



Gestão de um Resíduo de um Fluido de Corte

NUNO FILIPE PINHO E COSTA

Julho de 2020

Departamento de Engenharia Química

Mestrado de Engenharia Química

Dissertação / Estágio

Gestão de um Resíduo de um Fluido de Corte



Data: sábado, 4 de julho de 2020

Autor:

Nuno Costa - 1140970

Orientadores:

- Engenheiro Abel Duarte (ISEP)

- Engenheira Sónia Silva (WEG)

Dissertação Submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, ramo opcional em Energias e Biorrefinaria.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de fazer um agradecimento geral a todos os que me apoiaram nesta caminhada como engenheiro. Seja por pensamentos, palavras ou ações, “a intenção é que conta”, e a todos os que me desejaram sucesso, o meu muito obrigado!

Mais concretamente, existem algumas pessoas ao qual gostaria de salientar o meu apreço.

Na origem desta caminhada, encontram-se os meus amados pais, que mesmo tendo caído e recomeçando do zero, sempre me apoiaram e nunca me julgaram. Pelo amor incondicional, o meu muito obrigado: se todos os pais fossem como vocês, o mundo seria um lugar ideal! Nota pessoal: os meus pais e foram os patrocinadores oficiais nos meus tempos de faculdade!

Falando de pais, tive a sorte de poder contar com mais dois pais, ainda que não oficiais: os meus avós maternos tomaram conta de mim tanto como os meus pais. Eu sou quem sou graças a eles também. Um especial obrigado para a minha querida avó, e um grande abraço e dedicatória para o meu avô, que mesmo com a quarta classe, “mete-me num bolso” com as suas metodologias, raciocínios lógicos e enorme criatividade para construir e concertar seja o que for. Grandes são as pessoas que transformam a sua profissão em arte, e como tal, o meu avô é mestre – muito mais do que eu jamais poderei vir a ser!

Partindo para os meus grandes amigos, tenho em especial consideração a minha grande camarada e sócia, Sara Silva. Esta grande pessoa sempre esteve lá quando mais precisei, sempre me incentivou e apoiou. A enorme força de espírito dela sempre me inspiraram a dar o melhor de mim, não só na tese, mas também em tudo na vida... por isso, o meu muito obrigado!

Outra grande amiga é a Cátia Gomes, a pessoa que me inspirou a expandir horizontes e perspetivas, e que me ensinou que a ambição pode ser algo muito positivo. Mais do que qualquer pessoa, a minha verdadeira vontade de fazer mestrado nasceu a partir de uma conversa com ela. Portanto, a esta maravilhosa pessoa, que também esteve e está na linha da frente ao combate do coronavírus, na Inglaterra, um bem-haja, e o meu muito obrigado!

Cá por Portugal, destaco a boa amizade da Cátia Pereira. Eu estudei e realizei boa parte deste relatório na companhia dela e dos seus estudos. Por tal camaradagem, conversas sobre tudo e sobre nada, companhia e incentivo mútuo para estudar, e claro, não podendo esquecer as doses de café (“sem açúcar!”), o meu grande obrigado!

Tive ainda a sorte de experienciar uma boa camaradagem e trocar ideias e perspectivas de trabalho fascinantes com o Diogo Ribeiro. Aprendi e cresci muito graças a ele. Portanto, boa sorte com a carreira, um grande abraço e um obrigado ainda maior!

Partindo agora para as pessoas que partilharam comigo estes dois anos de mestrado, um grande obrigado pela companhia e por me “aturarem!” Para os meus colegas que tive a oportunidade de conhecer, e para todos os professores com quem tive a felicidade de ouvir e aprender, desejo boa sorte e um grande obrigado por contribuírem para o meu crescimento pessoal e profissional.

Destes meus colegas, começo por destacar o meu grande camarada, João Pereira. Entre as conversas e boleias até ao metro, passando por entreajuda nos trabalhos de grupo (mesmo sendo de grupos diferentes), e boa companhia nas horas de jantar e café, um grande obrigado!

A outra grande colega que gostaria de agradecer é a Daniela Borges. Esta baixinha, que mostra que o tamanho de uma pessoa não se mede aos palmos (nem aos centímetros!), deu-me a oportunidade de aprender o que realmente significa trabalhar em equipa, confiar no trabalho das outras pessoas e ainda mais difícil, confiar no meu próprio trabalho. Portanto à Daniela “rédeas curtas” Borges, um bem-haja! Chefe, muito obrigado!

Por fim e mais concretamente à realização deste “pequeno relatório”, tenho a agradecer a todos os que me ajudaram e contribuíram para que eu conseguisse realizar a minha tese.

Começando pelos professores que, mesmo não sendo meus orientadores oficiais de tese, abriram-me as suas portas, aconselharam-me e ajudaram-me, um muito obrigado! Verdadeiro professor, mais do que ensinar bem, é ter gosto de ensinar, mesmo não sendo por obrigação, e o ISEP tem a sorte de poder contar com verdadeiros professores.

Também saliento todos os funcionários que, mesmo não sendo professores, também me ensinaram e apoiaram. Desde os técnicos dos diferentes laboratórios, aos colegas dos centros de investigação GRAQ e CIETI, e ainda professores e técnicos dos laboratórios de engenharia mecânica, um muito obrigado pelas portas abertas e pelos recursos e tempo que nunca me faltaram!

E como num estágio não é apenas o ISEP que esteve responsável por mim, mas sim a empresa onde tive o prazer de estar, um grande obrigado à empresa WEG. Gostaria de salientar que a empresa WEG não tinha protocolos estabelecidos com o ISEP. Isto para dizer que, não sendo da sua obrigação, a empresa acolheu-me de braços abertos, e as pessoas foram sempre

impecáveis, permitindo-me focar no meu trabalho, disponibilizando-me todos os recursos que precisei, e acima de tudo, gerando e mantendo um excelente ambiente de cordialidade, simpatia e respeito e camaradagem. Este último ponto dou especial valor porque para além de raro e difícil, um bom ambiente de trabalho contribui para que uma pessoa trabalhe com gosto e com vontade, e é a chave para que uma empresa funcione na melhor das suas capacidades! Por isso, um especial obrigado a todos os colegas da empresa com quem tive a sorte de estar!

Gostaria então de agradecer à minha orientadora da empresa WEG, a engenheira Sónia Silva. A engenheira tomou a iniciativa de despender do seu precioso tempo de trabalho para acompanhar o meu percurso na empresa. Os seus conselhos fizeram-me adotar melhores perspetivas, princípios e metodologias, e as suas críticas sempre foram assertivas e firmes, mas sempre construtivas e motivadoras, salientando ainda o respeito que sempre teve por mim, tratando-me como igual (mesmo sendo estagiário e inexperiente). Como tal um muito obrigado!

E falando de orientadores, gostaria de mencionar o engenheiro Abel Duarte. Tive a sorte de poder contar com a ajuda de um professor perfeccionista, detalhista e sempre disponível para me ouvir e aconselhar quando tinha dúvidas. Sempre me acompanhou em todas as minhas ideias e ensaios experimentais, indicou-me pessoas que me poderiam ajudar e dar uma perspetiva diferente, indicou-me recursos valiosos para o meu trabalho (sejam ideias que não tinha pensado antes, ou artigos que me ajudaram a aprofundar o meu relatório), e ainda ofereceu explicações simples e assertivas que me permitiram aprender e aprofundar os meus conhecimentos. Não poderia pedir mais do professor Abel como professor e orientador!

Por fim, um agradecimento geral ao estabelecimento de ensino superior de engenharia, ISEP, pela disponibilidade de recursos, pelos espetaculares funcionários e por tudo mais que fizeram com que nunca me faltasse nada.

A todos acima mencionados, direta ou indiretamente, um enorme obrigado! Se consegui chegar onde cheguei, é porque vocês estiveram lá!

Sumário

No âmbito de formulação de uma tese de mestrado, foi apresentado um contexto-problema pela empresa WEG, que passa por encontrar uma solução para um resíduo final proveniente do processo industrial. Trata-se de uma mistura de efluentes de um fluído de corte, em forma de emulsão óleo em água, de concentração real média de 8 % (V/V) que pode ainda conter, quer dissolvidos, quer em suspensão, partículas metálicas provenientes do processo de maquinação.

Várias alternativas surgiram, desde o tratamento do fluído à prevenção na fonte, nomeadamente a redução do caudal de entrada deste ou substituição por um resíduo de matriz vegetal que seja biodegradável e que não comprometa os equipamentos, a qualidade do produto maquinado ou o processo em si. Porém, as medidas de prevenção na fonte foram abandonadas devido à complexidade do estudo e da exigência de recursos e tempo (no caso da possibilidade de um novo fluído de corte), ou da impraticabilidade do método (no caso da redução do caudal de entrada do fluído de corte).

Foram realizadas análises ao fluído de corte original e ao resíduo. Relativamente ao fluído de corte original, uma análise por espectrofotometria por infravermelho revelou uma probabilidade deste fluído apresentar grupos carbonilo, álcoois e ainda ligações duplas características de alcenos. Já uma análise por espectrometria por raio X revelou um teor de enxofre de 0,313 % (m/m) bem como uma presença mais forte (embora qualitativa) dos iões cálcio, escândio, titânio e vanádio e mais moderada dos iões germânio e gálio.

Relativamente ao resíduo final, uma análise por espectrometria por raio X revelou um valor médio do teor de enxofre de 0,0335 % (m/m), bem como resultados de presença de iões muito semelhantes às do fluído de corte original, salientando apenas um acréscimo da presença de zinco, que se acredita ser do desgaste dos esmeris durante o processo. Obteve-se ainda valores médios de 2797 mg.L⁻¹ para os sólidos suspensos totais, 8,86 para o valor de pH e para a condutividade um valor médio de 1221 µS.cm⁻¹.

Diversos ensaios experimentais que visam a quebra da emulsão foram realizados, como flotação por ar e por ar dissolvido, coagulação e ainda uma mistura das operações de acidificação, arrefecimento e adição de cloreto de sódio. Destes, apenas este último levou a um resultado positivo no que toca à quebra da emulsão, pelo que foi possível a obtenção de duas fases distintas, conseguindo-se a separação destas fases através de um processo de decantação.

Apesar do não ter sido possível ainda o tratamento completo do efluente de resíduo, a separação das duas fases permite a simplificação de tratamento deste resíduo, bem como a possibilidade de redução deste caudal em cerca de 92 %, contribuindo economicamente e ambientalmente para o desenvolvimento da empresa.

Palavras-Chave:

Fluído de Corte; Emulsão; Flotação; Coagulação; Acidificação e Adição de Cloreto de Sódio a Frio.

Abstract

For the realization of a master's degree's thesis, WEG presented a context-problem that aims finding a solution for a residue that comes from their industrial process. This residue is an emulsion of oil in water, in real medium concentration of 8 %, (V/V) that may also contain metallic particles, be dissolved or suspended, that could come from the maqui nation process.

There are different options, since residue managing till prevention of it, for example the reduction of its inflow or replacing the cutting fluid for a biodegradable one which doesn't compromise the machines, the final products or the industrial process. However, the reduction of the inflow was revealed as impractical and inviable in this situation, and finding one biodegradable fluid requires too much time and resources, meaning that the option is also inviable.

Different analysis were done in the original cutting fluid and its final residue. An infrared spectofotometry of the original cutting fluid revealed the presence of carbonile groups, alcohol groups and double covalent bonds, characteristic of alkenes. An X-rays spectrometry revealed a medium concentration of sulphur of 0,313 % (m/m), as well as a strong presence (though qualitatively) of the calcium, titanium, scandium and vanadium ions and moderate presence of germanium and gallium ions.

For the final residue, an X-rays spectrometry revealed a medium concentration of 0,0335 % (m/m) and a presence of ions almost identic to the original cutting fluid, with an exception of a rising in zinc, which may be due to the machining process. Also, there was found medium values of 2797 mg.L⁻¹ for the total suspended solids, 8,86 for pH and 1221 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ for the conductivity.

Different emulsion-breaking aimed process were tested, like air flotation, dissolved air flotation, coagulation, and a combination of acidification, cooling and use of sodium chloride. From all the above mentioned, only the last were a success, efficiently creating in two distinctive phases, which were separated via decantation.

Even though the goal of a completed treatment of this effluent was not yet reached, this phase separation simplifies significantly the treatment of this residue. Also, it allows a reduction

of the flow of approximately 92 %, making a large contribution economically and ambiently-wise.

Key-Words:

Cutting Fluid; Emulsion; Flotation; Coagulation; Acidification and Sodium Chloride Addition in Cold.

Nomenclatura

ADR – Acordo Europeu Relativo ao Transporte Internacional de Mercadorias Perigosas por Estrada

AF – Flotação por Ar (*Air Flotation*)

C_{coag.} – Concentração de coagulante

$\overline{C_{coag.}}$ – Concentração de coagulante média

Cond. – Condutividade

$\overline{Cond.}$ – Condutividade média

DAF – Flotação por Ar Dissolvido (*Dissolved Air Flotation*)

EF – Electroflotação (*Electroflotation*)

FF – Flotação por Espuma (*Froth Flotation*)

IV – Radiação na região do infravermelho

LER – Lista Europeia de Resíduos

MQL – Minimum Quantity of Lubrification

m/m – Razão percentual mássica

PS.V – Produto entre o volume de um reservatório e a sua pressão de operação máxima

RAC – Reservatórios sob pressão por ar comprimido

SST – Sólidos Suspensos Totais

\overline{SST} – Valor médio para os Sólidos Suspensos Totais

UV/Vis – Radiação na região do ultravioleta e do visível

VF – Flotação a Vácuo (*Vacuum Flotation*)

VLE – Valores Legalmente Exigidos

Índice

| | | |
|---------|--|----|
| 1 | Fundamentação Teórica | 1 |
| 1.1 | Maquinação e necessidade do fluído de corte | 1 |
| 1.2 | Sobre o fluído de corte..... | 2 |
| 1.3 | Contexto do Problema | 7 |
| 1.4 | Conceito de Emulsão | 8 |
| 1.5 | Alternativas existentes | 9 |
| 1.5.1 | Fluídos de corte alternativos | 9 |
| 1.5.2 | Quantidade Mínima de Lubrificante | 10 |
| 1.5.3 | Diferentes tratamentos possíveis..... | 11 |
| 1.6 | Análises de composição e propriedades | 12 |
| 1.6.1 | Espectrofotometria de absorção molecular por raio X | 13 |
| 1.6.2 | Espectrofotometria de absorção molecular por infravermelho | 14 |
| 1.7 | Gestão do resíduo | 14 |
| 1.7.1 | Políticas da Gestão de Resíduos..... | 14 |
| 1.7.2 | Legislação Em Vigor..... | 16 |
| 1.7.2.1 | Classificação como Substância Perigosa | 16 |
| 1.7.2.2 | Valores Legalmente Exigidos da água | 17 |
| 1.7.3 | Tratamentos abordados | 19 |
| 1.7.3.1 | Flotação | 19 |
| 1.7.3.2 | Coagulação | 22 |
| 1.7.3.3 | Acidificação, arrefecimento e adição de cloreto de sódio | 23 |
| 2 | Procedimentos Experimentais..... | 25 |

| | | |
|-----|---|----|
| 2.1 | Espectrofotometria de absorção molecular no infravermelho | 25 |
| 2.2 | Espectrofotometria de absorção molecular no raio X | 25 |
| 2.3 | Sólidos Suspensos Totais..... | 26 |
| 2.4 | Condutividade..... | 26 |
| 2.5 | Variação dos valores de pH | 26 |
| 2.6 | Flotação por Ar Dissolvido..... | 27 |
| 2.7 | Coagulação | 28 |
| 2.8 | Acidificação e adição de cloreto de sódio a frio..... | 29 |
| 3 | Resultados e Discussão | 31 |
| 3.1 | Espectrofotometria de absorção molecular no infravermelho | 31 |
| 3.2 | Espectrofotometria de absorção molecular no raio X | 32 |
| 3.3 | Sólidos Suspensos Totais..... | 34 |
| 3.4 | Condutividade..... | 35 |
| 3.5 | Variação dos valores de pH | 35 |
| 3.6 | Flotação por Ar Dissolvido..... | 37 |
| 3.7 | Coagulação | 37 |
| 3.8 | Acidificação e adição de cloreto de sódio a frio..... | 38 |
| 4 | Dimensionamentos..... | 39 |
| 4.1 | Flotação por Ar Dissolvido..... | 39 |
| 4.2 | Acidificação, e adição de cloreto de sódio a frio..... | 42 |
| 5 | Conclusões e Sugestões de Trabalhos Futuros | 43 |
| 6 | Bibliografia | 47 |

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1.1. Capacidades de lubrificação e refrigeração expectáveis de acordo com a matriz do fluído de corte. ^[1] | 3 |
| Figura 1.2. Comparação de diferentes tipos de fluídos de corte segundo diferentes parâmetros (adaptado de [1]). | 4 |
| Figura 1.3. Exemplo de modelo de hierarquia da gestão de resíduos. ^[31] | 15 |
| Figura 1.4. Processo de flotação por ar dissolvido com recirculação. ^[40] | 21 |
| Figura 2.1. Unidade laboratorial de flotação | 27 |
| Figura 3.1. Espectro de absorção no infravermelho de uma amostra de fluído de corte original. | 31 |
| Figura 3.2. Comparação dos catiões presentes, no fluído de corte original, do resíduo não filtrado e do resíduo filtrado, obtidos por análise por raio X. | 33 |
| Figura 3.3. Variação do pH do resíduo com a adição de uma solução de HCl de 1 mol.L ⁻¹ . .. | 36 |
| Figura 3.4. Variação do pH do resíduo com a adição de uma solução de NaOH de 1 mol.L ⁻¹ | 36 |
| Figura 4.1. Esquema representativo de uma unidade de flotação "peça por peça" adaptado ao espaço da empresa. | 39 |
| Figura 4.2. Dimensões do espaço fornecido pela empresa. | 40 |
| Figura 4.3. Dimensões dos recipientes. | 41 |
| Figura 4.4. Esquema representativo de uma unidade de coagulação ou de acidificação, arrefecimento e adição de cloreto de sódio. | 42 |

Índice de Tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1.1. Principais aditivos usados num fluído de corte (adaptado de [5, 6])..... | 5 |
| Tabela 1.2. Classificação das partículas por tamanhos. | 8 |
| Tabela 1.3. Classificação das misturas coloidais de acordo com os estados físicos das partículas e do meio. | 8 |
| Tabela 1.4. Parâmetros indicadores aplicados a águas de consumo humano. ^[36] | 17 |
| Tabela 1.5. Parâmetros químicos aplicados a águas de consumo humano. ^[36] | 18 |
| Tabela 2.1. Primeira série de ensaios de coagulação. | 28 |
| Tabela 2.2. Segunda série de ensaios de coagulação. | 28 |
| Tabela 2.3. Terceira série de ensaios de coagulação. | 29 |
| Tabela 3.1. Comparação entre os teores de enxofre presentes no fluído de corte original, do resíduo não filtrado e do resíduo filtrado, obtidos por análise por raio X..... | 32 |
| Tabela 3.2. Resultados obtidos por análise aos sólidos suspensos totais de uma amostra do resíduo. | 34 |
| Tabela 3.3. Resultados obtidos por análise à condutividade de uma amostra do resíduo. | 35 |

Índice de Equações

| | |
|--------------------------|----|
| Equação 1.1 | 23 |
| Equação 1.2 | 23 |

1 Fundamentação Teórica

1.1 Maquinação e necessidade do fluído de corte

Designa-se por maquinação o conjunto de operações mecânicas aplicadas a uma matéria-prima sólida de alta dureza com o objetivo de produzir uma peça final.^[1] É um conceito com elevada maturidade tecnológica e que é já aplicada em diversos setores, como por exemplo o setor metalúrgico, ou automóvel. A empresa WEG, situada na Maia, dedica-se à produção de motores elétricos, recorrendo a processos de Maquinagem.

No setor metalúrgico existem diversas formas de se trabalhar uma peça, de acordo com o formato final pretendido. As principais operações em que se aplica o fluído de corte são classificadas como maquinação geral (torneamento, furação e fresagem) ou maquinação severa (escareado, roscagem e furação profunda), existindo ainda operações como eletroerosão, brochagem, torneamento, corte, “honing”, talhagem por engrenagem e retificação.^[1] Estas operações são aplicadas com diferentes objetivos, a fim de produzir a peça desejada.

No processo de fabrico de motores elétricos, as diferentes partes do motor são desenvolvidas em diferentes equipamentos, onde ocorrem processos de maquinação. Estes processos levam ao desgaste das pontas do esmeril, levando a um aumento da superfície de contacto, e como tal, a um aumento mais significativo da temperatura.^[2]

O nível elevado de energia e altas temperaturas levam a uma redução do tempo de vida útil do esmeril. Pode ainda levar a deformações plásticas neste, levando a uma redução da precisão dimensional e geométrica da peça produzida, traduzindo-se numa redução da qualidade.^[3] Porém, o calor gerado pela fricção (constante e elevada) é transferida maioritariamente para a peça, devido à baixa condutividade térmica do esmeril, a temperaturas mais elevadas. Se não houver a remoção adequada de calor, a peça será sujeita a danos térmicos, como por exemplo fraturas, queimaduras ou até alterações na própria microestrutura.^[4]

Como tal, torna-se necessário o uso de um fluído com a capacidade de não só lubrificar a superfície de contacto entre a peça e o equipamento, como também de remover o calor gerado. Este fluído é denominado de fluído de corte.

Além destas duas principais vantagens, o fluído de corte apresenta também propriedades anticorrosivas, promove uma limpeza constante do equipamento e da peça, removendo outras impurezas, e o seu uso (normalmente pressurizado) permite que haja a dispersão de lascas metálicas formadas pelo processo.^[2] Os efeitos de lubrificação e de remoção de calor, ao reduzir drasticamente o desgaste térmico da peça e do esmeril, promove o aumento da qualidade final da peça e o próprio esmeril também beneficia destas vantagens, vindo ser aumentado o seu tempo de vida útil. Isto leva a uma maior produtividade e a possibilidade de velocidades de abrasão superiores, reduzindo a rugosidade da superfície de contacto.^[4]

1.2 Sobre o fluído de corte

Os fluídos de corte são óleos aplicados no processo de maquinação, diretamente na superfície de contacto entre as duas peças. Tem como principais funções a remoção de calor e a lubrificação das peças em contacto.

Estes fluídos são classificados de acordo com a sua composição de matriz. Esta pode ser de origem mineral (obtido a partir da destilação do crude, normalmente em refinarias), ou sintética (obtido através de uma reação química a partir de hidrocarbonetos). Dentro dos fluídos de corte sintéticos, há uma divisão entre os totalmente sintéticos (que não apresentam na sua composição fluído de base mineral) e os parcialmente sintéticos (que apresentam na sua composição uma fração de fluído de base mineral). Dentro desta divisão encontram-se os fluídos emulsionáveis, que são preparados laboratorialmente para serem diluídos em água. Estes adotam boas capacidades de lubrificação e refrigeração, tornando-se assim a escolha mais eficiente para os contextos que necessitem de um fluído que desempenhe ambos estes papéis.^[5]

A figura 1.1 mostra uma comparação básica entre estes três tipos de fluídos de corte e a sua capacidade de lubrificação e refrigeração.

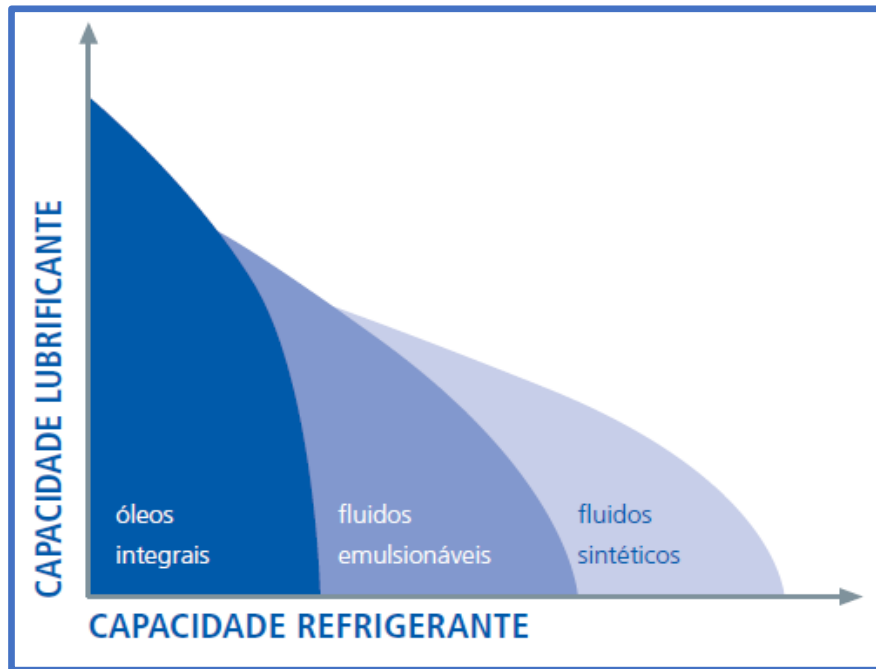


Figura 1.1. Capacidades de lubrificação e refrigeração expectáveis de acordo com a matriz do fluido de corte.^[1]

Recentemente surgiram mais dois grupos. A primeira, onde a sua matriz é vegetal, são os designados bio-óleos, e apresentam vantagens do ponto de vista ambiental. O outro grupo representa fluídos destinados a um processo prévio de atomização findando a sua aplicação sob a forma de aerossol. Estes são utilizados na denominada técnica de Quantidade Mínima de Lubrificante (*MQL – Minium Quantity of Lubrificant*).^[1]

A figura 1.2 apresenta informações mais detalhadas sobre as características de cada tipo de fluído de corte.

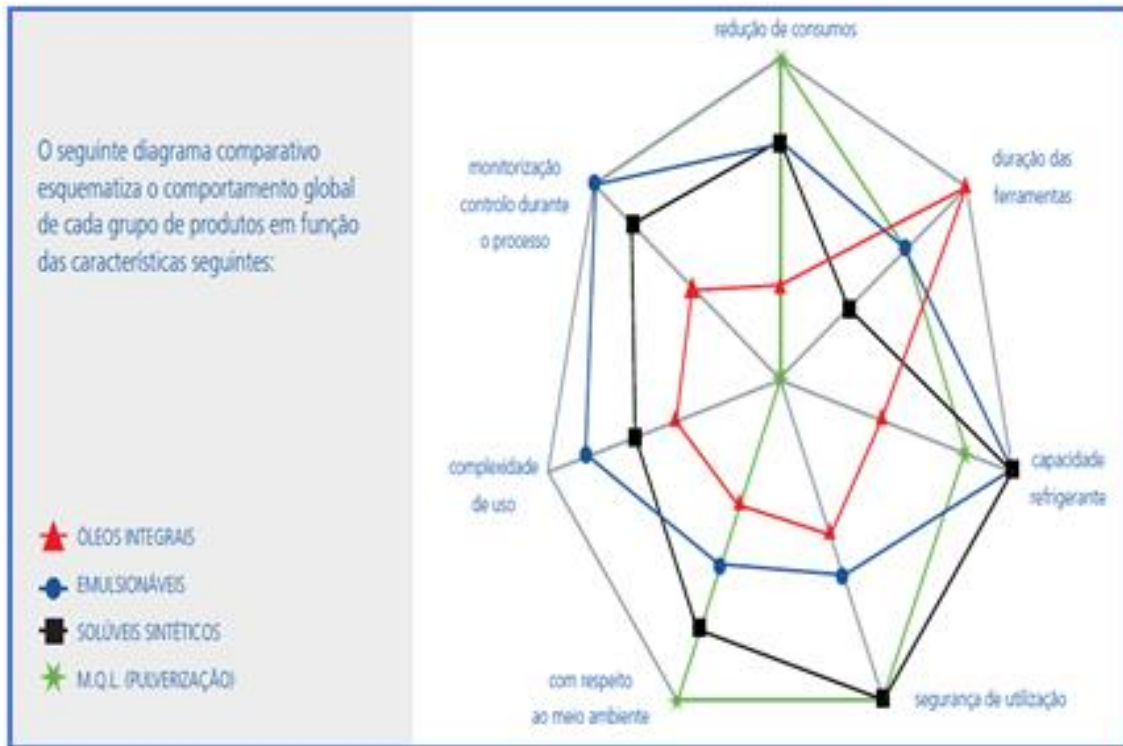


Figura 1.2. Comparação de diferentes tipos de fluídos de corte segundo diferentes parâmetros (adaptado de [1]).

Existem ainda um conjunto de compostos que são adicionados aos fluídos de corte iniciais, em ordem a melhorar uma dada característica importante para a operação. Estes compostos são geralmente designados por aditivos, e estes são em grande número, fomentando diversas características do fluído de corte final.

Estes aditivos variam de fluído para fluído, dando origem a uma inúmera quantidade de óleos diferentes, não só havendo enormes variações entre os diferentes setores industriais, mas também dentro do próprio setor. É de realçar que estes aditivos são extremamente importantes para o desempenho do fluído de corte, mas também apresentam alguns inconvenientes, como o aumento da complexidade do fluído de corte, o que pode levar a uma acrescida dificuldade do tratamento do resíduo proveniente deste. Portanto, resume-se a um equilíbrio entre as melhorias na performance do fluído de corte e a complexidade do tratamento do resíduo por ele formado.

A tabela 1.1 revela a classificação dos aditivos segundo o seu papel.

Tabela 1.1. Principais aditivos usados num fluido de corte (adaptado de [5, 6]).

| Tipo de Aditivo | Efeito |
|---------------------------------------|--|
| Ampliadores da Temperatura de Ignição | Permite com que o fluido trabalhe em segurança a temperaturas mais elevadas. |
| Anticorrosivos | Protege as peças de reações de corrosão promovidas pelos ácidos presentes no fluido. |
| Anti-Desgaste | Melhora a camada de retenção produzida entre as superfícies de contacto. |
| Anti-Espuma | Previne a formação de bolhas quando o fluido é exposto ao batimento com a superfície de contacto. |
| Antioxidantes | Reduz as reações de oxidação promovidas pelo oxigénio do ar a altas temperaturas. |
| Biocidas | Previne o possível desenvolvimento de microorganismos no fluido de corte. |
| Emulsionantes | Permite que o fluido de corte misture com a água, formando uma emulsão. |
| Extrema Pressão | Em condições de pressão elevadas, impede o contacto entre superfícies caso a película lubrificante quebre. |
| Preventores de Odores | Reduz os odores característicos e/ou desagradáveis que o fluido de corte possa apresentar. |
| Redutores do Ponto de Fluxão | Previne a cristalização a temperaturas reduzidas. |
| Reguladores do Índice de Viscosidade | Regula e estabiliza o índice de viscosidade do fluido de corte para variações de temperatura. |
| Reguladores do pH | Regula o pH do fluido de corte. |

Para o funcionamento eficaz do fluido de corte, este deve apresentar os valores adequados para alguns parâmetros que têm influência no processo de maquinação. Apresentam-se de seguida, algumas das principais características inerentes associadas ao funcionamento dos fluidos de corte:

- ✓ **Viscosidade:** é a característica mais importante quando o principal objetivo do fluido de corte é a lubrificação. Quanto mais viscoso, mais resistente é a película de fluido que se forma entre as duas superfícies em movimento. Em lubrificação, aplica-se o conceito de viscosidade cinemática, que se trata de um quociente entre a viscosidade dinâmica do fluido de corte e a sua densidade. No sistema internacional, a unidade da viscosidade cinemática é o $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$, ou cSt (centistoke).^[5]
- ✓ **Índice de Viscosidade:** Trata-se de um parâmetro empírico que estabelece a relação entre a variação da viscosidade com a variação das condições de temperatura e pressão

em que o fluído de corte está sujeito. Quanto maior o valor deste índice, mais estável é a viscosidade do fluído de corte com a variação das condições de operação.^[6] Esta característica destaca-se devido às diferentes condições que o fluído de corte experimenta ao longo do processo: este, frio, é diretamente injetado nas superfícies de contacto, e tenderá a aquecer devido ao calor gerado pelas forças de atrito entre as superfícies.^[5]

- ✓ **pH:** Esta característica é essencial, pelo que os metais reagem com substâncias ácidas, promovendo reações de corrosão que comprometem a qualidade final da peça e o tempo de vida útil do esmeril.^[5]

- ✓ **Temperatura de Degradação:** Corresponde à temperatura a que começa a ocorrer quebras nas ligações intramoleculares de uma substância por ação do calor. Este parâmetro é essencial pois não só está diretamente ligado ao tempo de vida útil do fluído de corte e o número de recirculações que se pode realizar, como também a degradação deste por ação do calor dá origem a radicais livres, que podem reagir com o oxigénio presente no ar, o que pode levar a reações de corrosão.^[5]

O fluído de corte usado neste trabalho é denominado de ECOCOOL MS 335, da marca Fuchs. É um fluído solúvel em água, baseado em componentes sintéticos e isento de boro (tóxico quando presente na água), aminas secundárias (tendem a reagir com compostos azotados, formando nitrosaminas, que é considerado uma substância cancerígena) e sem libertadores de formaldeído (cancerígeno).^[7] Trata-se de um líquido castanho, com um valor de pH alcalino (9,2 a 9,6), de densidade semelhante à água (0,99 g.cm⁻³ a 15 °C), preparado com fluídos com grupos éster a partir de emulsionantes aniónicos, aditivos anticorrosivos e solubilizantes à base de glicol.^[8] Embora a sua composição permita a sua maquinação na maioria dos metais, este produto está indicado para a maquinação de alumínio.^[9] Este produto é usado em vários equipamentos, sendo a concentração usada variável. No entanto, pode-se assumir uma concentração real média em óleo de 8 %.

As fichas sobre o produto, fornecidas pelo fornecedor, não revelam quaisquer outras informações, tanto sobre a sua estrutura química, como propriedades físicas ou químicas. Uma das propriedades de interesse seria, por exemplo, as suas temperaturas de ignição e de

degradação, dado que seria prejudicial o fluído de corte sofrer degradação ou ignição durante o seu uso. Dada a falta de propriedades fornecidas, análises laboratoriais precisam de ser feitas, em ordem a se obter tais informações.

1.3 Contexto do Problema

O fluído de corte, sendo a sua composição de origem mineral ou sintética, acarreta algumas desvantagens, como o risco de saúde para o operador, ou o impacto ambiental negativo provocado pelo resíduo.

Normalmente os fluídos de corte apresentam alguns bactericidas e fungicidas, que ao reagirem com outras substâncias, podem trazer riscos para a saúde do utilizador.^[2] O fluído de corte é por norma pressurizado, no que resulta na produção de aerossóis. O utilizador pode ter o fluído de corte em contacto direto com a sua pele e levar a dermatites, ou inalar vapores formados, podendo causar problemas respiratórios e digestivos.^[3]

Estes fluídos também contaminam o solo, a água e o próprio ar, derivado a processos de uso (a sua emulsão em água, por exemplo). A gestão deste resíduo é complexa, e torna-se vantajoso uma separação inicial da emulsão de fluído em água nas suas fases aquosa e orgânica, e consequente tratamento de cada uma dessas fases, em ordem a simplificar e os tratamentos a se efetuar.^[2] Acumulado com o preço do fluído de corte, a sua aplicação, a manutenção e o tratamento final, pode levar a custos que podem chegar a ser duas vezes mais elevados que o custo de aquisição de um esmeril.^[4]

Recentemente, o consumo energético, a poluição do ar e os resíduos gerados a nível industrial despertaram o interesse das autoridades públicas, e o ambiente tem ganho cada vez mais destaque no paradigma da sustentabilidade, uma vez que o seu detrimento reduz a qualidade de vida da população em geral. Dada a pressão acrescida das entidades ambientais, bem como da própria opinião pública, a legislação ambiental tem vinda a ser cada vez mais rígida.^[10] Por consequente e juntamente com os riscos de saúde associados ao manuseio do fluído de corte, bem com a acumulação de custos, esta situação torna-se um problema de acrescido interesse, ao qual diferentes soluções têm vindo a ser estudadas.^[2]

1.4 Conceito de Emulsão ^[11]

Todas as partículas podem ser classificadas de acordo com o seu tamanho. Este fator leva, de uma maneira muito simplista, a que as partículas adquiram certas propriedades distintas umas das outras. Como tal, a estas foram atribuídas diferentes semânticas, tabela 1.2.

Tabela 1.2. Classificação das partículas por tamanhos.

| Classificação | Gama de Tamanhos | Características |
|----------------------|-------------------------|-------------------------------|
| Espécies Dissolvidas | < 1 nm | Dissolvem-se no meio |
| Coloides | 1 nm - 1000 nm | Aglomeram-se por agregação |
| Partículas | > 1000 nm | Aglomeram-se por sedimentação |

Outra classificação encontrada em referências bibliográficas adotam uma abordagem mais prática e experimental. Esta classificação dita apenas que coloides são partículas que permeiam filtros entre 0,1 µm e 1 µm, no entanto, ficam retidos num ultrafiltro.

Por sua vez, as misturas coloidais podem ser classificadas de acordo com os estados físicos das partículas e do meio, tabela 1.3.

Tabela 1.3. Classificação das misturas coloidais de acordo com os estados físicos das partículas e do meio.

| Classificação | Estado Físico da Partícula | Estado Físico do Meio |
|----------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| Espuma | Gás | Líquido |
| Emulsão | Líquido | Sólido ou Líquido |
| Sol | Sólido | Líquido |
| Gel | Líquido | Sólido ou Líquido |
| Aerossol | Sólido ou Líquido | Gás |

As partículas coloidais que se encontram numa gama de tamanhos intermédia, adquirem um comportamento mais complexo, pelo que estas partículas são pequenas o suficiente para sofrerem o efeito de movimento browniano, mas simultaneamente, grandes o suficiente para apresentarem algumas propriedades de partículas, como por exemplo carga à superfície e possibilidade de alteração de estrutura.

1.5 Alternativas existentes

Em ordem a dar uma solução ao conjunto de inconvenientes do fluído de corte, diversas estratégias foram estudadas, cada uma com as suas vantagens e desvantagens. As perspetivas mais recentes têm por base um destes três aspetos:

- ✓ Procura de um fluído alternativo que consiga substituir o fluído de corte convencional sem comprometer a qualidade do produto final;
- ✓ Optimização do caudal de fluído de corte de entrada;
- ✓ Alternativas mais sustentáveis de tratamento do resíduo final.

1.5.1 Fluídos de corte alternativos

Em ordem a desenvolver um fluído de corte alternativo, vários estudos têm vindo a ser realizados. *Del Sol et al.* efetuaram um estudo de comparação entre líquidos iónicos, proóticos e apróticos, isento de halogéneos, água, um fluído de corte convencional e maquinação a seco, e revelou que o uso de uma emulsão de um líquido iónico (1 %) consegue diminuir a fricção apresenta resultados satisfatórios.^[12] Por sua vez, *Burton et al* focaram-se no uso de um processo de atomização por ultrassons em ordem a obter uma emulsão sem recorrer a tensioativos.^[13]

No entanto, a maioria dos estudos nesta área apontam para um factor em comum: o bio-óleo. Trata-se de um fluído de origem vegetal que serve de matriz, onde lhe são adicionados compostos que lhe conferem apenas as características necessárias para desempenhar o papel de um fluído de corte convencional, nomeadamente um emulsionante, um anticorrosivo, um antioxidante e um biocida. A sua preparação acredita-se ser simples e económica, e a principal vantagem é a sua biodegradabilidade, sem comprometer o seu funcionamento.^[13]

Convém relembrar, no entanto, que os resultados de todos estes estudos remontam apenas para as circunstâncias específicas dos estudos realizados. Por outro lado, ensaios experimentais nas circunstâncias do contexto em causa seriam necessários, para uma possível substituição do fluído de corte atualmente em uso.

1.5.2 Quantidade Mínima de Lubrificante

Perante os problemas ambientais e riscos para a saúde humana bem definidos, inicialmente vários estudos foram realizados com maquinação a seco (sem o uso de fluído de corte). Contudo, apesar de este procedimento apresentar vantagens ambientais, os problemas da ausência de um fluído de corte acima mencionados surgem, colocando em causa a qualidade da peça e o tempo de vida útil do esmeril.^[14]

Sendo necessário um compromisso entre as vantagens do uso de um fluído de corte, e o seu uso em quantidades reduzidas, várias alternativas têm vindo a ser testadas, com diversos graus de sucesso. Estudos recentes têm vindo a relatar um processo onde uma pequena quantidade (20 a 240 mL.h⁻¹, relativamente ao método tradicional onde entram aproximadamente 6 m³.h⁻¹ ^[10]) de fluído de corte é atomizada via uma corrente de ar pressurizado (4 a 6 kgf.cm⁻² ^[15]), e pulverizado diretamente sobre a área de contacto entre o esmeril e a peça, a um dado ângulo (30° provando ser o mais eficiente).^[4] Em teoria, a quantidade de fluído de corte seria a mínima para criar uma película fina sobre a área de trabalho. A lubrificação seria dada pelo fluído de corte enquanto a dissipação de calor seria dada maioritariamente pela corrente de ar comprimido. Por conveniência, denominaram este processo de Quantidade Mínima de Lubrificante, ou em inglês, *Minimum Quantity of Lubrification* (MQL).^[15]

Além das vantagens ambientais e económicas (redução de caudal de fluído usado, não sendo necessário a instalação de um sistema de filtração e recirculação, redução de biocidas e fungicidas, etc. ^[16]), este método demonstra resultados positivos comparado ao método tradicional, nomeadamente o aumento da capacidade de lubrificação, e redução consequente da potência de abrasão, energia específica e desgaste do esmeril.

No entanto, esta técnica também apresenta alguns inconvenientes, nomeadamente a incapacidade de garantir com fiabilidade a remoção de calor no local.^[4] Mais ainda, este processo envolve o uso de um compressor de ar, traduzindo-se num custo de operação para a empresa. Outras desvantagens foram também relatadas, como a projeção das lascas metálicas ser dada em todas as direções ao invés de serem arrastadas (necessitando de uma maneira de limpeza constante do local), a formação de vapores indesejados (dada a natureza do fluído de corte ser atomizado e arrastado), e o nível de ruído produzido pelo compressor (que pode ser superior ao limite imposto por lei. Porém, todos estes inconvenientes podem ser facilmente

resolvidos se houver a possibilidade de uma adequação viável deste método ao contexto de trabalho.^[10]

Ensaio experimentais têm vindo a ser realizados no que toca a esta técnica. Para diferentes processos esmeris com diversos materiais, são realizadas avaliações de rugosidade superficial da peça, bem como a sua dureza, presença ou ausência de deformações ou microrroturas, desgaste do esmeril, temperaturas de trabalho, deformações geométricas, emissão acústica, vibrações geradas, entre outros parâmetros. Comparando os diferentes os métodos de aplicação do fluido de corte (a seco, MQL e convencional), varia-se ainda, na técnica MQL, caudais de ar, de fluido de corte ou pressão do ar de arraste. .^[11]

Este processo inicialmente era aplicado ao fluido de corte concentrado, no entanto, estudos têm vindo a ser realizados que remontam ao acréscimo de água ao fluido de corte. A adição de água (que apresenta capacidade refrigerante duas a três vezes superiora à do fluido de corte, mas que apresenta uma capacidade de lubrificação muito mais reduzida), permite a garantia da dissipação de calor, ao contrário da técnica MQL original, a troco, porém, de parte da capacidade de lubrificação.^[4]

Em suma, dado ao sucesso de diferentes ensaios realizados aplicando este método de introdução do fluido de corte, este processo tem vindo a ser cada vez mais usado em contexto industrial, otimizando o consumo deste fluido.^[10]

1.5.3 Diferentes tratamentos possíveis

Existem atualmente uma enorme variedade de métodos de tratamento de resíduos, desde métodos físicos, químicos, biológicos, etc. No caso das indústrias metalúrgicas, os efluentes apresentam um grau de complexidade de resíduos bastante elevado, dada a natureza dos fluidos usados. Como tal, o processo de tratamento mais certo apresenta um conjunto mais complexo de etapas, ao invés de um dado número de processos mais simples.

Métodos biológicos passam pelo uso de um microrganismo cuja sua natureza desenvolva reações que beneficiem, ou desempenhem uma dada função. Estes métodos apresentam baixo nível de consumo energético (dada a natureza dos reatores utilizados), baixa produção de

resíduos e flexibilidade económica dada a diversidade de métodos de operação. O maior inconveniente deste tipo de tratamentos, porém, é a sua falta de especificidade.^[17]

Sendo fundamental que os microrganismos se adaptem ao meio ambiente onde se encontram, o ideal seria escolher um microrganismo cujo habitat preferencial seja muito semelhante às condições do ambiente do resíduo. Por exemplo, *Perez et al* testaram o uso dos microrganismos *Epicoccum nigrum* e *Cladosporium sp.* num reator air-lift, apresentando resultados satisfatórios.^[18] Já os autores *Karadzic et al* usaram o resíduo, previamente tratado, como substrato para lipase extracelular alcalina de uma cultura de *Pseudomonas aeruginosa*, um microrganismo extremófilo que cresce naturalmente nos resíduos fluídos de corte minerais solúveis em água.^[19]

Outros tratamentos de natureza mais físico-química também foram testados. *Chen et al* recorreram a um processo mais recente que remonta ao uso de uma micromembrana eletroquímica, que provoca coalescência das partículas suspensas por efeito de um campo elétrico externo formado, permitindo a separação das duas fases da emulsão sem adição de reagentes químicos.^[20] Outro processo passa pela preevaporação com recurso a um álcool polivinílico (PVA) e um poliácridonitrilo (PAN) para desidratação da mistura ^[21], ou polidimetilohexano para a quebra da sua estrutura. ^[22]

Há ainda muitos outros processos de tratamento (ainda que dispendiosos) deste tipo de emulsões, como membranas orgânicas de ultrafiltração ^[23] ou com aplicação de fitas torcidas ^[24], descongelamento ^[25], combinação de descongelamento com cristalização ^[26], ou processos de oxidação, hidrotérmica ^[27] ou por água supercrítica. ^[28]

1.6 Análises de composição e propriedades

Em ordem a dar resposta à situação apresentada, é do interesse obter o máximo de informações pertinentes relativamente ao fluído em questão. Por esse motivo, diferentes análises foram realizadas ao fluído de corte original e ao resíduo obtido no final do processo de maquinação.

Para o efeito, recorreu-se a diferentes métodos instrumentais de análise, nomeadamente espectrofotometria de absorção molecular no raio X e espectrofotometria de absorção molecular no infravermelho, descritos na secção abaixo.

1.6.1 Espectrofotometria de absorção molecular por raio X ^[29]

Trata-se de um método baseado na mensurabilidade da emissão, absorção, dispersão, fluorescência e difração de radiação eletromagnética. São usados para análise qualitativa de todos os elementos da tabela periódica e quantitativa de todos os elementos da tabela periódica de número atômico superior ao do sódio.

A radiação de raio X apresenta um comprimento de onda bastante reduzido (0,5 a 100 Å), e provém de desacelerações de elétrons de alta energia ou de transições eletrônicas de elétrons que não sejam de valência. No entanto, a espectrometria por raio X trabalha com radiações numa gama entre 0,1 a 25 Å. As fontes de raio X, à semelhança dos emissores de raios ultravioleta, podem produzir espectros de linha ou espectros contínuos.

Os raios X são produzidos de 4 maneiras possíveis, para efeitos de análise:

- ✓ Bombardeamento de um metal com um feixe de elétrons;
- ✓ Exposição de uma substância a um feixe de raio X, gerando um feixe secundário de raio X de fluorescência;
- ✓ Uso de substância radioativa que se degrada, libertando raios X;
- ✓ Uso de um acelerador de partículas tipo *Synchrotron*.

O equipamento utilizado neste trabalho funciona da seguinte forma: um filamento quente emite um feixe acelerado de elétrons até um ânodo, onde se produz raios X. Por sua vez, esta radiação é emitida até ao cátodo, onde se encontra a amostra. Desta forma, cada elemento presente na amostra é ionizado, e posteriormente desionizado, emitindo um sinal, que é captado, modulado e apresentado sob a forma qualitativa e/ou quantitativa.

Como tal, os resultados apresentados pelo equipamento utilizado constituem valores de concentrações (% (m/m)) em enxofre presentes numa amostra e um gráfico qualitativo de intensidade (cps) por energia (keV), onde se pode identificar elementos da tabela periódica, correspondentes a uma respetiva zona específica do gráfico (inerente a esse elemento).

O enxofre é o único elemento que o equipamento utilizado gera valores quantitativos. No entanto, trata-se de uma informação de interesse, dado que o enxofre, para além de ser usado como um aditivo nos fluídos de corte (como um Extrema-Pressão), também apresenta alguns

inconvenientes a nível ambiental e de saúde humana, uma vez que o seu papel como aditivo é cumprido através da captação de moléculas de oxigénio do ar ambiente, dando origem a SO_x.

1.6.2 Espectrofotometria de absorção molecular por infravermelho [29]

Dado o baixo nível de energia inerente deste tipo de radiações, este método baseia-se na mensurabilidade das energias associadas à rotação e vibração das diferentes espécies químicas, uma vez que os componentes não absorvem energia suficiente para ocorrer sequer transições eletrónicas para um estado mais energético. Como tal, a amostra absorve energia e altera o seu momento dipolar. Depois, a energia absorvida é libertada, gerando um sinal que é então medida por um transdutor.

Neste trabalho, usou-se um espectrofotómetro de absorção molecular por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Este tem a principal vantagem de conseguir varrer vários comprimentos de onda simultaneamente, reduzindo o tempo dispensado para a análise de uma amostra.

O resultado dado por este equipamento é dado por uma representação gráfica que estabelece uma relação entre a transmitância e o comprimento de onda. Este é caracterizado por “picos” característicos de cada grupo. Estes podem então ser interpretados recorrendo-se a uma tabela de Colthup, realizando-se assim uma análise qualitativa dos principais compostos que a amostra contém.^[30]

1.7 Gestão do resíduo

1.7.1 Políticas da Gestão de Resíduos

O conceito de sustentabilidade tem ganho cada vez mais impacto na mentalidade da sociedade no quotidiano. Este mesmo conceito também tem vindo a sofrer alterações nestes últimos anos, passando de uma perspetiva puramente económica para uma perspetiva onde se encontram dois novos focos: o social e o ambiental. Como tal, o desenvolvimento sustentável

define-se por uma política e comportamento que não comprometam as gerações futuras, seja em termos de produção, consumo ou resíduos.

Dada a elevada competitividade, o impacto ambiental e a pressão social, as empresas têm vindo a dar mais importância estes conceitos, tendo descoberto que a contribuição positiva para o ambiente não só melhoraria a sua reputação, mas também acarreta potencial para a sua própria economia, através de medidas de gestão de resíduos.

Existem vários modelos que procuram estabelecer uma base estratégica para a gestão dos resíduos formados, no entanto, todos eles assentam sob o mesmo princípio: uma hierarquia de preferência de métodos de acordo com destino final de um dado resíduo. Um exemplo pode ser encontrado na figura 1.3.

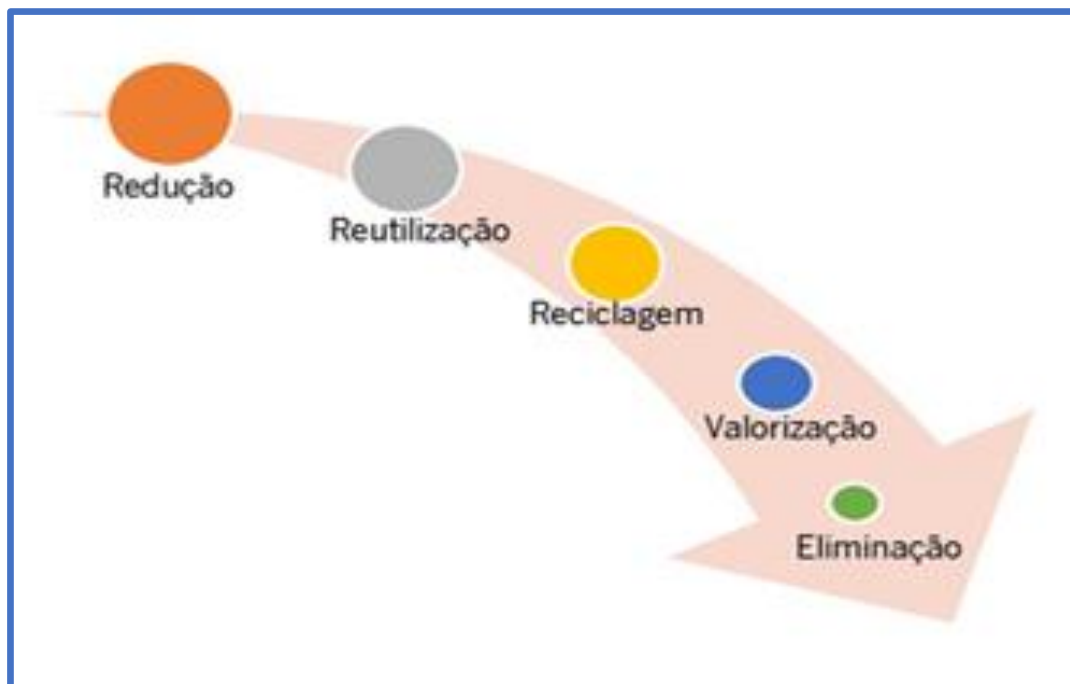


Figura 1.3. Exemplo de modelo de hierarquia da gestão de resíduos.^[31]

A melhor forma de tratar um resíduo é impedir que este se chegue a formar em primeiro lugar. Esta regra é o que dá origem ao termo “redução”. A redução de emissão de resíduo implica uma optimização a nível de processo, seja de produção, seja de consumo, o que leva a benefícios económicos e ambientais para empresa.

No entanto, após tais otimizações e não ser mais possível a redução do resíduo formado, a melhor forma de lidar com este é dar-lhe um novo uso, levando a uma poupança de recursos e uma utilidade a um produto que não seja a prioridade da empresa.

“O lixo de um pode ser o tesouro de outro.” – Este ditado antigo está por detrás do conceito de “reciclagem” que este modelo apresenta. Se o resíduo não tem qualquer uso para uma empresa, talvez outra empresa tenha outro uso. Este conceito implica uma comunicação e interação de interajuda entre as empresas, o que contribui a nível não só económico e ambiental, mas também a nível social.

A “valorização” passa por criar um novo processo que transforme o resíduo num novo produto que possa ser útil para a empresa. Este princípio acarreta muitas vezes custos de investimento e exige que dado processo seja viável para a empresa em questão, o que justifica ser uma política de baixo nível de prioridade.

Por fim, em último recurso, apresenta-se a eliminação direta do resíduo, sejam a incineração, ou depósito em aterros dois exemplos normalmente usados. A incineração pode resultar num aproveitamento energético em certas instâncias, e impede a contaminação de solos, a troco de emissão de gases para a atmosfera, e por regra, deve ser considerada antes de depósito em aterro. No entanto, um resíduo com uma composição que acarrete a emissão de gases perigosos quando queimado pode invalidar este processo. Como tal, estudos devem ser feitos relativamente às características do resíduo.

1.7.2 Legislação Em Vigor

1.7.2.1 Classificação como Substância Perigosa

O resíduo de óleo de corte em questão encontra-se na categoria das “emulsões não cloradas”. Estas encontram-se no código LER (Lista Europeia de Resíduos) com a referência número 130105*.^[32] A presença do asterisco à frente do número indica que este grupo é dado automaticamente como substância perigosa, sem necessitar de uma análise prévia da mesma. Isto leva a concluir que o resíduo em questão é considerada num ponto de vista legislativo como uma substância perigosa.^[33]

Tratando-se de uma substância perigosa, a gestão deste resíduo é realizado ao abrigo da regulamentação nº 111/2017 de 31 de agosto de 2017 do Acordo Europeu Relativo ao Transporte Internacional de Mercadorias Perigosas por Estrada (ADR). Tal regulamento atribui a este resíduo o número de ONU de 3082. Ainda ao abrigo da regulamentação ADR, este resíduo apresenta a classe 9 (Materiais e Objetos Perigosos Diversos), e o grupo de embalagem do tipo III (Matérias Levemente Perigosas).^[34] Note-se que o número de ONU é um número de quatro algarismos que é usado para referenciar e classificar diferentes substâncias perigosas por grupos.^[35]

1.7.2.2 Valores Legalmente Exigidos da água

O efluente do resíduo é uma emulsão de óleo em água de concentração real média de 8 %. Isto implica que cerca de 92 % do efluente é água. Ora, torna-se do interesse a inspeção dos valores legalmente exigidos da água para que, uma vez possível a separação das duas fases, poder dar um destino à maioria deste efluente.

Os VLE (valores legalmente exigidos) para a água apresentados a seguir podem ser encontrados no decreto-lei DL 306/2007.

Tabela 1.4. Parâmetros indicadores aplicados a águas de consumo humano.^[36]

| Parâmetro | Valor paramétrico | Unidade | Observações |
|--|-----------------------|------------------------------------|--------------------|
| Alumínio | 200 | µg/l Al | |
| Amónio | 0,50 | mg/l NH ₄ | |
| Cálcio | - | mg/l Ca ²⁺ | V. n. 1, 2 e 5. |
| Cloretos | 250 | mg/l Cl | V. n. 1. |
| <i>Clostridium perfringens</i> (incluindo esporos) | 0 | N/100 ml | V. n. 6. |
| Cor | 20 | mg/l PtCo | |
| Condutividade | 2 500 | µS/cm a 20°C | V. n. 1. |
| Dureza total | - | mg/l CaCO ₃ | V. n. 1, 4 e 5. |
| pH | ≥ 6,5 e ≤ 9 | unidades de pH | V. n. 1 e 7. |
| Ferro | 200 | µg/l Fe | |
| Magnésio | - | mg/l Mg | V. n. 1, 3 e 5. |
| Manganês | 50 | µg/l Mn | |
| Microcistinas — LR total | 1 | µg/l | V. n. 16. |
| Cheiro, a 25°C | 3 | Factor de diluição | |
| Oxidabilidade | 5 | mg/l O ₂ | V. n. 8. |
| Sulfatos | 250 | mg/l SO ₄ ²⁻ | V. n. 1. |
| Sódio | 200 | mg/l Na ⁺ | |
| Sabor, a 25°C | 3 | Factor de diluição | |
| Número de colónias | Sem alteração anormal | N/ml a 22°C | V. n. 17 e 18. |
| Número de colónias | Sem alteração anormal | N/ml a 37°C | V. n. 17 e 18. |
| Bactérias coliformes | 0 | N/100 ml | V. n. 9. |
| Carbono orgânico total (COT) | Sem alteração anormal | mg/l C | V. n. 10 e 18. |
| Turvação | 4 | UNT | V. n. 11. |
| α-total | 0,5 | Bq/l | V. n. 12 e 14. |
| β-total | 1 | Bq/l | V. n. 12 e 14. |
| Tritio | 100 | Bq/l | V. n. 12 e 14. |
| Dose indicativa total | 0,10 | mSv/ano | V. n. 13, 14 e 15. |
| Desinfectante residual | - | mg/l | V. n. 19. |

Tabela 1.5. Parâmetros químicos aplicados a águas de consumo humano. [36]

| Parâmetro | Valor paramétrico | Unidade | Observações |
|---|---|-----------------------------|--|
| Acrilamida | 0,10 | µg/l | V. n. 1. |
| Antimônio | 5,0 | µg/l <i>Sb</i> | |
| Arsênio | 10 | µg/l <i>As</i> | |
| Benzeno | 1,0 | µg/l | |
| Benzo(a)pireno | 0,010 | µg/l | |
| Boro | 1,0 | mg/l <i>B</i> | |
| Bromatos | 25 (de 25 de Dezembro de 2003 até 25 de Dezembro de 2008). 10 (após 25 de Dezembro de 2008). | µg/l <i>BrO₃</i> | V. n. 2. |
| Cádmio | 5,0 | µg/l <i>Cd</i> | |
| Crômio | 50 | µg/l <i>Cr</i> | V. n. 3. |
| Cobre | 2,0 | mg/l <i>Cu</i> | V. n. 3. |
| Cianetos | 50 | µg/l <i>Cn</i> | |
| 1,2 dicloroetano | 3,0 | µg/l | |
| Epicloridrina | 0,10 | µg/l | V. n. 1. |
| Fluoretos | 1,5 | mg/l <i>F</i> | |
| Chumbo | 25 (de 25 de Dezembro de 2003 até 25 de Dezembro de 2013). 10 (após 25 de Dezembro de 2013). | µg/l <i>Pb</i> | V. n. 3 e 4. |
| Mercurio | 1 | µg/l <i>Hg</i> | |
| Níquel | 20 | µg/l <i>Ni</i> | V. n. 3. |
| Nitratos | 50 | mg/l <i>NO₃</i> | V. n. 5. |
| Nitritos | 0,5 | mg/l <i>NO₂</i> | V. n. 5. |
| Pesticida individual | 0,10 | µg/l | V. n. 6 e 7. |
| Pesticidas — total | 0,50 | µg/l | V. n. 6 e 8. |
| Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) | 0,10 | µg/l | Soma das concentrações dos compostos especificados. V. n. 9. |
| Selênio | 10 | µg/l <i>Se</i> | |
| Tetracloroetano e tricloroetano | 10 | µg/l | Soma das concentrações dos compostos especificados. |
| Trihalometanos — total (THM) | 150 (de 25 de Dezembro de 2003 até 25 de Dezembro de 2008). 100 (após 25 de Dezembro de 2008). | µg/l | Soma das concentrações dos compostos especificados. V. n. 10. |
| Cloreto de vinilo | 0,50 | µg/l | V. n. 1. |

Dados estes valores, análises químicas, biológicas e microbiológicas teriam de ser realizadas à água obtida na separação de fases, e seriam realizados os devidos ajustes aos parâmetros que necessitassem ser ajustados.

Após tais tratamentos, a água poderia ser reutilizada, ao adicionar ao fluído de corte emulsionável. Isto poderia ser o uso mais apropriado, que permite uma poupança de água considerável, uma vez que se trata de uma emulsão de óleo em água com uma concentração de 8 %.

1.7.3 Tratamentos abordados

Os critérios de seleção usados para a escolha dos tratamentos abordados foram o baixo custo de investimento e de operação, e a flexibilidade no dimensionamento.

Diversos tratamentos foram considerados ao longo deste trabalho, desde processos físicos até químicos. Hipóteses que envolvem manipulação severa de condições de operação, como por exemplo congelamento, preevaporação ou extração supercrítica, foram descartadas devido ao elevado consumo energético.

Os processos de flotação, coagulação e uma combinação de acidificação, arrefecimento e adição de cloreto de sódio são processos que não envolvem grandes custos de investimento, não requerem grandes recursos ou custos de manutenção e operação, e permitem uma enorme flexibilidade de dimensionamento e redimensionamento uma vez implementados na empresa. Como tal, estes três processos foram os testados laboratorialmente.

1.7.3.1 Flotação

Flotação é uma operação unitária usada para separar soluções imiscíveis onde partículas sólidas ou líquidas se encontram em suspensão numa fase líquida. Ao se introduzir uma corrente gasosa diretamente na emulsão, as partículas suspensas aderem às bolhas formadas por essa corrente, colmatando com a sua ascensão dado às forças de impulsão (dadas pela diferença de pressões hidrostáticas).^[37]

A eficiência deste método depende significativamente do tamanho das bolhas de gás formadas. Isto porque bolhas menores conseguirão atrair partículas de menores dimensões, dado que menor dimensão aumenta o ratio superfície de contacto-volume. Desta forma, vê-se aumentada a quantidade de suspensos separados da fase líquida, e por consequente, a eficiência global deste processo.^[38]

Existem cinco métodos de injeção de ar normalmente utilizados:

- ✓ Formação de bolhas por meios elétricos (*EF – Electroflotação*);
- ✓ Formação de espuma e consequente ascensão (*FF – Flotação por Espuma*);

- ✓ Injeção de ar com a emulsão à pressão atmosférica, sem ocorrer variações de pressão (*AF – Flotação por Ar*);
- ✓ Saturação com ar com a emulsão à pressão atmosférica, seguindo-se da sua redução de pressão (*VF – Flotação a Vácuo*);
- ✓ Injeção de ar enquanto a emulsão se encontra sob pressão, seguindo-se do alívio dessa pressão (*DAF – Flotação por Ar Dissolvido*);

No processo de electroflotação, as bolhas formadas pelo meios elétricos são de dimensões muito reduzidas, que irão aderir às partículas em suspensão (em vez de serem as partículas em suspensão a aderirem às bolhas formadas). Este método é, portanto, apropriado para emulsões onde a concentração de suspensos é muito baixa, e/ou onde as partículas suspensas são de dimensões mais reduzidas. Porém, dada a natureza do equipamento, existem consumos energéticos significativos, pelo que este método apresenta a desvantagem de ser dispendioso quando aplicado em escalas de maior dimensão.^[38]

No processo de flotação por espuma, um agente espumante é introduzido diretamente na emulsão, onde se formará uma fase de espuma que contém adsorvidas as partículas em suspensão. É normalmente aplicado na indústria mineralúrgica, onde o mineral é de difícil molha e a terra molha-se rapidamente.^[38]

No processo de flotação por ar, uma corrente gasosa é introduzida diretamente na emulsão, através de um impulsor ou difusor. Este processo não garante a separação das duas fases, pelo que a introdução de ar, por si, em curtos períodos, revela-se não ser tão eficiente como os outros processos de flotação. Porém se for eficaz, pode ser uma alternativa viável pois é um método simples e de custo relativamente baixo, quer de investimento, quer de operação.^[37]

No processo de flotação a vácuo, a emulsão é saturada com ar às condições ambiente, e conseqüentemente passa para um recipiente a vácuo, ocorrendo uma perda de pressão que dá origem à formação de bolhas de ar que atraem as partículas em suspensão e ascendem.^[38]

Por fim, no processo de flotação por ar dissolvido, o ar é dissolvido na emulsão, a uma pressão superior à pressão atmosférica, seguindo-se uma perda de pressão, normalmente até à pressão atmosférica. Para efeitos de trabalho, nos ensaios realizados, adotou-se o processo de flotação por ar dissolvido.

Por norma, para sistemas de dimensão reduzida, a emulsão pode ser pressurizada com uma corrente de ar comprimido dado por uma bomba, entre 2,75 e 3,70 bar. A suspensão é mantida num tanque de retenção por alguns minutos (necessários para a dissolução do ar). A emulsão pressurizada passa por fim para o tanque por meio de uma válvula redutora, onde o ar sai através de bolhas ascendentes, segundo o princípio de Arquimedes.^[37] Já outros autores referem uma pressurização inicial até 5 bar, antes de despressurizar até à pressão atmosférica.^[38]

Para sistemas de maior dimensão, uma parte do efluente (15 a 120 %) que se encontra pressurizado e semi-saturado de ar, é recirculados para o tanque de retenção, onde se mistura com o sistema não pressurizado, antes da sua admissão ao tanque de flotação.^[37] Este método consegue chegar a valores de saturação entre 80 e 95 %, ao invés dos 50 % estimados originalmente. Uma válvula consegue manter a pressão do tanque de retenção entre 2,80 a 3,50 bar.^[37] A figura 1.8 mostra um exemplo de uma unidade de flotação com recirculação.

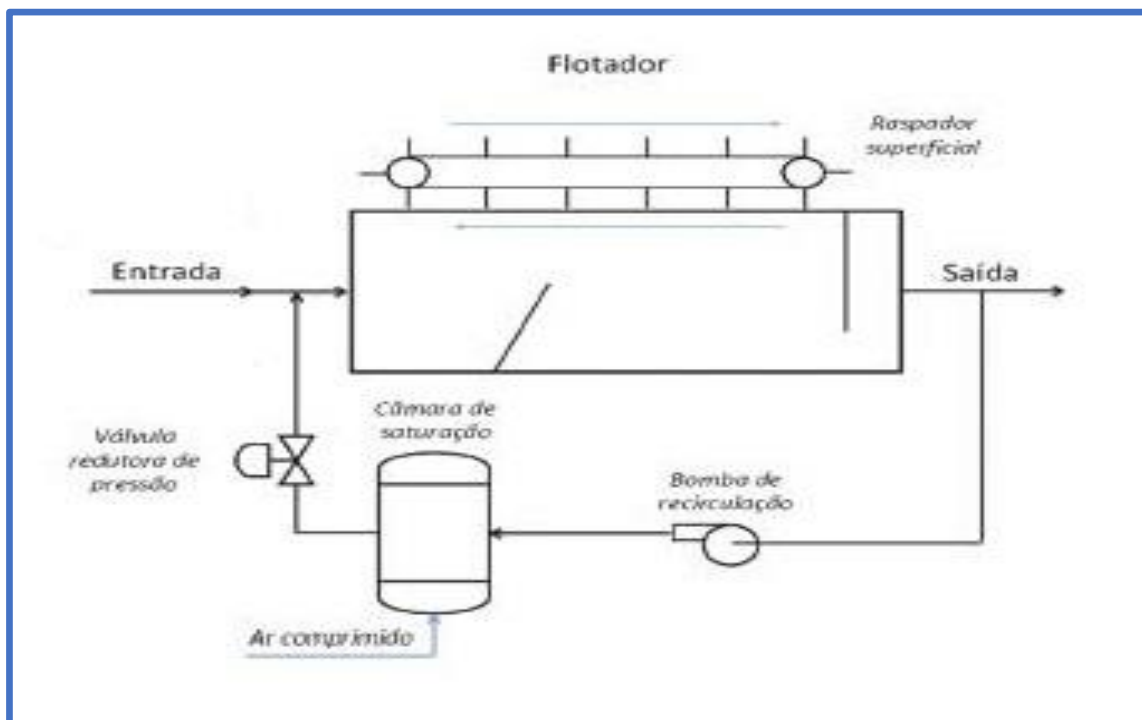


Figura 1.4. Processo de flotação por ar dissolvido com recirculação.^[40]

Nestes métodos, pode-se ainda adicionar agentes químicos em ordem a aumentar a quantidade de removidos. Estes têm uma função de criar uma superfície ou estrutura que permita a absorção ou prisão das bolhas de ar. Estes podem ser sais inorgânicos (como sais de alumínio ou ferro, ou sílica ativada) que aglomeram as partículas em suspensão (criando uma

estrutura que prende facilmente as bolhas de ar), gerando o processo de floculação,^[37] ou polímeros orgânicos, que têm como função de remover a camada formada das partículas em suspensão, remover as forças electrostáticas e/ou de Van der Waals. Há ainda outros agentes que podem reagir com o tensioativo, transformando-o num composto que não apresente as capacidades surfactantes necessárias para que a emulsão estabilize.^[39]

Como o processo de flotação é fortemente dependente da natureza da superfície entre as fases, devem-se realizar análises e laboratoriais e estruturas à escala piloto, e avaliar os parâmetros que influenciam o processo, bem como otimizá-los.

Estes parâmetros englobam a concentração das fases suspensa, a quantidade de ar usada, a velocidade de ascensão das partículas e o caudal de entrada do efluente.^[37] A eficiência deste método depende particularmente da razão entre o volume de ar e a massa das partículas necessário para atingir um dado grau de clarificação. Valores típicos para a concentração de lamas nas águas residuais variam entre 0,005 e 0,060.^[37]

1.7.3.2 Coagulação ^[41]

A operação de coagulação assenta sobre duas condições: que as partículas sejam coloidais, ou seja, que suas dimensões se encontrem acima de 1 nm (caso contrário, mais provável seria estarem dissolvidas) e abaixo de 1000 nm (caso contrário, mais provável seria estarem precipitadas e sedimentadas numa segunda fase), e que tais partículas se encontrem carregadas negativamente à superfície (segundo o princípio da dupla camada).

Quando estas duas condições são respeitadas, um processo de coagulação pode acontecer, caso se adicione um sal polivalente, que se dissocie e que seus catiões possam atrair tais partículas coloidais negativas por efeito de cargas opostas. Isto resulta numa destabilização das partículas, o que leva à agregação destas, fenómeno que é denominado geralmente de coagulação.

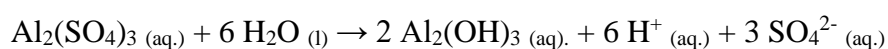
Tendo como exemplo um dos sais mais comuns que se usa para este processo, o sulfato de alumínio, a equação química que fundamenta a sua dissociação é a seguinte:

Equação 1.1



No entanto, nem todo o alumínio dissociado é usado para neutralizar as cargas negativas à superfície, nas partículas coloidais. De facto, a maior parte deste catião tenderá a reagir com os aniões hidróxido presentes na água, como demonstra a seguinte reação.

Equação 1.2



O hidróxido de alumínio é, portanto, o composto que atua na neutralização das cargas coloidais. Note-se a presença do catião hidrogénio como produto da reação acima. Isto leva a um decréscimo no valor do pH, tornando o meio mais ácido, o que pode dificultar a reação de produção do hidróxido de alumínio. Portanto é necessário o uso de um composto que faça o valor do pH subir, ou seja, que torne o meio alcalino. Exemplos mais comuns são a cal, viva (CaO) ou apagada (CaOH₂), o carbonato de sódio (Na₂CO₃) ou até mesmo a soda cáustica (NaOH).

1.7.3.3 Acidificação, arrefecimento e adição de cloreto de sódio

Apesar de incomum, num ponto de vista teórico, cada um destes três passos desempenha um efeito que auxilia na quebra de uma emulsão, e que combinados, podem produzir um resultado final positivo.

A acidificação tem como base a alteração do pH do meio de modo a que, caso a emulsão seja causada por efeito de um sabão, detergente ou surfactante, que necessitem de um pH alcalino, a carga do surfactante presente na emulsão altera-se, perdendo o seu efeito.^[42]

A adição de um ácido concentrado faz com que o recipiente aqueça rapidamente devido à reação fortemente exotérmica com água presente na emulsão, logo um banho de gelo, apesar de não contribuindo para a quebra da emulsão, auxiliou em contextos práticos.

Já o efeito do cloreto de sódio varia com o tipo de emulsão. Caso se trate de uma emulsão de água em óleo, este sal, encontrado na fase dispersa, leva a um aumento da força iônica, que pode reduzir a atração das partículas de água, bem como a tensão superficial entre as duas fases, levando a um aumento da estabilidade da emulsão.^[43] Porém, no caso de uma emulsão de óleo em água, o sal, encontrando-se na fase contínua, leva a uma contração da camada elétrica que envolve cada partícula, reduzido a barreira electrostática que previne a agregação destas, auxiliando, portanto na destabilização da emulsão.^[44]

2 Procedimentos Experimentais

2.1 Espectrofotometria de absorção molecular no infravermelho

Uma amostra do fluído de corte puro, ou seja, ainda sem estar no estado de emulsão, foi analisado por espectrofotometria de absorção molecular por infravermelho, a fim de se determinar de uma forma qualitativa os principais grupos constituintes deste.

Para o efeito, três gotas de uma amostra do fluído de corte original foram colocadas entre duas pastilhas de brometo de potássio (KBr). Estas pastilhas foram introduzidas no suporte de amostras do equipamento, onde foram medidas. Este ensaio foi realizado em triplicado.

Dada a inexistência de moléculas de água no fluído de corte original, foi possível a obtenção de resultados sem interferentes. O equipamento utilizado foi o espectrofotómetro de absorção molecular no infravermelho Nicolet 6700 FT-IR da marca Thermo Electron Corporation.

2.2 Espectrofotometria de absorção molecular no raio X

Realizou-se uma análise ao fluído de corte original por espectrofotometria de absorção molecular por raio X.

Para o efeito, preparou-se o recipiente da amostra, cobrindo o fundo deste com película de plástico transparente. De seguida, recorreu-se a uma pipeta de Pasteur para pipetar cerca de 2 mL para o recipiente. Este foi introduzido no porta-amostras do equipamento.

O equipamento utilizado foi o espectrofotómetro de absorção molecular no raio X de modelo X-Supreme da marca Oxford Instruments.

Realizou-se 1 ensaio em duplicado de uma amostra do fluído de corte original.

Realizaram-se ainda 2 ensaios em duplicado (perfazendo um total de 4 ensaios) de uma amostra do resíduo de corte. Dos 4 ensaios realizados, recorreu-se a uma prévia nos 2 últimos.

2.3 Sólidos Suspensos Totais

Realizaram-se ensaios aos sólidos suspensos totais, segundo a norma NP EN 872 (2000).^[45] A única variação do procedimento escrito na norma foi o volume do filtrado (ao invés dos 500 mL, utilizaram-se 100 mL). Realizaram-se 3 ensaios usando esta norma.

Os filtros nos cadinhos foram pesados numa balança de modelo AE 200 da Mettler, e a filtração a vácuo foi realizada recorrendo a uma bomba KNF de modelo N-35, AN 18, com uma potência de 0,22 kW e a exercer uma pressão de 4 bar.

2.4 Condutividade

Introduziu-se num goblé 100 mL de uma amostra do resíduo. Este foi diretamente analisado pelo equipamento, estando em contacto com o eléctrodo, previamente lavado e seco. Quando o valor indicado pelo equipamento estabilizou, efetuou-se o seu registo. Este ensaio foi realizado em triplicado, tendo-se realizado uma lavagem e secagem intercalar do eléctrodo com água desionizada.

Recorreu-se para o efeito a um condutivímetro de marca XS Instruments e de modelo Cond 51.

2.5 Variação dos valores de pH

Realizaram-se ensaios de variação de pH com a adição de um ácido e com a adição de uma base. Para o efeito, usou-se uma solução de ácido clorídrico e uma solução de hidróxido de sódio, ambas com uma concentração de 1 mol.L⁻¹.

Numa bureta de 25 mL, colocou-se a solução preparada de ácido clorídrico. Colocou-se num goblé uma amostra de 50 mL de resíduo. A esta amostra, realizou-se uma leitura contínua dos valores de pH com o auxílio de um potenciómetro. Realizaram-se então adições sucessivas de 1 mL de ácido clorídrico, registando-se os valores de pH indicados pelo equipamento. Este processo foi realizado de igual forma com o uso da solução preparada de hidróxido de sódio.

Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e recorreu-se a um potenciómetro de marca WTW e de modelo pH 340.

2.6 Flotação por Ar Dissolvido

Realizou-se um procedimento experimental numa unidade de flotação à escala piloto, onde se procedeu ao tratamento de uma amostra do resíduo final, figura 2.1.

Utilizou-se para o efeito, um recipiente sob pressão de 1 L. Introduziu-se cerca de 300 mL de água, e de seguida, introduziu-se ar comprimido até se obter a pressão desejada, dissolvendo o ar introduzido. Por fim, a água pressurizada com ar dissolvido entrou em contacto com uma amostra de 100 mL de resíduo, que se encontrava numa proveta, deixando-se por fim em repouso.

Utilizaram-se pressões entre 2 bar e 4 bar, o tempo de residência e agitação foi entre 3 minutos e 5 minutos.

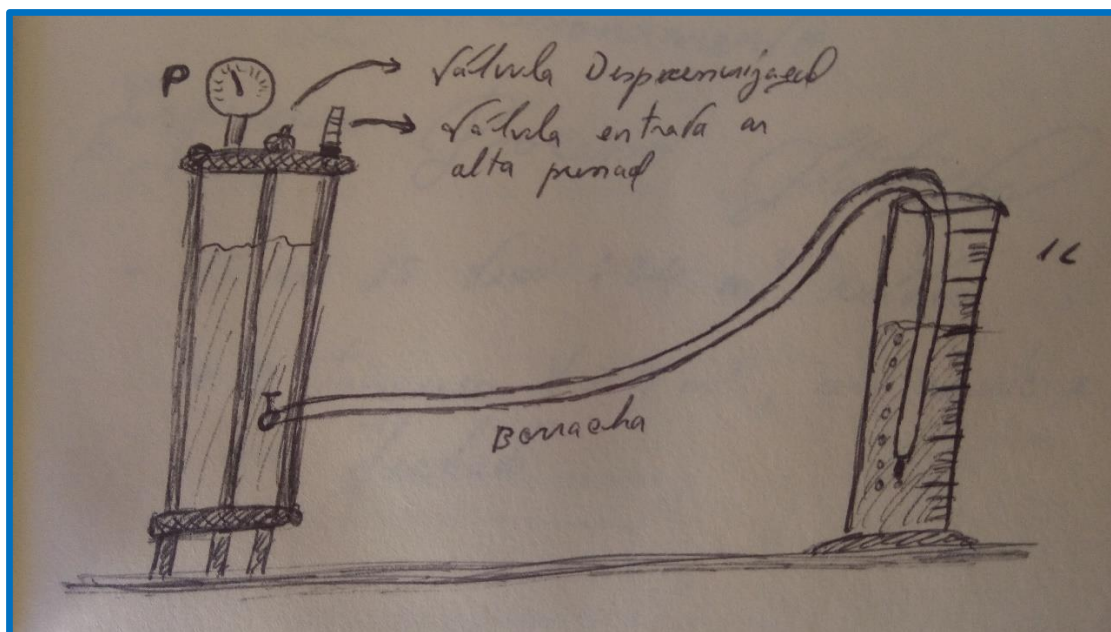


Figura 2.1. Unidade laboratorial de flotação

2.7 Coagulação

Realizaram-se vários ensaios de coagulação, recorrendo-se a um equipamento de agitação constante (*Jar test*), usando até um total de 6 amostras para cada ensaio. Variou-se a concentração de coagulante, o pH do meio e a quantidade de coagulante adicionado, onde se realizou adições sucessivas de 1 mL de coagulante. Estudou-se ainda o efeito de uma filtração prévia.

O coagulante utilizado foi o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, o volume da amostra foi de 200 mL, e as velocidades de agitação foram de 150 rpm durante 1 minuto, seguido de 50 rpm durante 3 minutos. Os detalhes de cada ensaio podem ser consultados nas tabelas 2.1, 2.2 e 2.3.

Tabela 2.1. Primeira série de ensaios de coagulação.

| Ensaio | pH | C_{coag.} (g. L⁻¹) | V_{ad.} (mL) |
|---------------|-----------|--|-----------------------------|
| 1 | 10,23 | 5,00 | 5,00 |
| 2 | 10,21 | 200 | 5,00 |
| 3 | 6,53 | 5,00 | 5,00 |
| 4 | 6,78 | 200 | 5,00 |
| 5 | 1,80 | 5,00 | 5,00 |
| 6 | 2,01 | 200 | 5,00 |

Tabela 2.2. Segunda série de ensaios de coagulação.

| Ensaio | pH | C_{coag.} (g. L⁻¹) | V_{ad.} (mL) | Filtrado |
|---------------|-----------|--|-----------------------------|-----------------|
| 1 | 11,24 | 200 | 5,00 | Sim |
| 2 | 11,24 | 50,0 | 5,00 | Sim |
| 3 | 11,24 | 20,0 | 5,00 | Sim |
| 4 | 11,24 | 50,0 | 5,00 | Não |
| 5 | 11,24 | 200 | 5,00 | Não |
| 6 | 11,24 | 20,0 | 5,00 | Não |

Tabela 2.3. Terceira série de ensaios de coagulação.

| Ensaio | pH | C_{coag.} (g. L⁻¹) | V_{ad.} (mL) |
|---------------|-----------|--|-----------------------------|
| 1 | 11,24 | 200 | 5,00 |
| 2 | 11,24 | 200 | 20,0 |
| 3 | 11,24 | 200 | 50,0 |
| 4 | 11,24 | 410 | 50,0 |

2.8 Acidificação e adição de cloreto de sódio a frio

Numa proveta de 100 mL, colocou-se 50 mL do resíduo de óleo de corte. Adicionou-se lentamente 30 mL de ácido clorídrico concentrado, e deixou-se em repouso durante 10 minutos.

Após a adição do ácido, transferiu-se o conteúdo da proveta para um goblé, que foi então colocada num banho de gelo durante 5 minutos, em ordem a promover o arrefecimento mais rápido desta. Após este período de tempo, ainda com o goblé no banho de gelo, adicionou-se 15 mg de cloreto de sódio e agitou-se com uma vareta de vidro durante 2 minutos. Por fim, retirou-se o goblé do banho de gelo, armazenou-se num local seco e fresco, e deixou-se em repouso durante cerca de 3 dias. Note-se que este ensaio foi realizado em triplicado.

3 Resultados e Discussão

3.1 Espectrofotometria de absorção molecular no infravermelho

Recorreu-se a um espectrofotómetro de absorção molecular no infravermelho para analisar uma amostra do fluído de corte original. Os resultados são apresentados na figura 2.1.

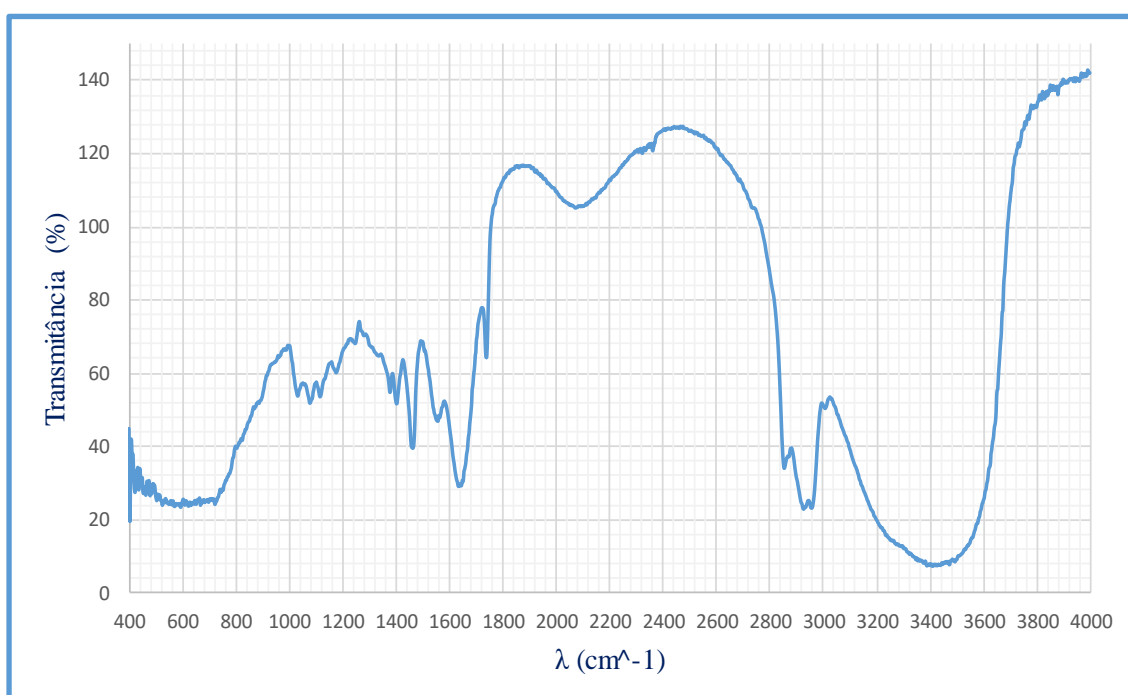


Figura 3.1. Espectro de absorção no infravermelho de uma amostra de fluído de corte original.

Recorrendo a uma tabela de Colthup, identificou-se um pico entre os 2800 e os 3000 cm^{-1} , correspondente ao grupo dos alcanos, ou seja, ligações covalentes C-H. Este é um resultado espectável, dado que a origem do fluído de corte, independentemente de ser mineral ou sintética, deriva de hidrocarbonetos.

Pode-se identificar ainda um pico longo entre os 3100 e os 3700 cm^{-1} , correspondente ao grupo hidróxido, o que leva à conclusão que se encontra um grupo carbonilo ou um grupo álcool. Considerando que a ficha de segurança do produto indica a presença de álcoois à base de glicol, este grupo hidróxido poderia ser interpretado com alguma segurança como um grupo álcool.

Destacou-se, porém, um pico entre os 1700 e os 1800 cm^{-1} , que normalmente representa, ou um grupo carbonilo ou a ligações covalentes duplas C-C, características do grupo dos alcenos. Dada a presença do grupo hidróxido, poder-se-ia assumir ao invés, que há a presença do grupo carbonilo ao invés do álcool.

Como tal o mais plausível seria a existência de ambos os grupos (carbonilo e álcool), não descartando ainda a possibilidade da presença do grupo alceno. Porém, a falta de dados na ficha de informação do produto, bem como a ausência de informação da composição dos fluídos de corte sob um ponto de vista químico e estrutural, não é possível se determinar com certeza absoluta a composição deste produto. No entanto, não se pode desprezar esta análise, pelo que, sabendo quais os grupos constituintes mais prováveis, permitiu explorar outras possibilidades para o tratamento do resíduo, dando como exemplo o estudo da viabilidade de reações químicas com alcenos (que de uma maneira indireta possam levar à quebra da emulsão).

3.2 Espectrofotometria de absorção molecular no raio X

Realizou-se uma análise quantitativa ao teor em enxofre de amostras de fluído de corte puro e de amostras de resíduo. Os resultados encontram-se na tabela 3.1.

Tabela 3.1. Comparação entre os teores de enxofre presentes no fluído de corte original, do resíduo não filtrado e do resíduo filtrado, obtidos por análise por raio X.

| Teor em Enxofre (% (m/m)) | |
|----------------------------------|-------|
| Óleo Puro (A) | 0,311 |
| Óleo Puro (B) | 0,313 |
| Resíduo não filtrado (A) | 0,030 |
| Resíduo não filtrado (B) | 0,047 |
| Resíduo filtrado (A) | 0,029 |
| Resíduo filtrado (B) | 0,028 |

Os resultados mostram um decréscimo acentuado no teor de enxofre quando comparado com a presença deste no fluído de corte original. Isto é espectável, polo que se mistura água para perfazer uma concentração do fluído de corte em 5 % e 15 %. Se o factor de diluição for aplicado nos valores de concentração em enxofre no óleo puro, os resultados dariam valores na mesma gama de valores dos que o equipamento mediu para o resíduo.

Usando o mesmo o mesmo método, obteve-se ainda uma representação gráfica que revela uma análise qualitativa da presença de elementos químicos, figura 3.2.

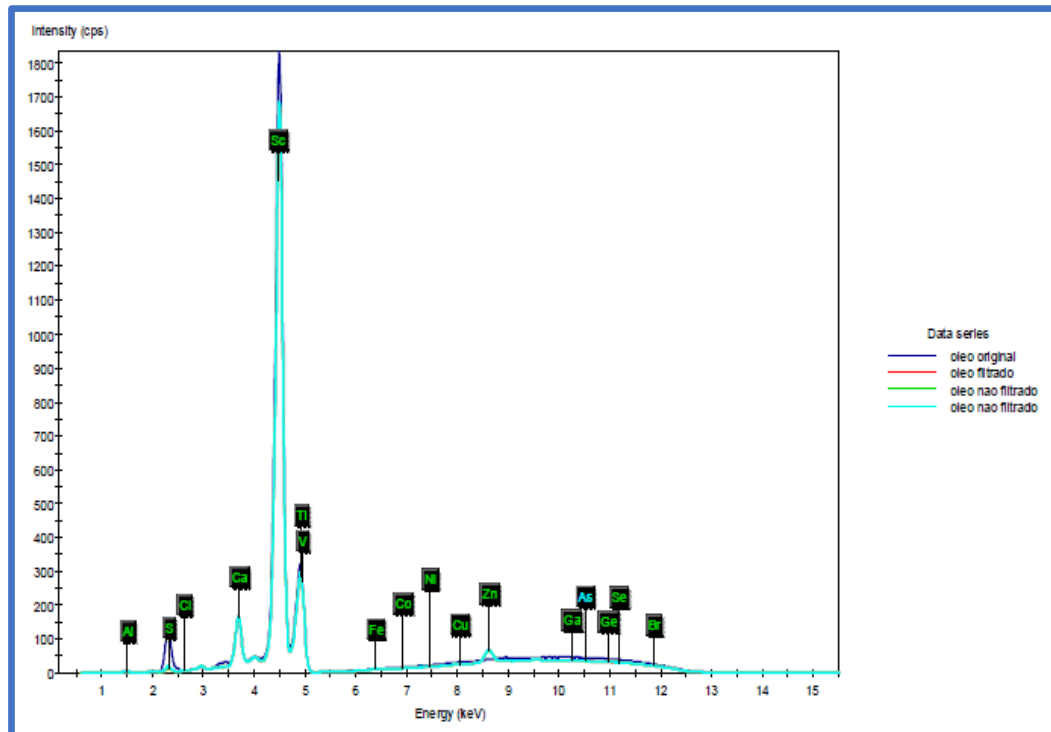


Figura 3.2. Comparação dos cátions presentes, no fluido de corte original, do resíduo não filtrado e do resíduo filtrado, obtidos por análise por raio X.

Os resultados apresentados pelo equipamento apontam para uma forte presença dos elementos enxofre, cálcio, escândio, titânio e vanádio, bem como uma moderada presença dos elementos germânio e gálio.

O enxofre é vulgarmente utilizado como um aditivo para um antioxidante (reagindo com o oxigénio ambiente para formar SO_x) e como aditivo de extrema-pressão.^[46] O cálcio, por sua vez, também é usado vulgarmente como um aditivo de extrema-pressão.^[47] O titânio é também usado como um aditivo de extrema-pressão. De referir ainda que este tem vindo a ser estudado e implementado nos últimos tempos, como substituto do fósforo (nomeadamente o vulgar ZDDP (dialquilditiofosfato de zinco)).^[48]

O escândio, por sua vez, apesar de apresentar o sinal de maior intensidade, acredita-se não ser usado como aditivo, mas um sinal constante que o próprio equipamento produz, uma vez que a informação de outros utilizadores vem nesse sentido. No entanto, o isótopo Sc-46 é vulgarmente

usado como indicador que rastreia as frações de hidrocarbonetos durante o processo de 34 craqueamento do petróleo.[49]. No entanto, tais hipóteses são meramente conjectura, pois não há como comprovar (dado que a composição do fluido de corte é informação sigilosa do fabricante do produto).

Não foram encontradas referências bibliográficas que apontem o uso de aditivos de gálio ou germânio no óleo de corte, nem se encontrou propriedades de relevo que suscitem o interesse do uso destes elementos no fluido de corte.

Ao realizar uma comparação entre os resultados obtidos para o fluido de corte original e para o resíduo, pode-se ver uma sobreposição quase perfeita. Exceção para o decréscimo no pico de escândio (embora não se encontre uma explicação plausível para tal acontecer), e um ligeiro acréscimo em zinco que pode ser explicado pelo desgaste dos esmeris (que contém zinco, seja de ácido rápido ou metal duro).

Outra curiosidade passa pelos valores reduzidos de sinal do alumínio, cobre e (por extensão) ferro, comparado com outros elementos. Estes resultados demonstram a qualidade do fluido de corte, dado que o desgaste é feito maioritariamente a um nível macroscópico, havendo deterioração mínima a nível microscópico das peças, resultado de uma boa capacidade de lubrificação do produto.

3.3 Sólidos Suspensos Totais

Os resultados obtidos na análise aos sólidos suspensos totais do resíduo encontram-se na tabela 3.3.

Tabela 3.2. Resultados obtidos por análise aos sólidos suspensos totais de uma amostra do resíduo.

| Ensaio | SST (mg. L⁻¹) | $\overline{\text{SST}}$ (mg. L⁻¹) | Desvio Padrão (mg. L⁻¹) |
|---------------|---------------------------------|--|---|
| 1 | 3375 | 2797 | 716 |
| 2 | 2432 | | |
| 3 | 2585 | | |

Os resultados apontaram para um valor médio de 2797 mg.L⁻¹ em sólidos suspensos totais, com um desvio padrão de 716 mg.L⁻¹, resultando num valor relativo de desvio padrão de 25,6 %.

3.4 Condutividade

Os resultados obtidos na análise da condutividade do resíduo encontram-se presentes na tabela 3.4.

Tabela 3.3. Resultados obtidos por análise à condutividade de uma amostra do resíduo.

| Ensaio | Cond. ($\mu\text{S. cm}^{-1}$) | $\overline{\text{Cond.}}$ ($\mu\text{S. cm}^{-1}$) | Desvio Padrão ($\mu\text{S. cm}^{-1}$) |
|---------------|--|---|--|
| 1 | 1236 | 1221 | 19 |
| 2 | 1212 | | |
| 3 | 1214 | | |

Os resultados apontaram para um valor médio de 1221 $\mu\text{S.cm}^{-1}$ para a condutividade, com um desvio padrão de 19 $\mu\text{S.cm}^{-1}$, tendo-se neste caso obtido um valor relativo de desvio padrão em 1,56 %.

3.5 Variação dos valores de pH

A variação dos valores do pH do resíduo com a adição de ácido clorídrico a 1 mol.L⁻¹ encontram-se na figura 3.4.

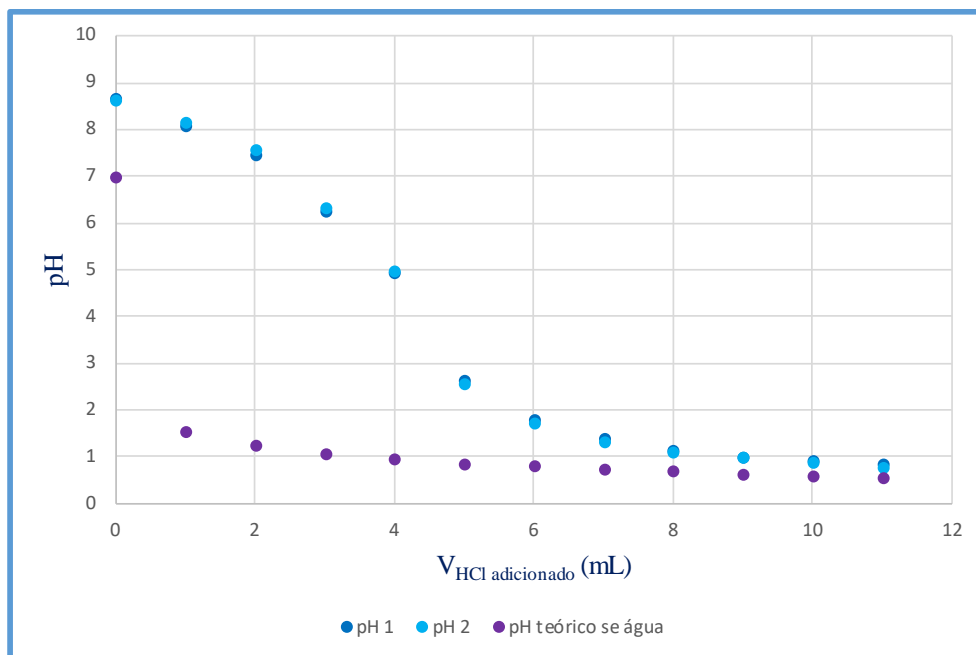


Figura 3.3. Variação do pH do resíduo com a adição de uma solução de HCl de 1 mol.L⁻¹.

Por sua vez, a variação dos valores do pH do resíduo com a adição de hidróxido de sódio a 1 mol.L⁻¹ encontram-se na figura 3.5.

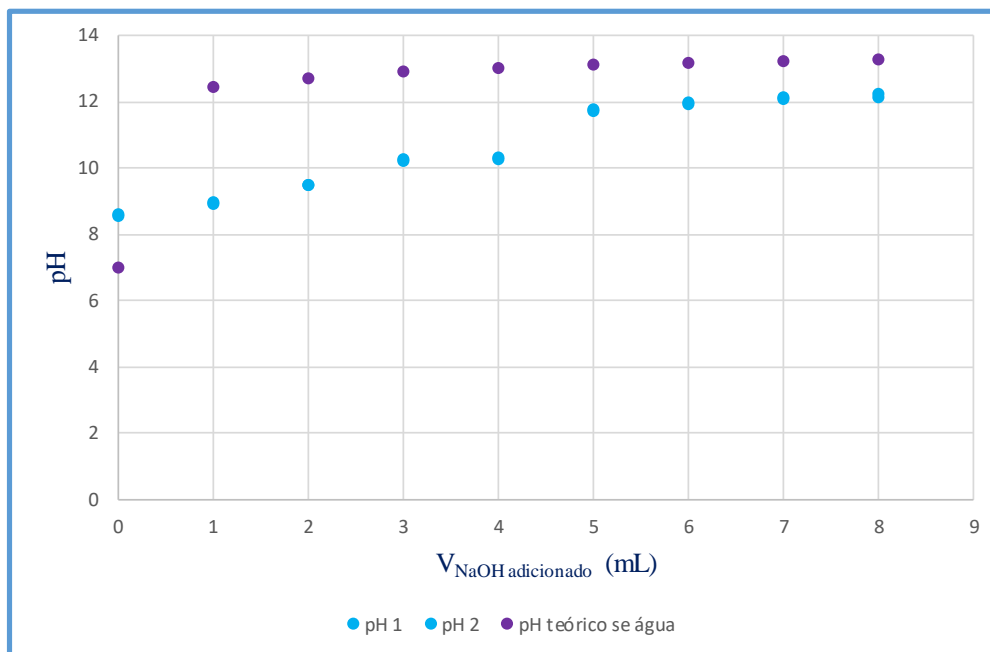


Figura 3.4. Variação do pH do resíduo com a adição de uma solução de NaOH de 1 mol.L⁻¹.

O resíduo pode ser caracterizado por ser claramente alcalino, confirmando de uma forma quantitativa o que a ficha técnica do fluido de corte indica.

Relativamente à variação teórica do valor do pH, usou-se a água desionizada como referência. Tal como esperado, existe uma variação acentuada do valor de pH nas primeiras adições de ácido ou base forte, no entanto, esta variação é menos significativa na emulsão. Isto permite a conclusão de que quando comparado com a água desionizada, o resíduo apresenta maior capacidade tampão.

3.6 Flotação por Ar Dissolvido

O procedimento experimental revelou ser ineficaz, dado que a amostra não clareou, ou seja, não ocorreu uma separação do resíduo em duas fases distintas. Existem diferentes possibilidades para a explicação deste acontecimento. Uma delas passa pelo valor elevado das partículas suspensas (2797 mg.L^{-1} de sólidos suspensos totais). Outra explicação pode ser a surpreendentemente elevada estabilidade da emulsão.

3.7 Coagulação

O procedimento experimental revelou ser ineficaz, pelo que não foi possível achar-se o volume mínimo de coagulante usado para que se note que as partículas suspensas do resíduo comecem a se agregar. Isto permite realçar a surpreendentemente elevada estabilidade da emulsão formada.

Dada a ineficácia do processo, considerou-se irrelevante o uso de um polieletrólito como coagulante (pelo que, mesmo que funcionasse, iria corresponder a custos demasiado elevados que não compensariam aquando um possível dimensionamento futuro de uma unidade de coagulação), bem como o uso de um flocculante (dado que as partículas não chegaram a se agregar em primeiro lugar).

3.8 Acidificação e adição de cloreto de sódio a frio

Quando se observou o conteúdo da proveta, reparou-se que se formaram duas fases de diferentes densidades. Recorreu-se a um processo de decantação para separar as duas fases, onde cada uma foi armazenada para efeitos de análises futuras.

Não foi possível a continuação do procedimento experimental. A etapa seguinte seria aplicar cada uma destas etapas em separado, a fim de se determinar se todas estas etapas tiveram influência na quebra da emulsão, ou se apenas uma destas, ou a combinação de duas destas levou à criação de duas fases distintas.

A etapa seguinte passaria pela otimização de valores, nomeadamente a quantidade mínima de ácido e a quantidade mínima de cloreto de sódio que levam à quebra da emulsão. Outros parâmetros de interesse são o tempo que leva ao surgimento das duas fases, e a possível influência da temperatura do meio no processo.

4 Dimensionamentos

Após os ensaios laboratoriais serem realizados e os parâmetros dos diferentes processos serem otimizados, a etapa seguinte é a aplicação do processo em contexto real, realizando o devido scale-up. Nesta etapa é necessário avaliar a variabilidade da aplicação do processo, em termos de legislação, relevância para a empresa e disponibilidade de recursos, tempo e (provavelmente o mais determinante), dinheiro.

4.1 Flotação por Ar Dissolvido

Antes dos ensaios laboratoriais, avaliou-se a viabilidade de instalação de uma unidade de flotação na empresa. Para tal, realizou-se um estudo de unidades existentes no mercado recolheu-se informações sobre o espaço disponível pela empresa.

Relativamente aos equipamentos à venda disponíveis no mercado, rapidamente se concluiu que estes se encontram sobredimensionados para as necessidades da empresa. Como tal, a alternativa pensada foi a montagem de um esquema “peça por peça”.

Após a avaliação deste, reparou-se que o local onde se armazenam as cubas do resíduo apresenta limitações de profundidade e altura, mas tem acesso a uma entrada de ar comprimido. Como tal, o esquema desenvolveu-se e resultou na figura 4.1.

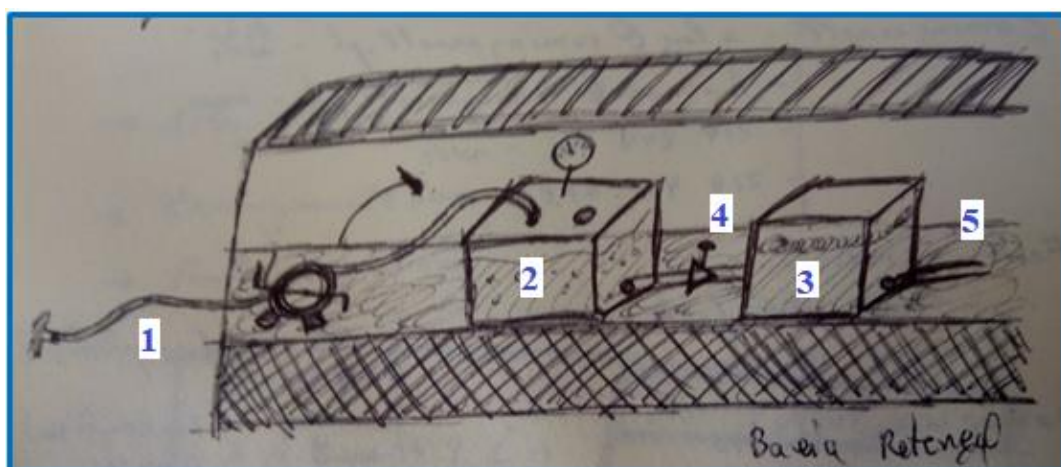


Figura 4.1. Esquema representativo de uma unidade de flotação "peça por peça" adaptado ao espaço da empresa.

Este esquema enquadra-se no espaço que a empresa possui para o efeito. Uma mangueira conecta-se a uma boca com ar comprimido (1) e liga ao primeiro contentor, este estando fechado e pressurizado, que contém água (2). Este está conectado ao segundo reservatório, agora aberto (3) por um tubo que contém uma válvula de retenção (4). Por fim, o segundo reservatório apresenta uma mangueira no fundo para a recolha da fase mais densa (5).

De se referir que neste modelo, não há recirculações de caudal. Tratando-se de uma quantidade muito reduzida de efluente, este sistema iria trabalhar em “batch”. Uma vez montado, proceder-se-ia à questão da montagem de um sistema de controlo, possivelmente ao volume e à concentração do resíduo dentro do reservatório e à pressão dentro do reservatório fechado, sendo estas principais variáveis deste processo.

As dimensões que o espaço disponibilizado pela empresa apresenta podem ser vistas na figura 4.2.

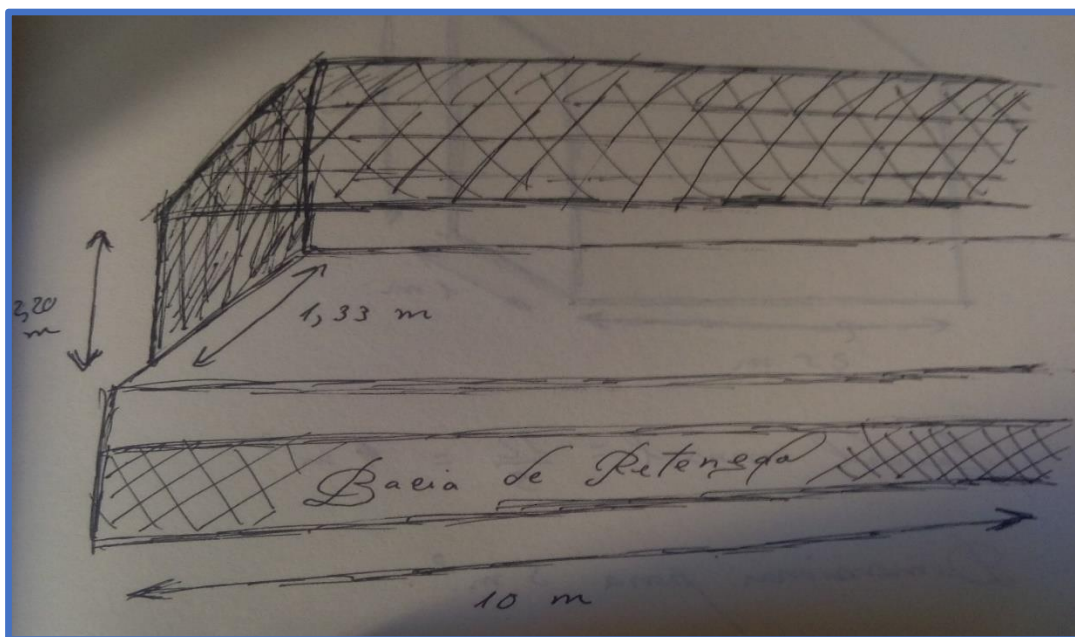


Figura 4.2. Dimensões do espaço fornecido pela empresa.

As dimensões dos reservatórios foram determinados de acordo com as dimensões do local e com a quantidade de resíduo mensal. Estima-se que o caudal de efluente de resíduo é cerca de 12 m^3 por cada 3 meses. Partindo do princípio que se poderia realizar este processo uma vez

por mês, isto daria uma quantidade de resíduo de 4 m^3 . Porém, como uma margem de segurança deve ser estabelecida, pode-se dimensionar os reservatórios para um volume de 5 m^3 .

Os cálculos e as dimensões dos recipientes são apresentados na figura 4.3.

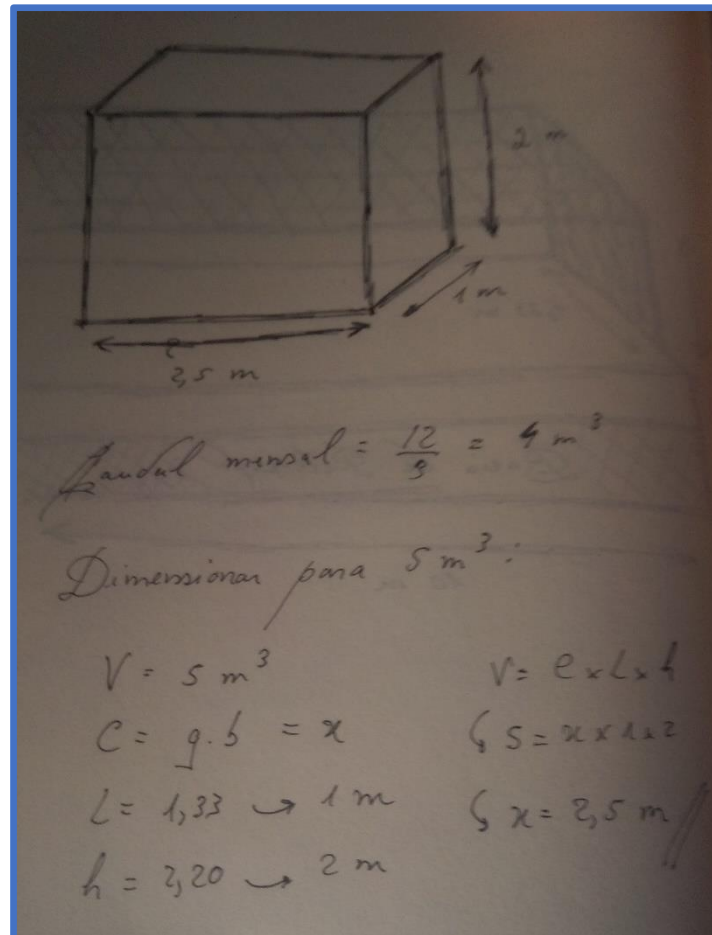


Figura 4.3. Dimensões dos recipientes.

Assim, obtém-se recipientes com um comprimento de 2,5 m, uma largura de 1 m e uma altura de 2 m. Isto garante que não se encontrem problemas com as dimensões dos recipientes durante a instalação da unidade de flotação no local.

Dado que este modelo apresenta um reservatório fechado e pressurizado com ar comprimido, foi necessário averiguar se tal equipamento se encontrava ao abrigo da legislação que aborda equipamentos sob pressão. Segundo o decreto-lei DL 131/2019, este equipamento é

considerado como recipiente sob pressão de ar comprimido (RAC), pelo que apresenta um volume acima de 1 L e uma pressão 0,5 bar acima da pressão atmosférica.

O dimensionamento apontou para um recipiente de 5 m³ que operaria a pressões entre 2,5 bar e 4 bar. A classificação dada pelo decreto-lei sobre estes equipamentos é função do produto dos parâmetros de volume e pressão (parâmetro PS.V). Ora, neste caso, um volume de 5 000 L e uma pressão máxima de 4 bar resulta num PS.V máximo de 20 000 bar.L, o que lhe conferiria a classe B (PS.V entre 15 000 bar.L e 30 000 bar.L). Como tal, estando sujeito a tal legislação, existe regulamentações a nível burocráticos, de equipamentos de seguranças e de periodicidade de inspeções.^[50]

4.2 Acidificação, e adição de cloreto de sódio a frio

Dentro da própria cuba de 1 m³ que é usada para o armazenamento do resíduo, adicionar-se-ia ácido clorídrico, gelo e cloreto de sódio, e recorrer a uma pá mecânica já existente na empresa para fornecer agitação. Após a realização de um estudo de optimização de parâmetros, as quantidades de ácido e de cloreto de sódio poderiam ser ajustadas, a necessidade do processo ser a frio pode ser averiguado, e o tempo de agitação e de repouso pode ser bem definido. As cubas são smi-transparentes e contém uma torneira, que pode ser usada para a separação das duas fases.

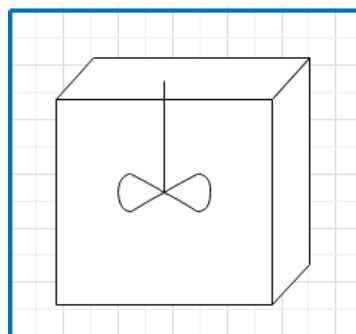


Figura 4.4. Esquema representativo de uma unidade de coagulação ou de acidificação, arrefecimento e adição de cloreto de sódio.

5 Conclusões e Sugestões de Trabalhos Futuros

Uma emulsão, por natureza, apresenta um nível elevado de complexidade, tanto na sua caracterização, como no seu tratamento. O facto de se tratar de uma emulsão de óleo em água acrescenta ainda mais tal complexidade, pois poucos são os métodos instrumentais que permitem uma análise viável e rigorosa deste tipo de emulsões. Como tal, fora a análise por raio X, não existem outras alternativas disponíveis e viáveis (pelo ISEP) para análise do resíduo em causa, que forneçam informações sobre a composição desta.

Por absorção atómica, a suspensão iria danificar o capilar de absorção e atomização da amostra do equipamento. A emulsão poderia ser filtrada, para impedir o entupimento dos canais de absorção e atomização da amostra, no entanto, isto iria comprometer os resultados da análise, sendo a amostra diferente do resíduo recolhido. Poder ser uma opção, no entanto, viável para a análise de cada um dos resíduos obtidos após uma etapa de separação das duas fases.

Por absorção molecular no ultravioleta e visível, a matriz do fluído é desconhecida e bastante complexa, portanto, os gráficos obtidos seriam muito complexos (com muitos picos) para se interpretar de maneira viável e eficaz. Por absorção molecular no infravermelho, a presença de água interfere com os resultados de maneira catastrófica. Finalmente, por cromatografia, não há maneira viável de separar as 2 fases.

A ideia mais viável seria, portanto, uma separação das duas fases e a conseqüente análise de cada uma delas. Daí, estudou-se a viabilidade de um processo de separação, realizando-se uma montagem em escala reduzida desta unidade nos laboratórios do ISEP, onde não só se verificaria se o processo funciona, como também se poderia otimizar os diferentes parâmetros das operações. As fases separadas poderiam ser então analisadas à posteriori. Destaque para a água que para além de representar a maioria do caudal de efluente, a sua composição também se encontra ao abrigo de legislações para o seu uso ou descarte.

Relativamente às operações usadas para a tentativa de tratamento do resíduo, tanto a flotação como a coagulação como a variação dos valores de pH revelaram ser ineficazes, o que demonstra que o resíduo apresenta uma elevada estabilidade, o que leva a concluir que o fluído de corte original apresenta uma elevada qualidade para a função que desempenha. O único processo que aparentou mostrar resultados para uma quebra da emulsão foi a acidificação e adição de cloreto de sódio a frio. A partir deste ponto, o que deveria ser feito a seguir seria

realizar cada uma destas etapas em separado, bem como tentar uma combinação de duas delas, a fim de descobrir o impacto que cada uma teve na separação da emulsão. Por fim, surgiria então a otimização dos parâmetros.

Um processo menos usual passa por um processo de congelamento, onde partículas em suspensão cristalizam, levando à quebra da emulsão. Porém, o elevado consumo energético necessário para o processo, dado que nesta situação o fluido de corte contém aditivos anticongelantes, leva a que esta opção se torne pouco apelativa.^[25]

Outra ideia passaria por uma extração por solventes. Vários solventes poderiam ser testados, com diferentes valores de índice de polaridade e de solubilidade em água de cada um. Usualmente é um dos processos usados para a regeneração de óleos usados, e como tal, pode ser de interesse ao caso.^[51]

Um outro modo de quebrar a emulsão passaria por recorrer a reações químicas. Dado que o objetivo não seria a obtenção do produto final, mas sim o tratamento do resíduo (que poderia ocorrer indiretamente), esta possibilidade abre portas para soluções que poderiam ser viáveis num ponto de vista económico e de dimensionamento. Inicialmente, tratando-se de uma emulsão de óleo em água, as reações de saponificação (obtenção de sabão) e transesterificação (conversão num novo óleo) vieram ao de cima, no entanto, após a análise por absorção molecular por infravermelhos do fluido de corte original revelou a possível presença de alcenos. Como tal, reações como ozonólise (uso de O_3), dihidroxilação (uso de $KMnO_4$ a frio em pH neutro ou levemente alcalino), carboxilação (uso de $KMnO_4$ a quente) ou a reação de Diels-Alder (cicloadição a quente com uso de um dieno (por exemplo o eteno ou 1,3-butanodieno)) podem ser alternativas interessantes em última instância e não apresentam grande complexidade de processo ou grandes impactos ambientais. Estas possibilidades podem ainda ser interessantes numa situação de após quebra da emulsão e separação de fases, a fim de tratamento da fase de óleo. ^[52]^[53]

Relativamente à alternativa de redução do caudal de entrada do fluido de corte, o método mais eficaz e conhecido passa por a conversão do fluido num aerossol (Quantidade Mínima de Lubrificante). Para tal, seria usado um fluido de corte adaptado para o efeito. No entanto, neste contexto, as máquinas operam de maneira a que o fluido de corte também desempenha a função de limpeza e araste dos resíduos metálicos que o processo produz. Ora, como neste caso o caudal atomizado não possui capacidade para tal, seria necessário um segundo fluido. E isto não só agravaria os custos de operação do equipamento, como também anularia as possíveis

vantagens ambientais, dado que este fluído não só não poderia ser água, pois esta corroeria por dentro os canais de passagem do fluído, mas também seria um fluído de alta complexidade que só agravaria o estado do resíduo final.

Por fim, um fluído de corte biodegradável poderia ser uma opção, tendo-se avaliado diferentes bio fluídos já existentes no mercado. No entanto, para além destes serem mais caros, neste momento um único tipo de fluído de corte é usado em todas as máquinas da empresa, sem impactos negativos no processo de produção. O facto de se optar por uma medida destas, muito provavelmente implicaria a necessidade da empresa usar mais do que um tipo de fluído de corte, o que revela contraproduativo para o contexto em causa, uma vez que muito dificilmente seria possível o uso do mesmo fluído de corte biodegradável em todos os processos de maquinação que a empresa realiza.

6 Bibliografia

- [¹] Industriais, L. (n.d.). *Ecocool / ecocut*.
- [²] Francelin, R. P., Costa, W. B. da, Lopes, J. C., Francelin, A. P., Mello, H. J. de, Aguiar, P. R. de, & Bianchi, E. C. (2018). Evaluation of the oil flow using the MQL technique applied in the cylindrical plunge grinding of AISI 4340 steel with cbn grinding wheel. *REM - International Engineering Journal*, 71(3), 397–402. <https://doi.org/10.1590/0370-44672017710139>
- [³] Luís, W., Silva, V., Carvalho, L., Souza, O., & Paula, M. R. De. (2017). Application viability evaluation of the Minimum Quantity Lubrication Grinding of the ABNT 4340 steel flow rates in Plunge Cylindrical coolant technique under different with aluminum oxide wheel. *REM - International Engineering Journal*, 70(4), 421–428.
- [⁴] De Mello Belentani, R., Júnior, H. F., Canarim, R. C., Diniz, A. E., Hassui, A., Aguiar, P. R., & Bianchi, E. C. (2014). Utilization of minimum quantity lubrication (MQL) with water in CBN grinding of steel. *Materials Research*, 17(1), 88–96. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392013005000165>
- [⁵] APETRO. (2012). *Lubrificantes*. 1–33. Retrieved from http://www.apetro.pt/documentos/inf_lubrificantes.pdf (acedido em 4 de julho de 2020).
- [⁶] Lawal, S. A., Choudhury, I. A., & Nukman, Y. (2014). Evaluation of vegetable and mineral oil-in-water emulsion cutting fluids in turning AISI 4340 steel with coated carbide tools. *Journal of Cleaner Production*, 66, 610–618. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.11.066>
- [⁷] *Informação / Técnico-Comercial Indústria ECOCOOL MS 335 BFF*. (n.d.). 4470.
- [⁸] Univar Iberia, S. (2012). Ficha de dados de segurança. *VITA Zahnfabrik*, 2006(1), 1–7. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- [⁹] Lubrificantes, F. (n.d.). *Ficha Técnica ECOCOOL MS 335 BFF*. 1–2.

- [10] Silva, L. R., Bianchi, E. C., Catai, R. E., Fusse, R. Y., França, T. V., & Aguiar, P. R. (2005). Study on the behavior of the Minimum quantity lubricant - MQL technique under different lubricating and cooling conditions when grinding ABNT 4340 steel. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 27(2), 192–199. <https://doi.org/10.1590/S1678-58782005000200012>
- [11] Baalousha, M., Lead, J. R., & Ju-Nam, Y. (2011). Natural Colloids and Manufactured Nanoparticles in Aquatic and Terrestrial Systems. *Treatise on Water Science*, 3(October), 89–129. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53199-5.00053-1>
- [12] Del Sol, I., Gámez, A. J., Rivero, A., & Iglesias, P. (2019). Tribological performance of ionic liquids as additives of water-based cutting fluids. *Wear*, 426–427(September 2018), 845–852. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.109>
- [13] Burton, G., Goo, C. S., Zhang, Y., & Jun, M. B. G. (2014). Use of vegetable oil in water emulsion achieved through ultrasonic atomization as cutting fluids in micro-milling. *Journal of Manufacturing Processes*, 16(3), 405–413. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2014.04.005>
- [14] Kilickap, E., Huseyinoglu, M., & Ozel, C. (2011). Empirical study regarding the effects of minimum quantity lubricant utilization on performance characteristics in the drilling of Al 7075. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 33(1), 52–57. <https://doi.org/10.1590/S1678-58782011000100008>
- [15] Sato, B. K., Sales, A. R. de, Lopes, J. C., Sanchez, L. E. de A., Mello, H. J. de, Aguiar, P. R. de, & Bianchi, E. C. (2018). Influence of water in the MQL technique in the grinding of steel AISI 4340 using CBN wheels. *REM - International Engineering Journal*, 71(3), 391–396. <https://doi.org/10.1590/0370-44672017710152>
- [16] Augusto, J., Alves, C., Fernandes, U. D. B., Elias, C., Bianchi, E. C., & Aguiar, P. R. De. (2009). *Application of the Minimum Quantity Lubrication (MQL) Technique in the Plunge Cylindrical Grinding Operation*. XXXI(1), 1–4.
- [17] Perez, M., Rodriguez-Cano, R., Romero, L. I., & Sales, D. (2007). Performance of anaerobic thermophilic fluidized bed in the treatment of cutting-oil wastewater. *Bioresource Technology*, 98(18), 3456–3463. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.005>

- [18] Queissada, D. D., Da Silva, F. T., Penido, J. S., Dell'Aquila Siqueira, C., & De Paiva Tereza, C. B. (2013). *Epicoccum nigrum* and *Cladosporium* sp. for the treatment of oily effluent in an air-lift reactor. *Brazilian Journal of Microbiology*, 44(2), 607–612. <https://doi.org/10.1590/S1517-83822013000200041>
- [19] Karadzic, I., Masui, A., Zivkovic, L. I., & Fujiwara, N. (2006). Purification and characterization of an alkaline lipase from *Pseudomonas aeruginosa* isolated from putrid mineral cutting oil as component of metalworking fluid. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 102(2), 82–89. <https://doi.org/10.1263/jbb.102.82>
- [20] Chen, P., Yin, D., Song, P., Liu, Y., Cai, L., Wang, H., & Zhang, L. (2019). Demulsification and oil recovery from oil-in-water cutting fluid wastewater using electrochemical micromembrane technology. *Journal of Cleaner Production*, 118698. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118698>
- [21] Chen, T. H., & Huang, Y. H. (2018). Dehydration of waste cutting oil using a pervaporation process. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 82, 75–79. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.08.028>
- [22] Hadj-Ziane, A. Z., & Moulay, S. (2004). Microemulsion breakdown using the pervaporation technique: Application to cutting oil models. *Desalination*, 170(1), 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.02.095>
- [23] Belkacem, M., Hadjiev, D., & Aurelle, Y. (1995). A model for calculating the steady state flux of organic ultrafiltration membranes for the case of cutting oil emulsions. *Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 56(2), 27–32. [https://doi.org/10.1016/0923-0467\(94\)02848-5](https://doi.org/10.1016/0923-0467(94)02848-5)
- [24] Popović, S., Karadžić, M., & Cakl, J. (2019). Optimization of ultrafiltration of cutting oil wastewater enhanced by application of twisted tapes: Response surface methodology approach. *Journal of Cleaner Production*, 231, 320–330. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.184>
- [25] Feng, W., Yin, Y., de Lourdes Mendoza, M., Wang, L., Chen, X., Liu, Y., ... Zhang, L. (2017). Freeze-thaw method for oil recovery from waste cutting fluid without chemical

- additions. *Journal of Cleaner Production*, 148, 84–89.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.156>
- [26] Feng, W., Yin, Y., de Lourdes Mendoza, M., Wang, L., Chen, P., Liu, Y., ... Zhang, L. (2018). Oil recovery from waste cutting fluid via the combination of suspension crystallization and freeze-thaw processes. *Journal of Cleaner Production*, 172, 481–487.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.281>
- [27] Portela, J. R., López, J., Nebot, E., & Martínez de la Ossa, E. (2001). Elimination of cutting oil wastes by promoted hydrothermal oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 88(1), 95–106. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00295-3](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00295-3)
- [28] Portela, J. R., Nebot, E., & Martínez De La Ossa, E. (2001). Generalized kinetic models for supercritical water oxidation of cutting oil wastes. *Journal of Supercritical Fluids*, 21(2), 135–145. [https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(01\)00084-5](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(01)00084-5)
- [29] Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2007). Principles of Instrumental Analysis (6^o ed.). (D. Harris, Ed.) Canada: Thomson Brooks / Cole.
- [30] Wiberley, N. C. (1990). Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. United States of America: Academic Press.
- [31] Hierarquia da gestão de resíduos. (2017). Obtido de Universidade do Minho: <https://www.icampi.uminho.pt/pt/ambiente/gestao-residuos/Paginas/Hierarquia-da-gestao-de-residuos.aspx> (acedido em 4 de julho de 2020).
- [32] Comissão Europeia. (2014). DECISÃO DA COMISSÃO de 18 de dezembro de 2014 (2014/955/UE). *Jornal Oficial Da União Europeia*, L370, 44–86. Retrieved from <http://www.netresiduos.com/fluxosler.aspx?menuid=102&eid=461>
- [33] *Guia de Classificação de Resíduos*. (2020).
- [34] ADR 2015, Versão Portuguesa. Parte 2
- [35] Ferreira, J. V. (2014). Transporte de Mercadorias Perigosas. *Curso de Trânsito Da GNR*, 13. Retrieved from <http://www.imtt.pt/sites/IMTT/Portugues/BibliotecaeArquivo/RepertorioIMT/Comunic>

[acoeseArtigos/Documents/GNR_ABRIL_2014_rev.pdf](#) (acedido em 4 de julho de 2020).

- [36] Decreto-Lei n.º 306/2007. (2007). Decreto-Lei n.º 306/2007 do Ministério Do Ambiente , Do Ordenamento Do Território E Do Desenvolvimento Regional de 27 de Agosto sobre a regulação da qualidade da água utilizada para consumo humano. *Diário Da República: I Série*, (164), 5747–5765.
- [37] Tchobanoglous, G., & Burton, F. L. (1991). *Wasterwater Engineering - Treatment, Disposal and Reuse* (3ª ed.). (B. J. Clark, & J. M. Morriss, Edits.) Signapore: McGRAW-Hill International Editions.
- [38] Richardson, J. F., Hacker, J. H., & Backhurst, J. R. (2002). *Coulson & Rixhardson's Chemical Engineering* (Vols. 2 - Particle Technology & Separation Process). 90 Tottenham Court Road, Oxford, England: Butterworth-Heinemann.
- [39] Bensadok, K., Belkacem, M., & Nezzal, G. (2007). Treatment of cutting oil/water emulsion by coupling coagulation and dissolved air flotation. *Desalination*, 206(1–3), 440–448. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.02.070>
- [40] Rubim, C. (4 de Abril de 2013). O trabalho da flotação e aeração. Obtido de Revista TAE - Tratamento de Águas e Efluentes: <http://www.revistatae.com.br/5804-noticias>
- [41] Fogaça, J. (s.d.). Coagulação e Floculação. Obtido de Brasil Escola: <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/coagulacao-floculacao.htm>
- [42] 6 Técnicas para Quebra de Emulsão durante Procedimento de Extração de Óleos e Graxas em Água. (8 de Agosto de 2012). Obtido de pensalab: <https://www.pensalab.com.br/post/6-tecnicas-para-quebra-de-emulsao-durante-procedimento-de-extracao-de-oleos-e-graxas-em-agua> (acedido em 4 de julho de 2020).
- [43] Esteves, B. d. (Março de 2016). O PROCESSO DE ELETROCOALESCÊNCIA NA SEPARAÇÃO DE ÁGUA E ÓLEO EM EMULSÕES MODELO E DE PETRÓLEO.
- [44] Almeida, M. L. (Fevereiro de 2019). ESTABILIDADE DE EMULSÕES DE ÁGUA-EM-ÓLEO SOB AÇÕES. Rio de Janeiro, Brasil.

- [45] NP EN 872 2000 – Qualidade da Água – Determinação dos sólidos em suspensão. Método por filtração com filtros de fibra de vidro.
- [46] Doyle, D. (8 de Março de 2019). A mudança no papel do enxofre nos óleos de motores de hoje. Obtido de ALS: <https://alsglobal.blog/enxofre-nos-oleos-de-motores/> (acedido em 4 de julho de 2020).
- [47] *Óleos de corte - Metalurgia e Metalomecânica*. (n.d.). 2–4.
- [48] Aditivo de titânio em óleos lubrificantes acaba com danos ao catalisador. (12 de Agosto de 2008). Obtido de Secretaria da Educação: <http://www.quimica.seed.pr.gov.br/modules/noticias/article.php?storyid=170> (acedido em 4 de julho de 2020).
- [49] Neto, J. G. (s.d.). Escândio. Obtido de Info Escola: <https://www.infoescola.com/elementos-quimicos/escandio/> (acedido em 4 de julho de 2020).
- [50] Decreto-Lei nº 131/2019. (2019)
- [51] Regeneração - Óleos Usados. (s.d.). Obtido de EGEO: <http://www.egeo.pt/servicos/area/116> (acedido em 4 de julho de 2020).
- [52] Silva, R. A. (17 de Dezembro de 2012). Reações de Alcenos. Obtido de Slide Share: <https://pt.slideshare.net/RmuloAlexandrinoSilva/reaes-de-alcenos> (acedido em 4 de julho de 2020).
- [53] Júnior, J. N. (25 de Abril de 2011). Reações de Adição a Alcenos e Alcinos. Obtido de Slide Share: https://pt.slideshare.net/nunes_ufc/reaes-de-adio-a-alcenos-e-alcinos?next_slideshow=1 (acedido em 4 de julho de 2020).

Anexos

Anexo A: Valores teóricos e experimentais do pH do meio aquando a adição de ácido clorídrico ou hidróxido de sódio

Os valores teóricos e experimentais do pH quando a adição de ácido clorídrico podem ser encontrados na tabela A.1.

Tabela A 1. Valores teóricos do pH do meio aquando a adição de HCl.

| $V_{\text{HCl ad.}} \text{ (mol. L}^{-1}\text{)}$ | $C_{\text{HCl Total.}} \text{ (mol. L}^{-1}\text{)}$ | $C_{\text{H}^{+}\text{.eq.}} \text{ (mol. L}^{-1}\text{)}$ | $\text{pH}_{\text{Teórico}}$ | pH 1 | pH2 |
|---|--|--|------------------------------|-------------|------------|
| 0,0 | 0,0000 | 0,0000001 | 7,00 | 8,66 | 8,62 |
| 1,0 | 0,0196 | 0,0294118 | 1,53 | 8,09 | 8,16 |
| 2,0 | 0,0385 | 0,0576923 | 1,24 | 7,46 | 7,56 |
| 3,0 | 0,0566 | 0,0849057 | 1,07 | 6,26 | 6,32 |
| 4,0 | 0,0741 | 0,1111111 | 0,95 | 4,96 | 4,99 |
| 5,0 | 0,0909 | 0,1363636 | 0,87 | 2,63 | 2,57 |
| 6,0 | 0,1071 | 0,1607143 | 0,79 | 1,78 | 1,73 |
| 7,0 | 0,1228 | 0,1842105 | 0,73 | 1,38 | 1,34 |
| 8,0 | 0,1379 | 0,2068966 | 0,68 | 1,15 | 1,10 |
| 9,0 | 0,1525 | 0,2288136 | 0,64 | 1,00 | 1,00 |
| 10,0 | 0,1667 | 0,2500000 | 0,60 | 0,91 | 0,87 |
| 11,0 | 0,1803 | 0,2704918 | 0,57 | 0,83 | 0,77 |

Por sua vez, os valores teóricos e experimentais do pH quando a adição de hidróxido de sódio podem ser encontrados na tabela A.2.

Tabela A 2. Valores teóricos do pH do meio aquando a adição de NaOH.

| V_{NaOH ad.} (mol. L⁻¹) | C_{NaOH Total.} (mol. L⁻¹) | C_{OH⁻ eq.} (mol. L⁻¹) | pOH_{Teórico} | pH_{Teórico} | pH 1 | pH2 |
|---|--|---|------------------------------|-----------------------------|-------------|------------|
| 0,0 | 0,0000 | 0,0000001 | 7,00 | 7,00 | 8,58 | 8,63 |
| 1,0 | 0,0196 | 0,0294118 | 1,53 | 12,47 | 8,96 | 9,00 |
| 2,0 | 0,0385 | 0,0576923 | 1,24 | 12,76 | 9,49 | 9,51 |
| 3,0 | 0,0566 | 0,0849057 | 1,07 | 12,93 | 10,25 | 10,27 |
| 4,0 | 0,0741 | 0,1111111 | 0,95 | 13,05 | 10,31 | 10,35 |
| 5,0 | 0,0909 | 0,1363636 | 0,87 | 13,13 | 11,80 | 11,77 |
| 6,0 | 0,1071 | 0,1607143 | 0,79 | 13,21 | 12,02 | 11,96 |
| 7,0 | 0,1228 | 0,1842105 | 0,73 | 13,27 | 12,15 | 12,13 |
| 8,0 | 0,1379 | 0,2068966 | 0,68 | 13,32 | 12,25 | 12,19 |

Anexo B: Resultados dos ensaios laboratoriais para determinação dos sólidos suspensos totais do resíduo

Seguindo a norma NP EN 872 (2000), obtiveram-se os seguintes valores, tabela B.1.

Tabela B 1. Resultados experimentais obtidos na determinação dos sólidos suspensos totais.

| Ensaio | m_{c+f} (g) | m_{c+f+am} (g) | V (mL) | SST (g. mL⁻¹) | SST (mg. L⁻¹) | $\overline{\text{SST}}$ (mg. L⁻¹) |
|---------------|---------------------------------|------------------------------------|---------------|---------------------------------|---------------------------------|--|
| 1 | 41,3102 | 41,6450 | 99,2 | 0,003375 | 3375 | 2797 |
| 2 | 59,0686 | 59,3108 | 99,6 | 0,002432 | 2432 | |
| 3 | 45,8490 | 45,1047 | 98,9 | 0,002585 | 2585 | |