhor separação das fases água-óleo.

A Tabela 1 apresenta os níveis codificados e os valores reais para as variáveis e a Tabela 2 apresenta a codificação dos ensaios valores de codificação dos níveis dos fatores e seus valores reais.

**Tabela 1: Níveis codificados de pH, concentração de Cálcio e Magnésio**

<b>Níveis codificados</b>	<b>pH</b>	<b>Ca<sup>2+</sup>(g)</b>	<b>Mg<sup>2+</sup>(g)</b>
1, 41421	13,00	3, 6750	8, 3645
1	11,82	3,1420	7,1516
0	9,00	1,8370	4,1822
-1	6,17	0,5329	1,2128
-1,41421	5,00	0,00	0,00

**Fonte: autoria própria, 2017**

Tabela 2: Codificação dos ensaios

Ensaio	pH	Ca	Mg	pH	Ca <sup>2+</sup> (g)	Mg <sup>2+</sup> (g)
1	-1	-1	-1	6,17	0,5329	1,2128
2	-1	-1	-1	6,17	0,5329	1,2128
3	-1	-1	-1	6,17	0,5329	1,2128
4	1	-1	-1	11,82	0,5329	1,2128
5	1	-1	-1	11,82	0,5329	1,2128
6	1	-1	-1	11,82	0,5329	1,2128
7	-1	1	-1	6,17	3,1420	1,2128
8	-1	1	-1	6,17	3,1420	1,2128
9	-1	1	-1	6,17	3,1420	1,2128
10	1	1	-1	11,82	3,1420	1,2128
11	1	1	-1	11,82	3,1420	1,2128
12	1	1	-1	11,82	3,1420	1,2128
13	-1	-1	1	6,17	0,5329	7,1516
14	-1	-1	1	6,17	0,5329	7,1516
15	-1	-1	1	6,17	0,5329	7,1516
16	1	-1	1	11,82	0,5329	7,1516
17	1	-1	1	11,82	0,5329	7,1516
18	1	-1	1	11,82	0,5329	7,1516
19	-1	1	1	6,17	3,1420	7,1516
20	-1	1	1	6,17	3,1420	7,1516
21	-1	1	1	6,17	3,1420	7,1516
22	1	1	1	11,82	3,1420	7,1516
23	1	1	1	11,82	3,1420	7,1516
24	1	1	1	11,82	3,1420	7,1516
25	-1,41421	0	0	5,00	1,8370	4,1822
26	-1,41421	0	0	5,00	1,8370	4,1822
27	-1,41421	0	0	5,00	1,8370	4,1822
28	1,414214	0	0	13,00	1,8370	4,1822
29	1,414214	0	0	13,00	1,8370	4,1822
30	1,414214	0	0	13,00	1,8370	4,1822
31	0	-1,41421	0	9,00	0,0000	4,1822
32	0	-1,41421	0	9,00	0,0000	4,1822
33	0	-1,41421	0	9,00	0,0000	4,1822
34	0	1,414214	0	9,00	3,6750	4,1822
35	0	1,414214	0	9,00	3,6750	4,1822
36	0	1,414214	0	9,00	3,6750	4,1822
37	0	0	-1,41421	9,00	1,8370	8,3645
38	0	0	-1,41421	9,00	1,8370	8,3645
39	0	0	-1,41421	9,00	1,8370	8,3645
40	0	0	1,414214	9,00	1,8370	0,0000
41	0	0	1,414214	9,00	1,8370	0,0000
42	0	0	1,414214	9,00	1,8370	0,0000
43	0	0	0	9,00	1,8370	4,1822
44	0	0	0	9,00	1,8370	4,1822
45	0	0	0	9,00	1,8370	4,1822

Fonte: autoria própria, 2017

## 4.2 ANÁLISE DOS RESULTADOS

Para a elaboração da superfície de resposta, o sobrenadante das amostras foram coletados, diluídos e varridos em equipamento de Espectrofotometria de absorção no UV-Visível Perkin Elmer, modelo lambda 25.

Com essa análise, observa-se a separação das fases e a limpeza que ocorreu na parte aquosa, em função da quebra da emulsão. O comprimento de onda utilizado foram 280 e 500 nm. No entanto, foi utilizado os dados de leitura de 280nm pois é um comprimento de onda que absorve tanto substâncias que absorvem no visível, alongando o espectro, como substâncias que não absorvem no visível, gerando um indicativo mais sensível, enquanto que 500nm absorve apenas no visível.

De posse dos resultados da aplicação do DCCR foi possível fazer as análises estatísticas dos resultados. O modelo quadrático associado ao DCCR é dado pelo modelo completo estimado:

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{33}x_3^2 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \varepsilon \quad (1)$$

Em que  $y$  é a variável resposta,  $\beta_0$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ,  $\beta_{11}$ ,  $\beta_{22}$  e  $\beta_{33}$  são coeficientes de regressão,  $\beta_{12}$ ,  $\beta_{13}$  e  $\beta_{23}$  são os coeficientes de interação,  $\varepsilon$  é o erro aleatório,  $x_1$  é o pH,  $x_2$  é a quantidade de Cloreto de Cálcio e  $x_3$  é a quantidade de Cloreto de Magnésio. A partir desse modelo e com o uso do software livre R, podem ser calculados a estimativa do erro padrão, a estatística t e o p-valor.

A partir desses dados é possível realizar a análise dos resíduos, um conjunto de técnicas utilizadas para investigar a adequabilidade de um modelo de regressão com base nos resíduos (ACTION, 2014). Assim, foi possível testar a suposição de normalidade de resíduos a partir do reajuste das hipóteses:  $H_0$ , que considera que os resíduos seguem distribuição normal e  $H_1$ , que considera que os resíduos seguem outra distribuição.

Neste contexto, foram considerados os testes estatísticos Shapiro-Wilk, Cramer-von Mises e Anderson-Darling. O teste de Shapiro-Wilk baseia-se nos valores amostrais ordenados elevados ao quadrado. Cramer-von Mises e Anderson-Darling pertencem à classe quadrática de estatísticas baseadas na função de distribuição empírica (FDE), pois trabalham com as diferenças quadráticas entre a distribuição empírica e a

hipotética (LEOTTI, 2005).

#### 4.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA FASE AQUOSA

A fase aquosa obtida nos três melhores processos de separação da emulsão e o fluido de corte bruto foram caracterizados com base na metodologia proposta no manual *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2005) para pH (4500-HB) e DQO (522D). Foram realizados também testes de alcalinidade e dureza da água utilizando a metodologia proposta por Garcez (2004) a fim de avaliar se o processo de separação foi eficiente.

É importante analisar o pH, devido às variações feitas para que ocorresse a precipitação dos surfactantes, verificando-se que os valores de pH permaneceram alterados após a remoção dos surfactantes precipitados. A análise de DQO é importante para identificar a permanência de matéria orgânica no meio.

Já as análises de dureza e alcalinidade são importantes devido à adição de Cloreto de Cálcio e Cloreto de Magnésio nas amostras, visto que ambos interferem diretamente nos valores de dureza e alcalinidade de águas (Garcez, 2004)

#### 4.4 ENSAIO DE TOXICIDADE COM *ALLIUM CEPA* (CEBOLA)

A metodologia que serviu de base ao estudo é a proposta por Fiskesjo (1988), com modificações, onde o parâmetro macroscópico mais importante a ser analisado foi o crescimento das raízes.

Os bulbos de cebola orgânicos foram adquiridos comercialmente em supermercados. As cebolas foram dispostas em frascos com as partes radiculares imersas em 10 mL de água de abastecimento público para hidratação, por 7 dias. Após esse período, selecionaram-se àquelas que apresentaram crescimento radicular, descartando-se as que não apresentaram nenhum crescimento. Em seguida, as raízes

crescidas foram cuidadosamente cortadas, de modo que os comprimentos das raízes não fossem superiores a 5 mm.

O experimento consistiu em 10 unidades de *Allium cepa*, colocados em recipiente de plástico contendo 10mL de amostra, que foram: o fluido de corte bruto, a parte aquosa proveniente das três amostras com melhor separação da emulsão e água de abastecimento público, chamado de Branco Negativo. O teste foi realizado em duplicata.

Após 7 dias das raízes em contato com as amostras para a análise da toxicidade subaguda, ao fim do teste, o comprimento da maior raiz de cada cebola foi medido utilizando uma régua. O crescimento radicular do *Allium cepa* na condição controle foi utilizado como parâmetro, e a partir desse parâmetro desenvolveram-se proporções de inibição das raízes expostas ao efluente com e sem tratamento, conforme a equação 2, desenvolvida segundo metodologia proposta por Palácio et al. (2012).

$$\% ICR = \frac{NRCA}{NRCC} \times 100 \quad (2)$$

Sendo:

*ICR*: inibição no crescimento das raízes;

*NRCA*: número de raízes crescidas nas amostras;

*NRCC*: número de raízes crescidas no controle.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 QUEBRA DA EMULSÃO

Objetivando encontrar a condição ideal para a precipitação dos surfactantes, as concentrações dos sais Cloreto de Cálcio ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) e Cloreto de Magnésio ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e o pH sofreram variação. Com a precipitação dos surfactantes do fluido de corte e assim, a formação do sobrenadante, a fase aquosa pode ser extraída para a realização da leitura em espectrofotômetro.

A tabela 3 mostra a absorbância dos sobrenadantes no espectrofotômetro UV-Visível.

Tabela 3- Resultados obtidos em espectrofotômetro UV-Visível

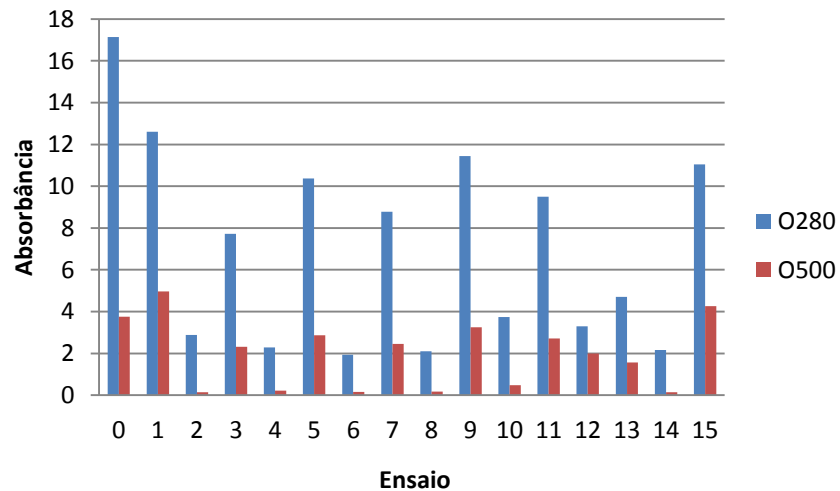
Ensaio	Repetição	pH	Ca	Mg	O280	O500
BRUTO	~~	~~	~~	~~	17,137	3,756
1	1	-1	-1	-1	12,433	4,254
2	2	-1	-1	-1	12,788	5,675
3	3	-1	-1	-1	6,678	2,671
4	1	1	-1	-1	2,1735	0,3612
5	2	1	-1	-1	3,1536	0,1818
6	3	1	-1	-1	2,6064	0,1143
7	1	-1	1	-1	7,875	4,046
8	2	-1	1	-1	7,555	2,764
9	3	-1	1	-1	5,89	1,866
10	1	1	1	-1	2,3766	0,3633
11	2	1	1	-1	8,786	3,875
12	3	1	1	-1	2,1975	0,0687
13	1	-1	-1	1	9,938	3,076
14	2	-1	-1	1	10,799	2,658
15	3	-1	-1	1	7,739	1,991
16	1	1	-1	1	2,0832	0,2769
17	2	1	-1	1	4,874	2,195
18	3	1	-1	1	1,7835	0,0453
19	1	-1	1	1	8,652	2,357
20	2	-1	1	1	8,907	2,562
21	3	-1	1	1	3,515	1,082
22	1	1	1	1	2,1324	0,1047
23	2	1	1	1	2,0706	0,2337
24	3	1	1	1	1,6728	0,0339
25	1	-1,41421	0	0	11,663	3,216
26	2	-1,41421	0	0	11,232	3,288
27	3	-1,41421	0	0	15,664	3,908
28	1	1,414214	0	0	2,1651	0,2049
29	2	1,414214	0	0	3,8883	0,3558
30	3	1,414214	0	0	3,6036	0,6087
31	1	0	1,41421	0	7,242	2,597
32	2	0	1,41421	0	11,764	2,824
33	3	0	1,41421	0	1,9506	0,0459
34	1	0	1,414214	0	4,259	1,611
35	2	0	1,414214	0	7,739	2,362
36	3	0	1,414214	0	2,343	0,1974
37	1	0	0	-1,41421	5,142	1,973
38	2	0	0	-1,41421	3,748	0,743
39	3	0	0	-1,41421	4,28	1,154
40	1	0	0	1,414214	2,3352	0,2115
41	2	0	0	1,414214	5,767	2,385
42	3	0	0	1,414214	1,9902	0,0579
43	1	0	0	0	11,065	4,333
44	2	0	0	0	11,033	4,186
45	3	0	0	0	2,2341	0,0537

Fonte: Autoria própria



A Figura 2 mostra o resultado gráfico das médias das repetições da Tabela 2, onde pode-se perceber que as três melhores separações obtidas, em relação ao efluente bruto (Ensaio 0), são as amostras 6, 8 e 14, respectivamente. Ou seja, tais amostras obtiveram a melhor separação visual da água-óleo.

**Figura 2- Gráfico das médias de absorvância adquiridas no UV-visível.**



**Fonte: Autoria própria**

No entanto, apesar dos menores valores serem dos ensaios 6,8 e 14, a amostra 14 apresentou comportamento anormal das fases separadas, visto que as mesmas se confundem, estando a fase aquosa em uma mistura não homogênea. Então, o terceiro melhor valor considerado da separação foi o ensaio 4.

Com os valores apresentados na Tabela 2, foi possível executar o Delineamento Central de Composto Rotacional (DCCR) utilizando a Equação 1 apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4 – Estimativas dos parâmetros do modelo completo (Equação 1)**

Parâmetro	Estimativa	Erro padrão	Estatística t	p-valor
$\beta_0$	7,4797	1,2188	6,1370	<0,0001
$\beta_1$	-2,9854	0,4309	-6,9280	<0,0001
$\beta_2$	-0,6810	0,4309	-1,5800	0,1230
$\beta_3$	-0,4155	0,4309	-0,9460	0,3415
$\beta_{11}$	0,4359	0,6464	0,6740	0,5045
$\beta_{22}$	-0,6407	0,6464	-0,9910	0,3284
$\beta_{33}$	-1,6436	0,6464	-2,5430	0,0156
$\beta_{12}$	0,8667	0,5277	1,6420	0,1095
$\beta_{13}$	-0,1361	0,5277	-0,2580	0,7979
$\beta_{23}$	-0,2239	0,5277	-0,4240	0,6740

$\beta_0$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ,  $\beta_{11}$ ,  $\beta_{22}$  e  $\beta_{33}$  são coeficientes de regressão,  $\beta_{12}$ ,  $\beta_{13}$  e  $\beta_{23}$  são os coeficientes de interação

**Fonte: Autoria própria**

A repetição dos valores de erro padrão encontrados na Tabela 3 demonstram que a repetição das amostras, realizadas em triplicata, poderiam ter ocorrido apenas no modelo central, cujas codificações são dadas pelo número 0. Isso porque a variabilidade entre eles é a mesma (ACTION,2014).

Apesar da significância de cada fator encontrado, os valores de p-valor dão continuidade a análise estatística, pois demonstram o nível de significância de cada amostra. Amostras com valores menores que 0,05 possuem efeito significativo, enquanto que as de valor maior que 0,05, não possuem. Dessa forma, é necessário obter o modelo reduzido, apenas com valores de p-valor menor que 0,05. O modelo reduzido estimado é dado pela Equação 3.

$$y = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x_1 + \hat{\beta}_{33} x_3^2 \quad (3)$$

Em que  $y$  é a variável resposta,  $\beta_0$ ,  $\beta_1$  e  $\beta_{33}$  são coeficientes de regressão,  $x_1$  é o pH,  $x_2$  é a quantidade de Cloreto de Cálcio e  $x_3$  é a quantidade de Cloreto de Magnésio.

Utilizando então o modelo ajustado aos dados obtidos, pode-se visualizar os valores calculados na Tabela 5.

**Tabela 5 – Estimativas dos parâmetros do modelo reduzido**

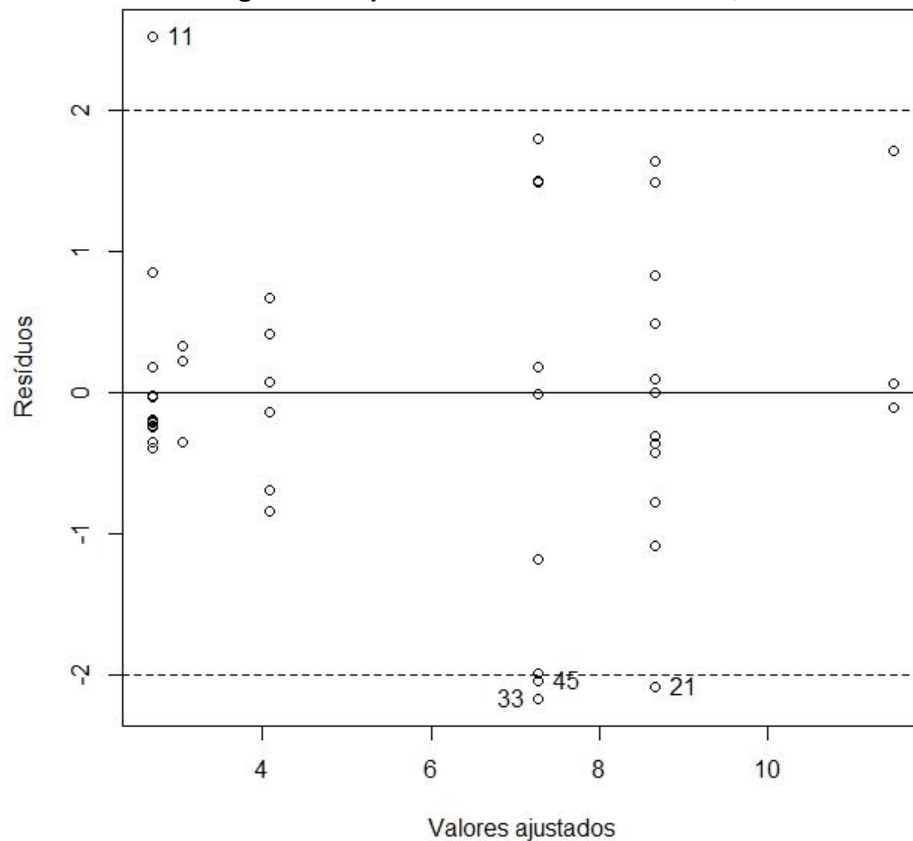
Parâmetro	Estimativa	Erro padrão	Estatística t	p-valor
$\beta_0$	7,2749	0,6201	11,7320	<0,0001
$\beta_1$	-2,9854	0,4385	-6,8090	<0,0001
$\beta_{33}$	-1,5924	0,6004	-2,6520	0,0112

$\beta_0$ ,  $\beta_1$ , e  $\beta_{33}$  são coeficientes de regressão

Fonte: Autoria própria

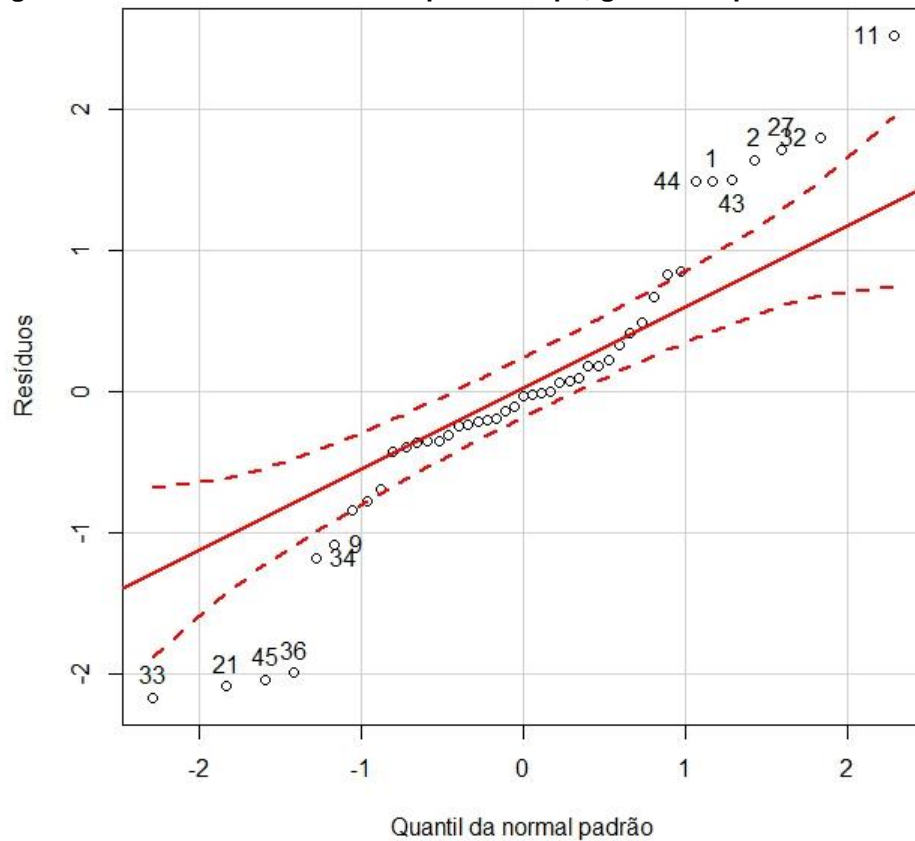
Considerando o modelo reduzido, nas Figuras 3 e 4 são apresentados os gráficos de resíduos, sendo que o segundo fornece a banda de confiança (dentro do tracejado vermelho). Os pontos representam os ensaios realizados. Essas análises demonstram pontos discrepantes e ainda se os resíduos seguem distribuição aleatória no intervalo de -2 a 2.

**Figura 3 - Gráfico de resíduos gerados a partir dos dados da Tabela 2, utilizando a Equação 3**



Fonte: Autoria própria

**Figura 4– Gráfico de resíduos do tipo Envelope, gerados a partir da Tabela 2 e da Equação 3**



**Fonte: Autoria própria**

Aparentemente, os resíduos são aleatórios, indicando que não existe interligação, a variância é constante e os erros são independentes. Além disso, observa-se que há alguns pontos discrepantes nas Figuras 3 e 4. Na figura 3, são representados por 11, 21, 33 e 45, e na figura 4 aparecem os pontos 1, 2, 9, 11, 21, 27, 33, 34, 36, 43, 44 e 45.

Na Tabela 6 são apresentados os testes de hipóteses de normalidade dos resíduos, que tem por objetivo testar qual hipótese é considerada,  $H_0$  ou  $H_1$ .

**Tabela 6 –Teste de normalidade dos resíduos**

Teste	Estatística	$p$ -valor
Shapiro-Wilk	0,9499	0,0505
Cramer-von Mises	0,1830	0,0084
Anderson-Darling	1,0107	0,0105

**Fonte: Autoria própria**

A partir da análise dos dados apresentados na Tabela 5 e considerando o nível de significância de 5%, rejeitou-se a hipótese nula pelos testes de Cramer-von Mises Anderson-Darling, com base nos valores de estatística calculadas. Ou seja, os resíduos seguem outra distribuição de probabilidade e não a normal. Isso pode ocorrer devido aos pontos discrepantes. Assim, a amostra foi considerada sem os pontos discrepantes 11, 21, 33 e 45 que aparecem nas Figuras 3 e 4, abaixo ou acima das linhas tracejadas, para realizar a análise novamente, utilizando o modelo completo (Equação 1).

A Tabela 7 explana os valores encontrados a partir da nova análise.

**Tabela 7 Estimativas dos parâmetros do modelo completo (Equação1)**

Parâmetro	Estimativa	Erro padrão	Estatística t	p-valor
$\beta_0$	9,6159	1,0127	9,4950	<0,0001
$\beta_1$	-3,3019	0,3221	-10,2520	<0,0001
$\beta_2$	-1,0613	0,3323	-3,1940	0,0032
$\beta_3$	-0,0990	0,3221	-0,3070	0,7607
$\beta_{11}$	-0,5511	0,5130	-1,0740	0,2910
$\beta_{22}$	-1,0365	0,5076	-2,0420	0,0497
$\beta_{33}$	-2,6306	0,5130	-5,1280	<0,0001
$\beta_{12}$	0,3920	0,4014	0,9760	0,3364
$\beta_{13}$	0,0164	0,3997	0,0410	0,9675
$\beta_{23}$	0,2509	0,4014	0,6250	0,5366

**Fonte: Autoria própria**

Considerando apenas os parâmetros com efeito significativo, tem-se o novo modelo reduzido estimado, dado por:

$$y = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x_1 + \hat{\beta}_2 x_2 + \hat{\beta}_{22} x_2^2 + \hat{\beta}_{33} x_3^2 \quad (4)$$

Em que  $y$  é a variável resposta,  $\beta_0$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_{22}$  e  $\beta_{33}$  são coeficientes de regressão,  $x_1$  é o pH,  $x_2$  é a quantidade de Cloreto de Cálcio e  $x_3$  é a quantidade de Cloreto de Magnésio.

Utilizando então o modelo ajustado aos dados obtidos, pode-se encontrar os valores demonstrados na Tabela 8.

**Tabela 8–Estimativas dos parâmetros do novo modelo reduzido (Equação 4)**

Parâmetro	Estimativa	Erro padrão	Estatística t	p-valor
$\beta_0$	8,7892	0,6372	13,7950	<0,0001
$\beta_1$	-3,3160	0,3091	-10,7290	<0,0001
$\beta_2$	-1,0309	0,3195	-3,2270	0,0027
$\beta_{22}$	-0,8253	0,4528	-1,8230	0,0766
$\beta_{33}$	-2,3821	0,4429	-5,3780	<0,0001

$\beta_0$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ,  $\beta_{11}$ ,  $\beta_{22}$  e  $\beta_{33}$  são coeficientes de regressão,  $\beta_{12}$ ,  $\beta_{13}$  e  $\beta_{23}$  são os coeficientes de interação

**Fonte: Autoria própria**

Pode-se observar que o parâmetro  $\beta_{22}$  não possui efeito significativo. Dessa forma ele é retirado do modelo reduzido, dado por:

$$y = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x_1 + \hat{\beta}_2 x_2 + \hat{\beta}_{33} x_3^2 \quad (5)$$

Em que  $y$  é a variável resposta,  $\beta_0$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  e  $\beta_{33}$  são coeficientes de regressão,  $\beta_{12}$ ,  $\beta_{13}$  e  $\beta_{23}$  são os coeficientes de interação,  $\varepsilon$  é o erro aleatório,  $x_1$  é o pH,  $x_2$  é a quantidade de Cloreto de Cálcio e  $x_3$  é a quantidade de Cloreto de Magnésio.

Com esse novo modelo é possível realizar a estimativa dos seus parâmetros e também a análise de variância para prosseguir as análises a fim de obter a superfície de resposta (Tabelas 9 e 10).

**Tabela 9–Estimativas dos parâmetros do modelo reduzido (Equação 5)**

Parâmetro	Estimativa	Erro padrão	Estatística t	p-valor
$\beta_0$	7,9720	0,4667	17,0800	<0,0001
$\beta_1$	-3,3160	0,3186	-10,4070	<0,0001
$\beta_2$	-1,0543	0,3291	-3,2030	0,0028
$\beta_{33}$	-2,1738	0,4412	-4,9270	<0,0001

$\beta_0$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ , e  $\beta_{33}$  são coeficientes de regressão.

**Fonte: Autoria própria**

**Tabela 10–Análise de variância**

Modelo	Grau de liberdade	Soma de Quadrados	Diferença Grau de liberdade	Diferença das Somas de quadrados	Estatística f	p-valor
Reduzido 2	37	127,7100	1	10,7920	3,3230	0,0766
Reduzido 1	36	116,9200				

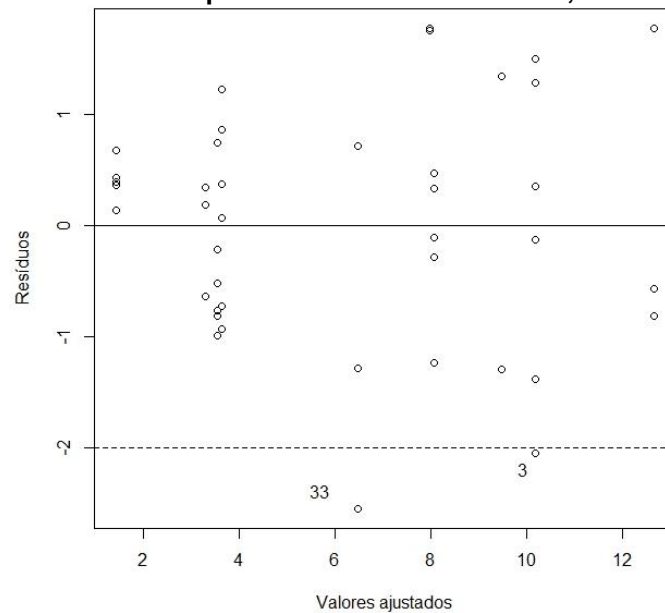
**Fonte: Autoria própria**

Analisando os dados das Tabelas 8 e 9, percebe-se que ao nível de significância de 5%, a análise de variância não rejeita o modelo reduzido 2, sendo esse o modelo mais adequado para representar a variável resposta O280, expresso pela equação 6.

$$y = 7,9720 - 3,3160x_1 - 1,0543x_2 - 2,1738x_3^2 \quad (6)$$

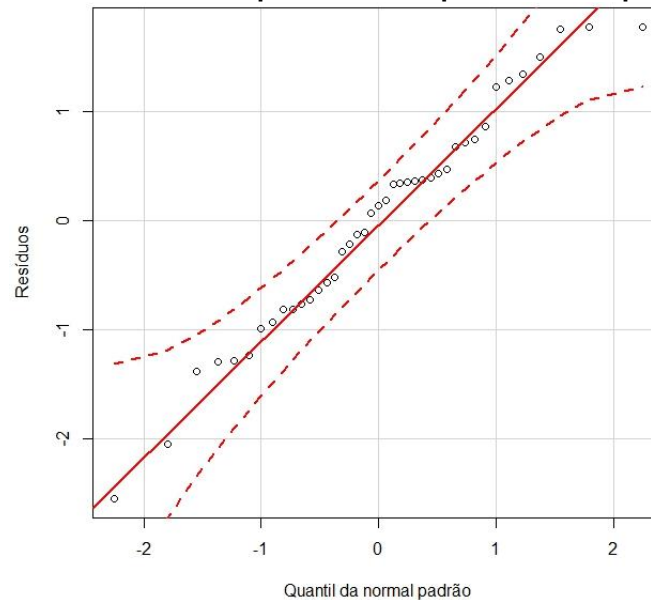
Em que  $y$  é a variável resposta,  $x_1$  é o pH,  $x_2$  é a quantidade de Cloreto de Cálcio e  $x_3$  é a quantidade de Cloreto de Magnésio. Refazendo a análise de resíduos, observa-se que apesar de dois resíduos estarem abaixo de -2 (Figura 5), na Figura 6 o gráfico de envelope simulado mostra que todos os pontos estão dentro da banda de confiança.

**Figura 5 – Gráfico de resíduos a partir dos dados da Tabela 2, utilizando a Equação 5**



**Fonte: Autoria própria**

**Figura 6 – Gráfico de envelope realizado a partir do da Equação 5**



**Fonte: Autoria própria**

Além disso, pelos testes de normalidade dos resíduos (Tabela 11), temos que ao nível de significância de 5%, não rejeita-se a hipótese nula e, portanto, os resíduos seguem distribuição normal.

**Tabela 11–Teste de normalidade dos resíduos**

Teste	Estatística	$p$ -valor
Shapiro-Wilk	0,9780	0,5989
Cramer-von Mises	0,0396	0,6795
Anderson-Darling	0,2584	0,6998

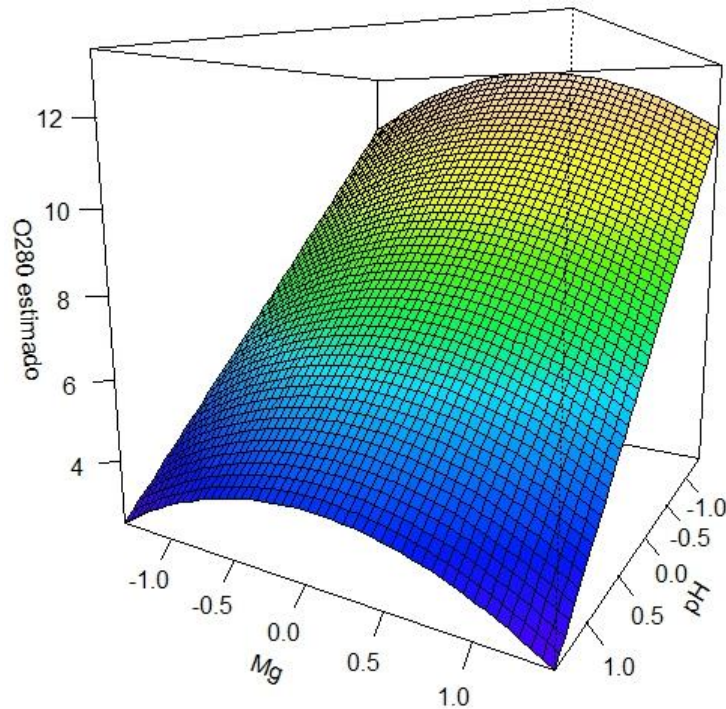
**Fonte: Autoria própria**

Como os testes de normalidade não rejeitam a hipótese nula, foi possível a construção das superfícies de resposta.

Fixando a variável explicativa  $C_a$  em 0, cujo valor real era 1,837g, foi obtido na Figura 7 a superfície de resposta do modelo reduzido 2 (Equação 5).



**Figura 7 – Superfície de resposta em função do pH e Mg para a O280.**

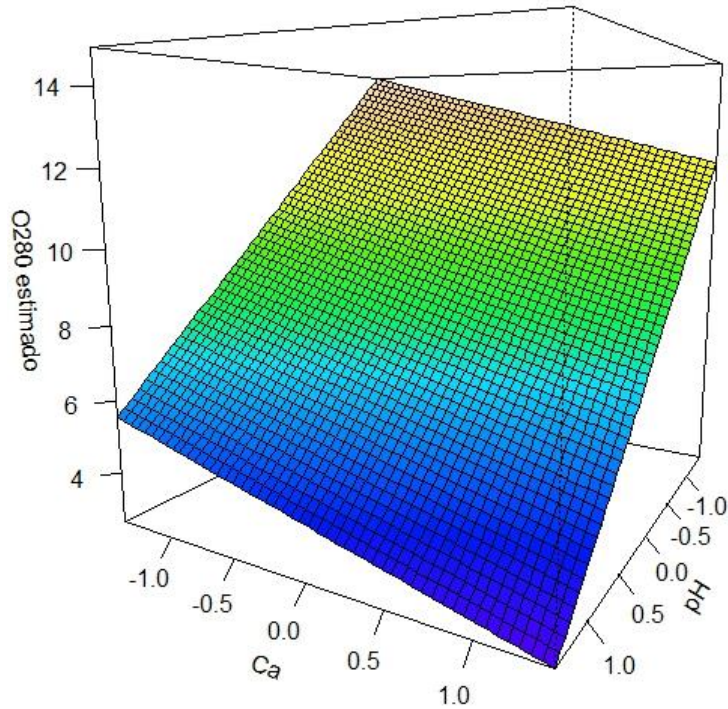


**Fonte: Autoria própria**

Como nas superfícies encontradas estava-se em busca dos valores mínimos, isso porque o objetivo foi obter a parte aquosa, limpando-a do óleo e dos reagentes, pode-se observar na Figura 7 que a interação do pH com o Mg possui os pontos de ótimo em -1,41 e em 1,41 cujas concentrações reais são, respectivamente, 0g e 8,3645g. Isso demonstra que não utilizar o Magnésio tem o mesmo efeito que utilizá-lo na maior concentração, portanto seu uso na quebra da emulsão é dispensável.

Por outro lado, fixando a variável explicativa Mg na codificação 0, na Figura 8, tem a superfície de resposta do modelo reduzido 2 (Equação 5), que expõe a interação entre o Cálcio e o pH.

**Figura 8 – Superfície de resposta em função do pH e Ca para a O280.**

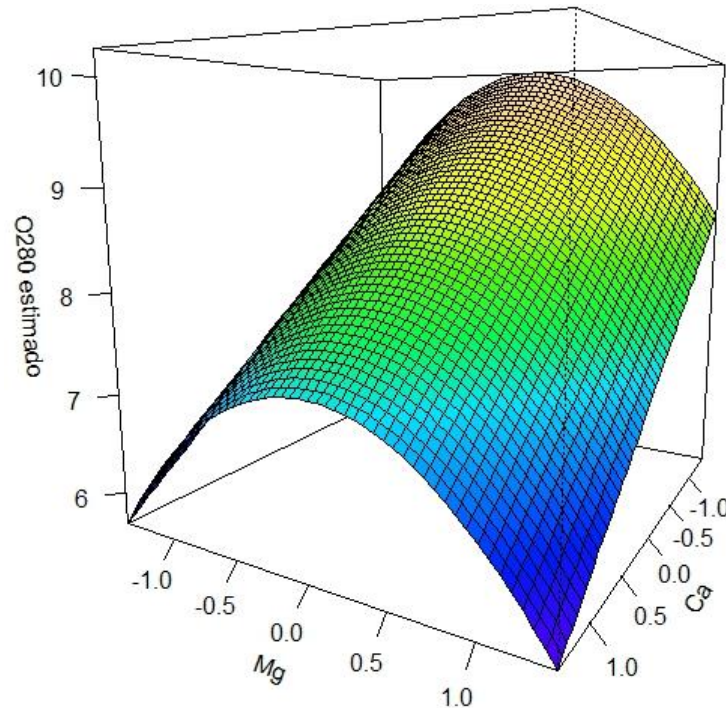


**Fonte: Autoria própria**

Na Figura 8, pode-se observar que, diferente da interação entre pH e Magnésio, a interação entre pH e Cálcio justifica o uso do Cálcio, pois mesmo trabalhando com o pH maior, sua não utilização implica em uma limpeza menos eficiente da parte aquosa.

Fixando a variável explicativa pH em 0, na Figura 9 tem-se a superfície de resposta do modelo reduzido 2 (Equação 5).

**Figura 9– Superfície de resposta em função do Ca e Mg para a O280.**



**Fonte: Autoria própria**

Portanto, fixando o pH em 9, que é o valor real da codificação 0 do pH, pode-se observar novamente que o uso ou não do Magnésio implica na mesma limpeza da fase aquosa, enquanto que a utilização do Cálcio é expressiva. No entanto, na faixa de pH 9 a absorvância no espectro é maior, aproximando-se de 6, enquanto que nas figuras 7 e 8, onde o pH foi até valores mais altos, a absorvância não chegou a 4.

Apesar disso, a prática do pH mais elevado demonstrou-se inviável nesse trabalho, visto que em aproximadamente 9,7 o fluido apresenta dificuldade no aumento do pH até 11,84, pH dos pontos com melhor limpeza da amostra, ou 13, o valor mais alto de pH utilizado. Isso devido ao consumo de

## 6.2 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICAS

As análises físico-químicas foram realizadas nos ensaios 4, 6 e 8 e no fluido de corte bruto, e seus resultados são demonstrados na Tabela 12.

**Tabela 12 – Resultados das análises físico-químicas realizadas no fluido de corte bruto e nos sobrenadantes**

Ensaio	pH	Alcalinidade Total (ppm)	DQO (mg/L)	Dureza (mg/L)
Bruto	7,04	358	18.916,67	84
4	7,67	239	-1666,67	750
6	8,03	161	-1083,33	630
8	9,42	188	-1000,00	723

Fonte: autoria própria.

Analisando a tabela 12, pode-se perceber que apesar das amostras terem seu pH elevado até 11,84 para a quebra da emulsão, o sobrenadante possui um pH bem mais baixo, chegando próximo a neutralidade no Ensaio 4.

A alcalinidade é a quantidade de substâncias (Cálcio e Magnésio) presentes na água e que atuam como tampão. O quadro 2 demonstra como avaliar os valores obtidos na Tabela 11.

**Quadro 2: Classificação das águas conforme a Alcalinidade**

ALCALINIDADE	SIGNIFICADO
<10 ppm	Baixa capacidade tampão
20 a 200 ppm	Boa capacidade tampão

Fonte:UFRRJ, 2012

Assim, é possível verificar que todas as amostras analisadas possuem boa capacidade tampão. Desta forma, a justificativa para o comportamento que ocorre com a faixa de pH acima de 9,7 é que com a adição de  $\text{OH}^-$  o pH não sobe pois está sendo consumido na precipitação do  $\text{Ca}^{2+}$  e do  $\text{Mg}^{2+}$ .

Os valores de DQO, com exceção do fluido de corte bruto, possuem valores anormais devido ao excesso de cloreto presente nas amostras. A concentração mais baixa de cloreto foi a do Ensaio 4, 19gCl/L. Tais valores de cloreto inviabilizam o uso da metodologia proposta por APHA (2005), que aceita valores de concentração de cloreto de até 2gCl/L.

A dureza das amostras foram avaliadas de acordo com os teores de sais de cálcio e magnésio, expressos no Quadro 3.

**Quadro 3: Classificação das águas conforme a concentração de Cálcio e Magnésio**

Dureza	Concentração (MG CaCO <sub>3</sub> /L)
Água mole	Até 50
Água moderadamente dura	De 50 a 150
Água dura	De 150 a 300
Água muito dura	Acima de 300

Fonte: RICHTER e NETO, 1991

Logo, é possível perceber que o fluido de corte sai moderadamente duro da empresa, e a fase aquosa obtida após a quebra da emulsão, se torna muito dura, devido a alta concentração de Cloreto de Cálcio e Cloreto de Magnésio. Logo, para utilizar as fases aquosas para a elaboração de um novo fluido de corte seria necessário estudar uma forma de retirar excesso de o Cloreto, pois causa corrosão nas peças e o tratamento adicional que o retire da água eleva os custos da operação.

### 6.3 ENSAIO DE TOXICIDADE COM *ALLIUM CEPA* (CEBOLA)

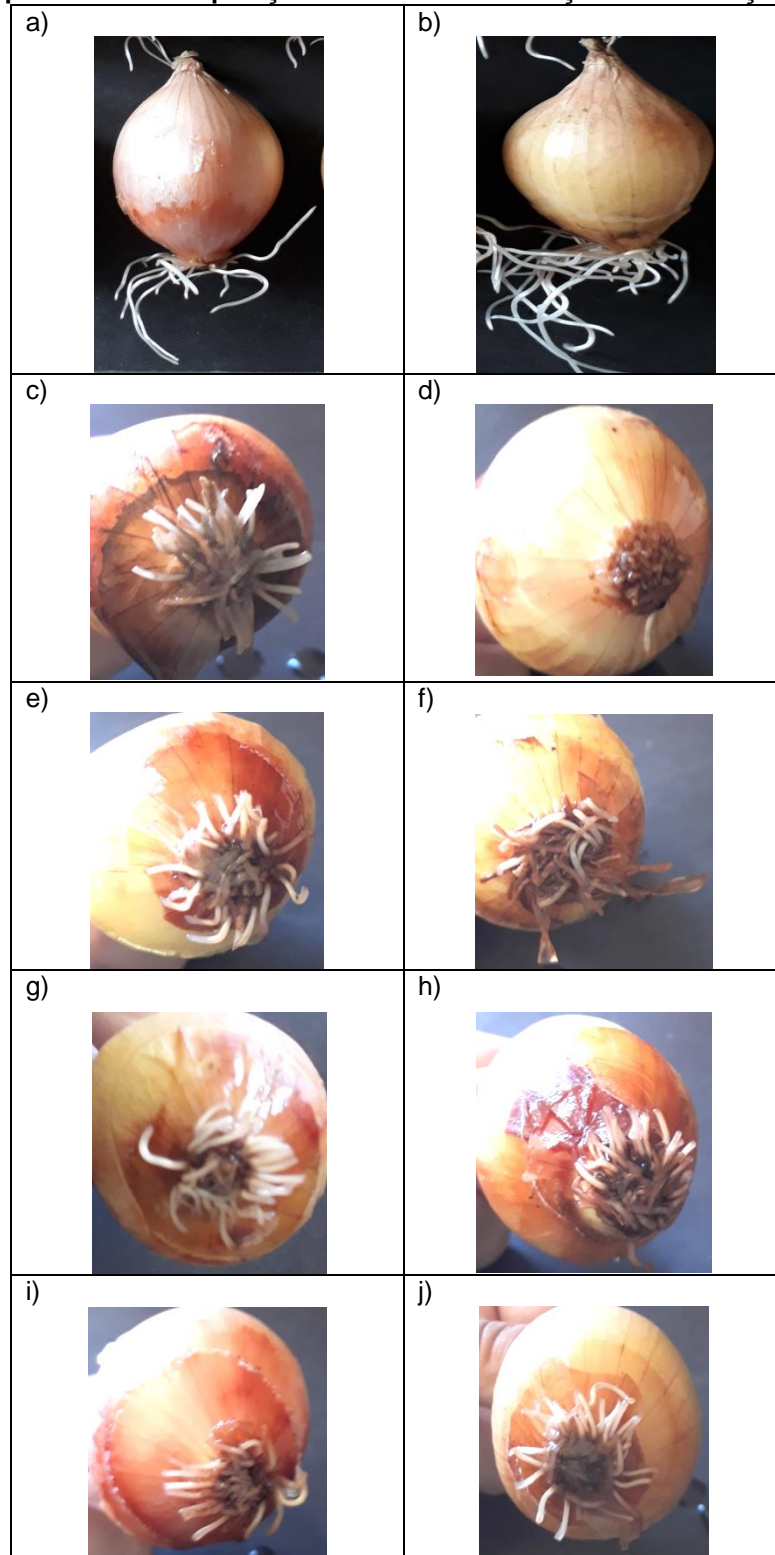
Os testes de toxicidade realizados, utilizando *Allium cepa*, demonstram a toxicidade do fluido de corte bruto e das fases aquosas para concentrações de matéria orgânica, presente principalmente no fluido de corte bruto, e para a quantidade de sais, presentes nas fases aquosas. Apesar de não haver amostras com efeito letal, foi identificado inibição do crescimento (Tabela 13) e deterioração das raízes (Figura 10)

**Tabela 13- Comprimento das raízes (cm) e inibição do crescimento (%) após 7 dias.**

Condições	Comprimento da raiz (cm)	Inibição do crescimento(%)
Branco negativo	8,34±1,2	-
Fluido de corte bruto	1,29±1,2	84,3%
Ensaio 4	2,39±1,2	71,3%
Ensaio 6	1,05±1,2	87,42%
Ensaio 8	0,95±1,2	88,61%

Fonte: Autoria própria

**Figura 10: Raízes após 7 dias de exposição as diferentes condições de avaliação da fitotoxicidade.**



Legenda: a) e b) água do abastecimento; c) e d) fluido de corte bruto; e) e f) ensaio 4 ; g) e h) ensaio 6 e i) e j) ensaio 8.

**Fonte: Autoria própria**

Analisando o crescimento das raízes, é possível perceber a variação do crescimento entre as raízes na água e as raízes em contato com o fluido de corte, este último estando em emulsão ou não. Sabe-se que o nível de matéria orgânica disponível no fluido de corte bruto é alto, devido a DQO encontrada de 18.916,67mg/L o que poderia ter ocasionado maior crescimento das raízes em contato com o fluido de corte bruto. No entanto, apesar de haver um pequeno crescimento, ele é pausado e inicia o processo de degradação da raiz e da cebola, onde a mesma começa a escurecer, as raízes ficam esverdeadas ou caem.

Nas amostras com a parte aquosa da quebra da emulsão, pode-se perceber que houve maior crescimento apenas no Ensaio 4, que possui menor concentração de cloretos. Esse comportamento pode ser justificado, pois as altas concentrações de cloreto têm efeito negativo na qualidade fisiológica das cebolas, pois proporcionam menores taxas de crescimento de acordo com o acréscimo do sal, indicando que com o acréscimo de sais ocorre a diminuição da viabilidade e do vigor das cebolas (CORREA, 2012). Os resultados reforçam na necessidade de retirar este excesso de sal antes de fazer o uso da água obtida do processo de quebra da emulsão.

## 7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados pode-se perceber que o objetivo do trabalho foi cumprido, com a quebra da emulsão do fluido de corte para obtenção da fase aquosa e, por meio da análise das superfícies de resposta, foi demonstrado que os melhores resultados foram aqueles com adição 73,5g/L de Cloreto de Cálcio e pH13. O uso do Cloreto de Magnésio não influenciou os resultados.

Com relação aos dados físico e químicos, foi possível perceber que embora o pH das amostras tenha sido elevado até 11,84 para a quebra da emulsão, o sobrenadante possui um pH bem mais baixo, chegando próximo a neutralidade no Ensaio 4. Além disso, os sobrenadantes ainda apresentam alcalinidade e dureza elevada. Os valores de DQO podem ser desconsiderados, devido a grande quantidade de cloreto nas amostras.

Já em relação a análise de toxicidade das amostras e do fluido de corte bruto, pode-se perceber que as raízes sofreram inibição no seu crescimento, variando de 71,3% do Ensaio 4 a 88,6% no Ensaio 8, que possui maior adição de sais.

### 7.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Refazer o DCCR utilizando o valor de 1,68 e -1,68 que são as variáveis utilizadas para delineamentos com 3 variáveis.

Testar o Nitrato de Cálcio em substituição ao Cloreto de Cálcio para não ter o residual de cloreto na água obtida, que mostrou interferir nas análises físico-químicas e nos testes de fitotoxicidade. Com essa substituição, seria dispensada a realização de um tratamento complementar do sobrenadante para retirada do cloreto residual.



## REFERÊNCIAS

ACTION, Portal. **EXPERIMENTO COMPOSTO CENTRAL**. Disponível em: <http://www.portalaction.com.br/planejamento-de-experimento/611-experimento-composto-central>. Acessado em 10 de nov. de 2017

APHA-AWWA-WPCF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. APHA American Public Health Association, 1981.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) NBR 10004: 2004 **Resíduos Sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro, 71p. 2004

AVALLONE, U. A.; BAUMEISTER III, H.; SADEGH, L. **Standard Handbook or Mechanical Engineers**. Mechanics of Solids, v. 3, p. 2, 1987.

BENASSI, J.C. **O uso de bioindicadores e biomarcadores na avaliação do processo de remediação de efluente de lixiviação de carvão mineral utilizando microesferas de quitosana**. 106 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal De Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

BRASIL. **Decreto Federal n. 50.877 de 29 de junho de 1961**. Dispõe sobre o lançamento de resíduos tóxicos ou oleosos nas águas interiores ou litorâneas do País e dá outras providências.

BRASIL. **Decreto Federal n. 338 de 5 de setembro de 1991**. Ressalva os efeitos jurídicos de declarações de interesse social ou de utilidade pública e revoga os decretos que menciona.

BRASIL. **Decreto Federal n. 1.413 de 14 de agosto de 1975**. Dispõe sobre o controle da poluição do meio ambiente provocada por atividades industriais.

BRASIL. **Decreto Federal n. 81.107 de 20 de dezembro de 1961**. Define o elenco de atividades consideradas de alto interesse para desenvolvimento e a segurança nacional, para efeito do disposto nos artigos 1º e 2º do Decreto-lei nº 1.413, de 14 de agosto de 1975

BRASIL. **Decreto Federal n. 76389 de 3 de outubro de 1975**. Dispõe sobre as medidas de prevenção e controle da poluição industrial, de que trata o Decreto-Lei nº 1.413, de 14 de agosto de 1975, e dá outras providências.

BRASIL. **Lei Nº 6938/1981**. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências" - Data da legislação: 31/08/1981 - Publicação DOU, de 02/09/1981

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 362, de 23 de junho de 2005**. Dispõe sobre o recolhimento, coleta e destinação final de óleo lubrificante usado ou contaminado.. Publicado no D.O.U. nº121, de 27 de junho de 2005, Seção 1, páginas 128-130

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Publicado no D.O.U. nº 92, de 16/05/2011, pág. 89

CAPEK, Ignac. **Degradation of kinetically-stable o/w emulsions**. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 107, n. 2, p. 125-155, 2004.

CAPELLETTI, R. V. **Avaliação da atividade de biocidas em biofilmes formados a partir de fluido de corte utilizado na usinagem de metais**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP. 2006.

CENTRO DE INFORMAÇÃO METAL MECÂNICA (CIMM) Publicado em 2008. Disponível em: <http://www.cimm.com.br/portal/verbetes/exibir/451-usinagem> Acessado em: 26 de outubro de 2016.

CETESB. **Ensaio de genotoxicidade, saiba mais**. Disponível em: <http://laboratorios.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/ensaios-genotoxicidade-saiba-mais.pdf> Acessado em 5 de junho de 2017

CHENG, Christina; PHIPPS, David; ALKHADDAR, Rafid M. **Treatment of spent metalworking fluids**. *WaterResearch*, v. 39, n. 17, p. 4051-4063, 2005

CORRÊA, N. S. **Qualidade fisiológica e bioquímica de cultivares de cebola submetida a concentrações de cloreto de sódio**. 46f Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Fisiologia Vegetal. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas-RS. 2012

CUCHIARA, C.C.; BORGES, C.S.; BOBROWSKI, V.L. **Sistema teste de Allium cepa como bioindicador da citogenotoxicidade de cursos d'água**. *Revista de Tecnologia & Ciência Agropecuária*, João Pessoa, Paraíba, v.6, n.1, p.33-38, mar. 2012.

DAMASCENO, L. C. **Tratamento de águas oleosas oriundas do processo de produção de óleo de dendê utilizando a flotação por ar dissolvido**. Trabalho de conclusão de Curso. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Rio Claro, SP. 2009.

DIAS, A. M. de P. et al. **Aspectos Nocivos De Fluidos De Corte Utilizados Em Processos Convencionais De Usinagem**. Tese de Doutorado. Tese (doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC. 2000.

DIAS, A. M. P.; SOARES, S. R. ; SCHROETER, R. B. ; WEINGAERTNER, W. L. ; TEIXEIRA, C. R. . **Aspectos nocivos de fluidos de corte utilizados em processos convencionais de usinagem**. In: I CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA DE FABRICAÇÃO, Curitiba, 2001.

DINIZ, A. E.; MARCONDES, F. C.; COPPINI, Nivaldo Lemos. **Tecnologia da usinagem dos materiais**. ArtliberEditora, 2006.

DROZDA, T., J.; WICK, C. (Ed.) **Tool and Manufacturing Engineers Handbook - Machining**. 4.ed. Dearborn, Michigan : Society of Manufacturing Engineers, 1983. v.1, p.4.1 -4 .5 3.

ÉL BARADIE, M., A. Cutting Fluids: Part II. **Recycling and Clean Machining**. Journal of Materials Processing Technology, Dublin, n.56, p.798-806, 1996.

EVSEEVA, T.I.; GERAS'KIN, S.A.; SHUKTOMOVA, I.I. **Genotoxicity and toxicity assay of water sampled from a radium production industry storage cell territory by means of Allium-test**. Journal of Environmental Radioactivity, Oxford, v. 68, p. 235-248, 2003. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0265931X03000547>>. Acesso em: 7 fev. 2012.

EYSENBACH, E. (org.), et al., **Pretreatment of industrial wastes – Manual of practice N. FD-3**, Water Environment Federation, Alexandria, USA, pp.110-122, 1994

FILHO, F. T. **A utilização de fluido de corte no fresamento do aço inoxidável 15-5ph..** 230 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica)- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2006

FISKESJÖ, G. **The Allium test as a standard in environmental monitoring**. Hereditas, v. 102, p. 99-112, 1985.

GONÇALVES, J. F. S. **Proposição de método de desenvolvimento de fluido de corte de base vegetal**. Tese de Doutorado. Tese (doutorado)–Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP. 2013.

IGNÁCIO, E. A. **Caracterização da legislação ambiental brasileira voltada para a utilização de fluidos de corte na indústria metal-mecânica**. 1998. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Florianópolis, SC.

LEME, D.M.; MARIN-MORALES, M.A. **Allium cepa test in environmental monitoring: A review on its application**. MutationResearch, Amsterdam, v. 682, n. 1, p. 71-81, 2009. Disponível em: . Acesso em: 11 fev. 2012.

LEOTTI, Vanessa Bielefeldt; BIRCK, Alan Rodrigues; RIBOLDI, João. **Comparação dos Testes de Aderência à Normalidade Kolmogorovsmirnov, Anderson-Darling, Cramer–Von Mises e Shapiro-Wilk por Simulação**. Simpósio de Estatística Aplicada à Experimentação Agronômica, v. 11, p. 192, 2005.

LISBOA, F. C.; MORAES, J. J. B.; HIRASHITA, M. A. **Fluidos de corte: Uma abordagem geral e novas tendências**. 2013.

MAGDICH, P.; SEMMENS, M. **The removal of oil from oil-water mixtures using selective oil filtration.** 1988. Minnesota, EUA.

MERRIAM-WEBSTER. **Merriam-Webster's collegiate dictionary.** Merriam-Webster, 2004.

MILACRON. **Treatment and disposal of used metalworking fluids.** Disponível em: <https://www.milacron.com/treatment-and-disposal-of-used-metalworking-fluids/>  
Acessado em : 9 de novembro de 2016.

MONARCA, S.; FERETTI, D.; COLLIVIGNARELLI, C.; GUZZELA, L.; ZERBINI, I.; BERTANZA, G.E.; PEDRAZZANI, R. **The influence of different disinfectants on mutagenicity and toxicity of urban wastewater.** *WaterResearch*, Londres, v. 34, n.17, p. 4261-4269, 2000. Disponível em: . Acesso em: 11 fev. 2012.

MUNIZ, C. A. S. **Novas formulações de fluidos de corte: otimização, propriedades e recuperação do óleo usado.** 2008. 175f. 2008. Tese de Doutorado. Tese (doutorado)-Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

PALÁCIO, M. S.; CUNHA, B. M.; ESPINOZA-QUINONES, R. F.; NOGUEIRA, A. D.; **Toxicidade de metais em soluções aquosas: um bioensaio para sala de aula.** *Química e Sociedade*, v. 35, n. 2, p. 79-83, mai. 2013.

PAWLAK, Zenon et al. **The tribochemical and micellar aspects of cutting fluids.** *Tribology International*, v. 38, n. 1, p. 1-4, 2005.

PINTO, M. J. **Estratégia e viabilidade econômica no processo de regeneração do óleo lubrificante mineral usado em equipamentos industriais.** Xxxi encontro nacional de engenharia de produção– Belo Horizonte, 2011

POLITO, D.; MELLA, C.; THOMÉ, R.; BIANCHI, E.C.; AGUIAR, P.R **Crescimento de microrganismos nos fluidos de corte.** XIII SIMPEP - Bauru, 2006.

QUEIROZ, J. L.L. **Desenvolvimento de um protótipo de software para controle da variável ambiental na utilização do fluido de corte.** 2001. 160 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) - Faculdade de Engenharia de Produção, Florianópolis, 2001.

RICHTER, C. A.; NETO, JMA. **Tratamento de água: tecnologia atualizada.** 7. reimpressão. São Paulo: Blucher, p. 332, 2007.

ROCHA, A. A. **Ciências do ambiente, saneamento, saúde pública.** In: Ciências do ambiente, saneamento, saúde pública. Universidade de São Paulo. Faculdade de Saúde Pública. Departamento de Saúde Ambiental, 1995.

ROSSMORE, H., W. **Microbiology of Metalworking Fluids: Deterioration, Disease and Disposal.** Lubrication Engineering, Park Ridge, Illinois, v.51, n.2, p.113-118, fev. 1995.

RUNGE, P. RF; DUARTE, G. N. **Lubrificantes nas indústrias – Produção, manutenção e controle.** Cotia, SP, Brasil, TriboconceptEdiçõesTécnicas, p. 71-171, 1990.

SILVA, P S. **Avaliação da toxicidade e genotoxicidade das águas do rio Criciúma (SC) utilizando como organismos bioindicadores Artemiasp., Daphnia magna e Allium cepa L.**Trabalho de Conclusão de Curso, UNESC, 2008.

TEIXEIRA, C., R.; Schroeter, R., B.; Weingaertner, W., L. **Aspectos ecológicos nos processos de usinagem,** Revista Metal-Mecânica, Junho/Julho, São Paulo, n.101, pp.68-76. 1999.