

## FLUIDOS DE CORTE: NOVAS FORMULAÇÕES E RECUPERABILIDADE

Débora Aline Soares Maia (ANP/PRH31/UFC), Artemis Pessoa Guimarães (DQOI/UFC), Rinaldo dos Santos Araújo (CEFET-CE), Célio Loureiro Cavalcante Jr. (DEQ/UFC), Hosiberto Batista de Sant'Ana (DEQ/UFC)

Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção, Campus do Pici – Av. Humberto Monte, s/n Bloco 709  
deboralines@gpsa.ufc.br, hosiberto@gpsa.ufc.br

Os fluidos de corte, um tipo de lubrificante à base de óleo mineral e derivado de petróleo, são largamente utilizados em operações de corte em metais com a finalidade de resfriar e lubrificar a região de contato entre a peça e a ferramenta de corte. Em geral, são formulados a partir de óleos básicos, água, agente emulsificantes e aditivos (antioxidante, anticorrosivo, bactericida, etc) que garantem a eficiência e a qualidade do produto final. O descarte inadequado de fluidos de corte ocasiona sérios problemas ambientais, sendo necessária e justificada a recuperabilidade do óleo usado para fins de reutilização. Neste trabalho os fluidos de corte tiveram como base: óleo mineral naftênico hidrogenado (NH-20) fornecido pela Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste (LUBNOR/PETROBRAS); agentes emulsificantes e aditivos comerciais Clariant® e água. Otimizou-se esta formulação via planejamento fatorial. Com os resultados mais estáveis, apresentou-se uma metodologia de desemulsificação, utilizando-se como fontes desestabilizantes: temperatura, rotação e concentração de solução salina (NaCl). Foram testadas as concentrações de eletrólitos nos valores de 15, 25, 35, 50 g/L; temperatura de 25 e 50 °C e centrifugação constante de 1500 rpm. O comportamento da turbidez da fase aquosa e a análise de infravermelho (FTIR) da fase oleosa recuperada foram os parâmetros comparativos para a eficácia da metodologia. Os resultados obtidos através dos ensaios de planejamento fatorial indicaram que a concentração de emulsificantes mais adequada é 17%. Emulsões estáveis podem ser obtidas ainda em diferentes razões (água/óleo) produzida. Para a desestabilização e recuperabilidade do óleo usado, uma solução de 50 g/L de NaCl demonstrou ser mais adequada tendo sido possível obter o menor valor de turbidez da fase aquosa, e conseqüentemente o maior rendimento de óleo recuperado.

*Fluidos de corte, óleos minerais, recuperabilidade*

### 1. INTRODUÇÃO

Materiais do tipo fluidos de corte constituem uma classe ampla de óleos (ou emulsões) lubrificantes bastante utilizados pelas indústrias metal-mecânica em operações de corte em metais, principalmente com funções de resfriar e lubrificar o sistema peça-ferramenta. Contextualmente, fluidos de corte tipo “emulsionáveis”, ou seja, óleos minerais tornados solúveis em água pela adição de agentes emulsificantes, são os mais amplamente utilizados em função dos aspectos de versatilidade de uso e da economia na formulação (Haglund e Enghag, 1996; De Lima, 2004; Menniti *et al.* 2005).

Desde o uso primitivo da água usada como fluido de corte, um grande avanço foi verificado no campo das emulsões, surfactantes e química fina, permitindo hoje obter formulações apropriadas e específicas para um dado sistema de trabalho, respeitando-se as características do metal e da operação mecânica a ser realizada. É importante destacar que a composição final de um fluido de corte é diversificada quanto à presença de aditivos químicos (agentes de extrema pressão, preservativos bactericidas, agentes anti-corrosivos, inibidores de mancha, agentes anti-névoa, etc), criteriosamente adicionados para melhorar as características físico-químicas da emulsão produzida ou do sistema sob desgaste.

Além dos aspectos de engenharia das formulações, outros estudos de interesse envolvem: 1- a avaliação do desempenho dos fluidos de corte em operações de corte, principalmente no que diz respeito à influência de efeitos mecânicos (Sutherland *et al.* 1997; Vieira *et al.* 2001; Pawlak *et al.* 2004) e tribológicos do sistema (Rakié e Rakié, 2002) e 2 - a recuperabilidade (Coca *et al.* 1998; Zaritzky e Pinotti, 2001; Kang *et al.* 2005) dos fluidos gastos. Neste caso deve-se considerar um contexto tecnológico que permita separar as fases óleo e água (desemulsificação) para posterior reaproveitamento das mesmas ou visando descarte com mínimo impacto ambiental (Soković e Mijanović, 2001; Garti *et al.* 2004; Greeley e Rajagopalan, 2004).

- Diante do exposto decidiu-se, neste trabalho, priorizar estudos para a formulação de novas composições de fluidos de corte a partir de óleo minerais naftênicos nacionais, sistemas surfactantes e aditivos devidamente selecionados. Em perspectiva, estudos da caracterização e recuperabilidade dos produtos elaborados foram oportunamente realizados a fim de garantir a viabilidade das metodologias e processos desenvolvidos.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

Os fluidos de corte, também conhecidos como óleos de corte, são composições lubrificantes usadas na indústria metal-mecânica, especificamente em operações de corte em metais, tais como: frezagem, furação, faceamento e torneamento. O uso de fluidos de corte em tais operações é justificado pela liberação de grandes quantidades de calor na região de corte decorrente do elevado atrito. O mecanismo geral de atuação envolve a formação de uma película entre as duas superfícies que apresentam movimento relativo.

### Funções

O trabalho em metal se baseia, a princípio, em uma operação de cisalhamento pela pressão exercida, com a ferramenta de corte, sobre uma camada superficial da peça (Manual da Petrobras Distribuidora, 1999). Durante o processo, o superaquecimento pode resultar em modificações estruturais no material da peça. Neste contexto, os fluidos de corte atuam de forma a promover lubrificação entre a peça e a ferramenta de corte e, também, remover parte do calor gerado durante o processo de corte (Pawlack *et al.* 2004). Entende-se por ferramenta o que vai efetivamente cortar a peça, enquanto as aparas do material são conhecidas como cavacos. No corte, o cavaco formado pode aderir ao gume da ferramenta cortante, podendo ocasionar em deformação durante o acabamento da peça, bem como dificultar a refrigeração da mesma.

Além de resfriar e lubrificar, outras vantagens têm sido atribuídas ao uso de fluidos de corte em operações de usinagem. Dentre elas, destacam-se:

- redução do desgaste da ferramenta;
- melhoramento do acabamento da superfície;
- proteção contra a corrosão;
- remoção das aparas da peça por ação de lavagem;
- redução do consumo de potência (energia).

### Composição

#### Os Óleos Minerais

A grande maioria dos fluidos de corte disponíveis comercialmente é produzida à base de óleo mineral. Denominam-se óleos básicos minerais os óleos oriundos da indústria petrolífera obtidos por destilação do petróleo seguida das etapas de refino, de forma que suas propriedades dependem substancialmente da natureza do óleo cru (parafínico ou naftênico, dependendo da classe de hidrocarboneto predominante) (Carreteiro e Moura, 1998). As parafinas são hidrocarbonetos saturados com cadeia linear sem ramificações (*n*-parafinas) ou com uma cadeia ramificada (isoparafinas). As cicloparafinas ou compostos alicíclicos (naftenos) são hidrocarbonetos saturados contendo um ou mais anéis de cinco ou seis membros. Cada anel pode ter diversas cadeias laterais com ou sem ramificações.

No tocante aos processos de refino, os óleos crus geralmente passam por diferentes tratamentos, envolvendo por exemplo: desasfaltação, desaromatização, desparafinação e hidrogenação, os quais influenciam diretamente nas características do produto final (Dyke, 1997).

Em geral os óleos básicos minerais constituem a matéria-prima fundamental para a produção de vários tipos de produtos lubrificantes, tais como: lubrificantes automotivos, lubrificantes para sistemas hidráulicos, óleos de turbina, lubrificantes para mancais e compressores, óleos isolantes, fluidos de corte e graxas lubrificantes.

#### Aditivos para Fluidos de Corte

Além de óleo básico mineral, a formulação de um óleo de corte também deve conter aditivos químicos que atuam com o objetivo de melhorar as características do produto final. Os principais tipos de aditivos incluem compostos antioxidantes, agentes de oleosidade, resistência de película, extrema pressão (EP), antidesgaste, preventivos contra ferrugem, passivadores metálicos, agentes de elasticidade e aderência, emulsificadores, antisépticos (bactericidas ou desinfetantes), depressores de ponto de fluidez e inibidores de espuma.

#### Óleos de Corte Emulsionáveis

Os fluidos de corte do tipo emulsionável usualmente apresentam-se na forma de emulsões, isto é, dispersões de óleo em água acompanhado pelo uso de agentes emulsificantes (surfactantes) e aditivos (Skold e Misra, 2000). Possuindo esta composição, os fluidos de corte também são conhecidos como óleos solúveis. Embora seja empregado o termo “óleo solúvel”, este tipo de óleo não se dissolve na água, mas forma uma emulsão.

A fase oleosa é responsável pela lubrificação, ao passo que a água promove o resfriamento. A água é considerada um líquido refrigerante satisfatório devido à sua alta condutividade térmica e o alto calor específico (El Baradie, 1996a). As características refrigerantes e lubrificantes podem ser balanceadas pela concentração de água, que normalmente varia de acordo com a operação mecânica a ser desenvolvida.

### **Processos de Desemulsificação e Recuperabilidade do Óleo Usado**

Nas últimas décadas, o consumo de recursos naturais, a poluição do ar e os resíduos industriais vêm despertando grande preocupação dos órgãos ambientais e das autoridades públicas, no sentido de viabilizar a harmonia entre as atividades industriais e o meio ambiente. Dessa forma, a disposição final de fluidos de corte usados desperta grande preocupação com a questão ambiental (Soković e Mijanović, 2001; Greeley e Rajagopalan, 2004), principalmente em função dos aditivos presentes nas formulações, dos contaminantes incorporados no uso e da própria presença do óleo, já deteriorado. Segundo Soković e Mijanović (2001) os novos fluidos de corte devem possuir qualidades que sejam identificadas tanto por parâmetros mecânicos como ecológicos. As regulamentações ambientais requerem que a concentração de hidrocarbonetos em efluentes deve ser menores que 10 ppm (Coca *et al.* 1998).

De modo geral, para tratamentos dos óleos usados, a solução considerada como a mais adequada ambientalmente é o rerrefino (El Baradie, 1996b). Assim, ao final da vida útil, seja após esgotada a capacidade de lubrificação, seja por deterioração biológica (desenvolvimento de bactérias e fungos) ou por excesso de contaminantes, as emulsões (ou fluidos de corte) devem ser tratadas para reciclagem de seus componentes ou para adequação dos seus efluentes para descarte ou tratamento ambiental.

O estudo da recuperabilidade do óleo está intimamente ligado ao processo de desemulsificação empregado (Zirmerman, 2004). A formação de uma emulsão estável depende, principalmente, da presença de um filme emulsionante capaz de manter as gotas de óleo dispersas na água. A desestruturação deste filme é a condição básica para a quebra da emulsão.

A desemulsificação de uma emulsão pode ser sumarizada por quatro fenômenos que podem ocorrer seqüencialmente ou simultaneamente, envolvendo os processos usuais de floculação, cremagem, coalescência e separação de fases (Angle, 2004). Estes quatro fenômenos comumente encontrados na ciência e tecnologia das emulsões são considerados a chave para o entendimento da instabilidade das mesmas. A coalescência se refere à união de uma ou mais gotas para formar uma única gota de volume maior, mas de área interfacial menor. Este fenômeno pode ser provocado pelas colisões das partículas. Por outro lado, a cremagem resulta da diferença de densidade entre as duas fases. A taxa de cremagem depende das características físicas do sistema, especialmente da viscosidade da fase contínua. A floculação, por sua vez, se refere à união mútua de gotas individuais da emulsão para formar flocos ou agregados livres de partículas em que a identidade de cada uma é mantida. Finalmente, a fase dispersa pode tornar-se uma fase contínua, separada do meio de dispersão por uma única interface, correspondendo ao fenômeno de quebra da emulsão.

Muitas técnicas são utilizadas na prática para provocar o fenômeno da desemulsificação, destacando-se os métodos físicos e químicos. Embora cada técnica possua seu próprio princípio de atuação, em geral a operação de desemulsificação consiste em se “quebrar a emulsão”, ou seja, conseguir que as gotículas coalesçam e aumentem gradativamente de tamanho até darem origem à separação nítida de fases. Em resumo, as etapas a serem desenvolvidas para quebrar uma emulsão consistem em destruir o filme emulsionante, na coalescência e sedimentação das gotículas.

Os métodos físicos que fazem uso de temperatura ou campo elétrico, agem de forma a aumentar a frequência de contato entre as gotas dispersas e assim, provocar a separação entre as fases (Ichikawa *et al.* 2004). Já os métodos químicos envolvem o uso de desemulficantes (sais e ácidos) que afetam as propriedades interfaciais da superfície adsorvida e aumentam a taxa de coalescência das gotas dispersas (Chang *et al.* 2000).

O uso de agentes químicos como desemulficantes caracteriza-se basicamente por duas ações. São elas:

- ocupação da interface: o agente desemulficante alcança rapidamente a interface e compete com sucesso por um lugar na interface;
- floculação e coalescência: o desemulficante na superfície da gotícula determina uma forte atração entre as mesmas produzindo aglomeração. Com a floculação, o filme de emulsificante ainda é contínuo. Nos casos em que o filme é fraco, a floculação permite, devido à aproximação das gotículas, que a força de atração intermolecular seja suficiente para se produzir a coalescência. Entretanto, na maioria dos casos, cabe ao desemulficante a ação adicional de neutralizar a ação do emulsificante e promover a ruptura da película, o que facilita a coalescência.

### **3. METODOLOGIA**

#### **Materiais e equipamentos**

A fase oleosa utilizada foi o NH-20, óleo mineral hidrogenado de base naftênica, fornecido pela Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste (LUBNOR/PETROBRAS). A abreviatura NH significa naftênico hidrogenado, enquanto o número 20 refere-se à viscosidade aproximada destes óleos à temperatura de 40 °C, conforme o método ASTM D 445. Este óleo é oriundo de *blends* de petróleos pesados nacionais. A fase aquosa usada foi água destilada. Como surfactantes e aditivos foram testados nove produtos comerciais gentilmente cedidos pelo fabricante Clariant ® Brasil – Functional Chemicals Division, dentre os quais tem-se quatro agentes emulsificantes, quatro *blends* de agentes emulsificantes e inibidores de corrosão e um produto

bactericida. A denominação química e algumas características físico-químicas de cada um desses produtos são mostradas no Quadro 3.1.

QUADRO 3.1 - Denominação química, aspecto e solubilidade dos produtos testados.

Tipo de surfactante (simbologia adotada)	Estrutura Química Genérica	Aspecto	Solubilidade
Surfactante não - iônico (SNI4)	Éter nonilfenolpoliglicólico	Líquido viscoso de cor levemente amarelada	Insolúvel em água e solúvel em óleo mineral
Surfactante não - iônico (SNI5)	Éter álcool graxo poliglicólico	Ligeiramente turvo de cor amarelado	Solução límpida em óleo mineral e solução turva em água
Surfactante não - iônico (SNI7)	Ácido graxo etoxilado com 7 moles de óxido de etileno	Límpido de cor amarelado	Água: Opalescente Óleo Mineral: Turvo
Surfactante não - iônico - (SNI9)	Éter nonilfenolpoliglicólico	Líquido viscoso de cor levemente amarelada	Insolúvel em água e solúvel em óleo mineral
Emulsionante e inibidor de corrosão (EIC)	Sulfonato de sódio sintético aditivado com agentes anticorrosivos	Líquido viscoso de cor escura	Água: solução límpida
Emulsionante e inibidor de corrosão (EIC32)	Combinação de sulfonato de sódio e alcanolamida de ácido graxo	Líquido viscoso de cor escura	Água: dispersível Óleo Mineral: solúvel
Emulsionante e inibidor de corrosão (EIC123)	Sal sódio de ácidos alquilsulfônicos pesados	Líquido viscoso de cor castanho avermelhada	Solúvel em água e em óleos minerais naftênicos
Emulsionante e inibidor de corrosão (EIC 4222)	Mistura de sais sódicos de ácidos amino-carboxílicos	Líquido viscoso de cor escura	Água: solúvel Óleo: dispersível
Bactericida (BAC)	Mistura de benzotiazolinona e hexahidrotiazina	Límpido de cor amarelado	Água: solúvel Óleo: insolúvel

Além disso, utilizou-se como referência um fluido de corte comercial, o óleo emulsionável de base naftênica LUBRAX INDUSTRIAL OP-38-EM cedido pela Petrobras Distribuidora. Este produto é recomendado para várias operações de usinagem em metais e possui em sua composição os seguintes aditivos: anticorrosivo, bactericida e emulsificante.

### Estudo de formulações

A metodologia de formulação escolhida se baseou na incorporação do agente emulsificante à fase oleosa seguida da adição da mistura produzida à fase aquosa. As condições operacionais empregadas foram: temperatura ambiente, concentração de emulsificante entre 8 e 20%, tempo de agitação da emulsão de 5 minutos e grau de agitação de 1000 rpm. A estabilidade dos fluidos de corte foi avaliada visualmente à temperatura ambiente (25 °C) quanto ao perfil de separação de fases indicado pela altura da fase de drenagem, ou seja, altura da fase inferior aquosa. As medidas foram realizadas em cilindros padronizados de 100 mL com graduação de 10 mL (subdivisões de 1 mL). Com o equipamento utilizado nos estudos de composição de fluidos de corte é

possível controlar simultaneamente os parâmetros de grau de agitação (rpm), temperatura (°C) e tempo de agitação (min) do processo de emulsificação.

### Estudo de Composição e Estabilidade de Fluidos de Corte via Planejamento Fatorial

O estudo simultâneo dos diversos fatores que interferem em uma reação ou processo químico assume um papel de destaque na implantação de qualquer projeto industrial. A otimização do rendimento do processo, através de um procedimento tradicional, não é capaz de traduzir as melhores condições experimentais, sem que seja utilizado um número grande de experimentos (Araújo, 1994).

Considerando este contexto, a primeira etapa do trabalho consistiu na aplicação de uma metodologia experimental ou plano de experiências na modelagem e otimização do processo de formulação de fluidos de corte à base de óleo naftênico, água, sistemas surfactantes e aditivos selecionados. Na prática, os estudos foram feitos no sentido de minimizarmos o consumo das espécies utilizadas em diferentes razões volumétricas de preparação. A razão volumétrica se refere à proporção, em volume, das quantidades de água e óleo que se misturam a fim de obtermos a composição ideal para uma dada aplicação mecânica (corte, furação, frezagem, etc). Ao se iniciar o estudo de um problema, é natural que se estabeleça a lista de variáveis que podem interferir no mesmo. Define-se assim um fator, como toda e qualquer variável que influencia o fenômeno estudado; sendo este efeito traduzido na forma de uma função resposta ou resposta experimental. A resposta pode ser uma propriedade qualitativa ou quantitativa (cor, pureza, composição química, rendimento, conversão, propriedade mecânica, propriedade ótica, etc), dependendo das características do sistema que se investiga. A ordenação das informações utilizadas no planejamento ou metodologia experimental se dá, em geral, na forma codificada de matrizes experimentais. Um planejamento experimental pode ser constituído por uma série de matrizes de experiências (Box *et al.* 1978). Estatisticamente, no âmbito do trabalho, para avaliar a influência dos diferentes níveis de aditivos requeridos e proporções volumétricas água/óleo, utilizou-se um planejamento fatorial composto  $2^3$  com duas replicatas no ponto central que permite a otimização do processo em uma faixa relativamente ampla de níveis (5) a se testar com um mínimo de experimentos (16 ensaios) a executar (Barros Neto, Scarminio e Bruns, 2002).

A matriz do planejamento fatorial contendo a lista de combinações das variáveis (ensaios) está apresentada nos Quadros 3.2 e 3.3:

QUADRO 3.2 – Fatores e níveis das variáveis estudadas no planejamento fatorial composto  $2^3$ .

Tipo de planejamento	Fatores codificados (níveis)	Valores Reais		
		Var. A	Var.B	Var.C
Planejamento Fatorial	-1,0	8	1	10
	+1,0	17	2	25
Ponto central	0,0	12,5	1,5	17,5
Planejamento Composto Central	-1,68	4,9	0,7	4,8
	+1,68	20	2,3	30,1

QUADRO 3.3 – Matriz dos experimentos do planejamento fatorial.

Experimento	Variável A	Variável B	Variável C
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	1
3	-1	1	-1
4	-1	1	1
5	1	-1	-1
6	1	-1	1
7	1	1	-1
8	1	1	1
9	-1,682	0	0
10	1,682	0	0
11	0	-1,682	0
12	0	1,682	0
13	0	0	-1,682
14	0	0	1,682
15	0	0	0
16	0	0	0

A resposta experimental escolhida para representar a composição mais estável foi descrita pela altura da fase superior não emulsionada ( $A_{FNE}$ ). Os fluidos de corte apresentaram como característica de instabilidade a separação de óleo na superfície. De tal forma que esta camada de óleo superior, aqui designada fase superior não emulsionada ( $A_{FNE}$ ), foi usada como indicador da instabilidade dos fluidos estudados; quando  $A_{FNE}$  possui valor zero o sistema emulsionável apresenta aspecto totalmente homogêneo, obviamente sem separação de fases. Em adição, para as amostras nas quais não se obteve emulsão estável. Já os fluidos de corte estáveis foram devidamente caracterizados mediante leituras complementares de viscosidade e condutividade. A caracterização por medidas condutimétricas foi realizada usando um condutivímetro digital modelo Analion C708 na faixa de medição de 0 a 20mS. O acompanhamento da viscosidade dos sistemas formulados foi realizado usando um viscosímetro rotativo digital Brookfield, modelo LVDV-E, requerido para medidas a baixos valores de viscosidade (0 -1000cP), e em um viscosímetro Brookfield, modelo RVDV+ dotado de uma adaptador UL, requerido para medidas a valores mais elevados de viscosidade (1000 -13 x 10<sup>6</sup> cP).

### Estudos de Recuperabilidade de Óleo Usado na Formulação de Emulsão Concentrada e Fluido de Corte

Com o intuito de recuperar o óleo empregado na formulação de emulsões foi realizado um estudo de desemulsificação frente a alguns fatores desestabilizantes, tais como: temperatura, centrifugação e presença de eletrólito (NaCl). O procedimento típico utilizado envolve a adição de solução salina à emulsão que se deseja separar as fases, seguido de aquecimento, por um período de 5 minutos, nos valores de temperatura a se investigar (25, 50 e 70°C). Em seguida, o sistema é deixado a decantar ou centrifugado no nível preestabelecido a fim de promover a separação de fases. O acompanhamento da turbidez das amostras da fase aquosa obtidas após etapa de desemulsificação, foi realizado usando um turbidímetro microprocessado modelo DLM-2000B com limite máximo de 1000NTU.

## 4. RESULTADOS

### Seleção de Agentes Emulsificantes e Aditivos Usando Pacote Comercial Clariant®

Os agentes emulsificantes fornecidos pela Clariant® foram testados individualmente para se verificar quais dentre eles produzem emulsões estáveis de acordo com as composições operacionais relatadas por De Lima (2004): 56,3% de água, 38,6% de óleo, 5,1% de agente emulsificante e grau de agitação de 800 rpm durante 5 minutos. Em relação às condições operacionais, optou-se por realizar estes experimentos à temperatura de 60°C e 50 °C. Este estudo foi realizado com o intuito de avaliar o efeito da temperatura como um importante parâmetro operacional que interfere na estabilidade das emulsões. Segundo (Hunter, 1989) a temperatura exerce influência no processo de emulsificação uma vez que melhora a solubilidade dos surfactantes no óleo e diminui a tensão interfacial. A Tabela 4.1 compara os valores de  $A_{FD}$  obtidos em diferentes temperaturas.

TABELA 4.1 – Comparação da altura da fase de drenagem ( $A_{FD}$ ) de emulsões preparadas com produtos comerciais Clariant®. Composição das emulsões: 56,3% de água, 38,6% de óleo NH-20, 5,1% de surfactante. Condições de preparação: agitação de 800rpm, tempo de agitação de 5 min.

PRODUTO	T = 25°C		T = 50°C		T = 60°C	
	$A_{FD}$ (%)		$A_{FD}$ (%)		$A_{FD}$ (%)	
	1h	24h	1h	24h	1h	24h
SNI 5	0	0	0	0	0	0
SNI 7	0	0	0	0	0	0
SNI 9	55	62	44	44	44	44
EIC	28	28	0	0	0	0
EIC32	0	0	0	0	0	0
EIC123	40	40	36	38	24	44
EIC4222	60	60	60	60	40	60

A emulsão preparada com SNI 4 apresentou até 20% de fase óleo na superfície, não havendo formação de fase inferior aquosa.

### Otimização da Formulação de Fluido de Corte Via Planejamento Fatorial

Com base nos resultados das seções anteriores, optou-se por um estudo para composição final do(s) fluido(s) de corte via realização de um planejamento fatorial. Esta metodologia permite avaliar de forma rápida os efeitos dos aditivos que entram na composição de fluidos de corte, bem como das diferentes razões volumétricas água/óleo sobre o poder de produzir emulsões estáveis. Os ensaios para o planejamento executado estão apresentados no Quadro 4.1, com as respostas experimentais obtidas em termos de altura da fase não emulsionada ( $A_{FNE}$ ), medidas de viscosidade (Visc.) e condutividade (Cond.). Vale salientar que tais medidas se referem àqueles sistemas nos quais não houve separação de fases na etapa anterior do trabalho.

Os planejamentos abaixo correspondem aos fluidos de corte formulados com os produtos selecionados anteriormente, o *blend* SNI7/EIC123(1:4) e o produto EIC32, respectivamente. As respostas contidas no Quadro 4.1 são médias das leituras dos experimentos em duplicatas.

A análise do Quadro 4.1 mostra que apenas um tipo de resposta, no caso  $A_{FNE}$  (%), é comum para os experimentos realizados. Para os fluidos nos quais houve rápida separação de fases, não foi possível realizar as análises de condutividade e viscosidade. Oportunamente, a modelagem estatística foi realizada em função da resposta  $A_{FNE}$  (%) utilizando um pacote estatístico computacional (Statística®, versão 5.1).

QUADRO 4.1 – Matriz dos experimentos do planejamento fatorial composto 2<sup>3</sup> apresentando os resultados dos ensaios de formulação de fluido de corte com os sistemas SNI7/EIC123 (1:4) e SNI5/EIC123 (1:1). Respostas analisadas: altura da fase não emulsionada (A<sub>FNE</sub>), condutividade medida em mS e viscosidade medida em cP (rotação 100 rpm).

ENSAIO	A <sup>a</sup>	B <sup>b</sup>	C <sup>c</sup>	SNI7/EIC123			EIC32		
				A <sub>FNE</sub> (%)	Visc. (cP)	Cond. (mS)	A <sub>FNE</sub> (%)	Visc. (cP)	Cond. (Ms)
1	-1	-1	-1	<b>74</b>	-	-	<b>18,4</b>	-	-
2	-1	-1	+1	<b>45</b>	-	-	<b>46</b>	-	-
3	-1	+1	-1	<b>74</b>	-	-	<b>9,2</b>	-	-
4	-1	+1	+1	<b>70</b>	-	-	<b>46</b>	-	-
5	+1	-1	-1	<b>0</b>	4,08	62	<b>0</b>	4,32	39
6	+1	-1	+1	<b>0</b>	3,66	29	<b>0</b>	3,6	21
7	+1	+1	-1	<b>0</b>	4,26	62	<b>0</b>	4,2	43
8	+1	+1	+1	<b>0</b>	3,72	40	<b>0</b>	3,66	24
9	-1,682	0	0	<b>80,6</b>	-	-	<b>64,4</b>	-	-
10	1,682	0	0	<b>79,2</b>	-	-	<b>65,9</b>	-	-
11	0	-1,682	0	<b>0</b>	3,78	86	<b>0</b>	4,02	23
12	0	1,682	0	<b>49,1</b>	-	-	<b>16,1</b>	3,96	29
13	0	0	1,682	<b>8,7</b>	6,06	27	<b>4,4</b>	-	-
14	0	0	1,682	<b>0</b>	3,96	34	<b>0</b>	3,66	20
15	0	0	0	<b>0</b>	4,02	33	<b>0</b>	4,02	25
16	0	0	0	<b>0</b>	3,84	31	<b>0</b>	3,84	25

<sup>a</sup> Emulsificante/ Inibidor de corrosão (%); <sup>b</sup> Bactericida (%); <sup>c</sup> Razão volumétrica água/óleo.

As equações 4.1 e 4.2 correspondem aos modelos matemáticos referente a função resposta altura de fase não emulsionada (A<sub>FNE</sub> %) para os dois sistemas estudados :

- Para o planejamento 1 (sistema SNI7/EIC123):

$$A_{FNE} \% = -19,4301A + 26,9464A^2 \quad (\text{equação 4.1})$$

- Para o planejamento 2 (produto EIC32):

$$A_{FNE} \% = 20,3067A^2 \quad (\text{equação 4.2})$$

De forma geral, os modelos obtidos representam a relação entre as variáveis e respostas experimentais investigadas e expressam a quantidade mais adequada de agente emulsificante capaz de dispersar uma fase em outra na forma de gotas de dimensões reduzidas. Os coeficientes de correlação determinados para os dois planejamentos estudados foram de 0,7802, para o sistema SNI7/EIC123, e de 0,8149 para o sistema EIC32. Os valores obtidos destes coeficientes podem ser atribuídos a diversos fatores, notadamente no que se refere à não descrição fenomenológica do processo de emulsificação por intermédio da análise fatorial, bem como a aspectos relacionados à composição dos materiais empregados.

Algumas análises físico-químicas foram realizadas com a mistura óleo e aditivos (sem água) a fim de se estabelecer um perfil típico para a caracterização destes materiais. O fluido comercial LUBRAX OP-38 EM da BR/Distribuidora foi utilizado como produto de referência para fins de comparação. É importante acrescentar que os fluidos de corte são comercializados geralmente como óleos compostos ou aditivados, os quais na verdade são produtos constituídos de um óleo mineral contendo um pacote de aditivos e emulsificante(s) devidamente selecionados. A quantidade de água que entra na formulação da emulsão depende do tipo de operação de usinagem requerida, e na prática é combinada ao óleo aditivado no momento do uso.

A composição proposta no experimento 8 da matriz de experimentos executada (17% emulsificante/inibidor de corrosão, 2% bactericida e razão volumétrica água/óleo = 25:1), correspondente a um dos melhores resultados em termos de estabilidade, aspecto visual e viscosidade para os fluidos de corte elaborados, foi utilizada nesta etapa. Dessa forma, foram preparadas duas amostras, uma referente ao uso do sistema emulsificante SNI7/EIC123 e outra correspondente ao sistema EIC 32. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.2.

TABELA 4.2 – Caracterização físico-química das amostras de fluido de corte (óleo+aditivos), sendo o primeiro obtido a partir da mistura entre óleo mineral e os aditivos SNI7/EIC123 e bactericida. O segundo a base do produto EIC32 e o terceiro, por sua vez, corresponde ao produto LUBRAX.

ANÁLISES	Sistema: SNI7/EIC123	Sistema: EIC32	Fluido LUBRAXOP-38 EM
Densidade Relativa 20/4°C	0,9227	0,9201	0,9083
Ponto de fulgor (°C)	146	136	186
Ponto de fluidez (°C)	-39	-21	-30
Viscosidade a 40°C (cSt)	39,5	28,8	46,3
Corrosão à lâmina de cobre 3h (100°C)	1b	1b	1b

Os fluidos 1 e 2 apresentam resultados de caracterização bastante semelhantes às do produto de referência, o LUBRAX OP-38 EM. Como pode ser observado, todas as amostras apresentam baixo ponto de fluidez e são pouco corrosivas. Em adição, a verificação completa das respostas da qualidade destes fluidos só poderá ser descrita após a realização de testes mecânicos de desempenho os quais irão avaliar a capacidade destes fluidos de lubrificar e resfriar, assim como a sua influência sobre o acabamento da peça e o desgaste da ferramenta a ser utilizada.

### Recuperabilidade de Óleo Usado na Formulação de Fluidos de Corte

O reuso e a preocupação ambiental voltada para o descarte inadequado de fluidos de corte torna necessário o desenvolvimento de metodologias de desemulsificação para a posterior recuperabilidade do óleo usado. Inicialmente, realizou-se o estudo com o fluido formulado com os produtos, SNI7/EIC123 e agente bactericida, referente ao sistema selecionado anteriormente como sendo a composição mais estável de preparação, ou seja: 17% da mistura agente emulsificante e inibidor de corrosão, 2% de biocida e razão volumétrica água/óleo emulsionável de 25:1.

O estudo de desemulsificação foi realizado por intermédio dos seguintes fatores desestabilizantes: temperatura e presença de eletrólito (solução salina). Foram testadas as concentrações de eletrólito (cloreto de sódio) nos valores de 15, 25, 35 e 50 g/L às temperaturas de 25 e 50 °C em um nível de centrifugação constante de 1500 rpm. A Figura 4.1 mostra a variação da turbidez do sistema em função da concentração de sal nas temperaturas de 25 e 50 °C. O acompanhamento da turbidez é uma forma de monitorar o desempenho do processo de desemulsificação. Com a separação de fases a turbidez do sistema tende a diminuir devido à redução do número de gotas (Fletcher e Morris, 1995).

Nota-se que a turbidez medida a 50°C apresenta valores inferiores aos obtidos à 25 °C, indicando um melhor perfil de separação de fases nesta temperatura. Durante a execução da leitura de turbidez não foi possível analisar a amostra que recebeu adição de 15 g/L de NaCl à 25 °C, uma vez que a fase inferior apresentava aspecto emulsionado com valor de turbidez acima de 1000NTU, que é o limite do equipamento utilizado. Para a desemulsificação à temperatura de 50 °C observa-se que pouca variação da turbidez entre 35 e 50 g/L que corresponde aos valores de 38,08 e 27,02 NTU, respectivamente. No entanto, em aplicações industriais, nas quais a demanda de fluidos de corte, após passar por processos de usinagem, é considerada elevada, considera-se mais viável do ponto de vista do rendimento do processo que seja utilizada a concentração de 50 g/L de solução salina. Isto é evidenciado pelos resultados de recuperabilidade (%) do óleo obtido para as diferentes concentrações de sal empregadas (Figura 4.2).

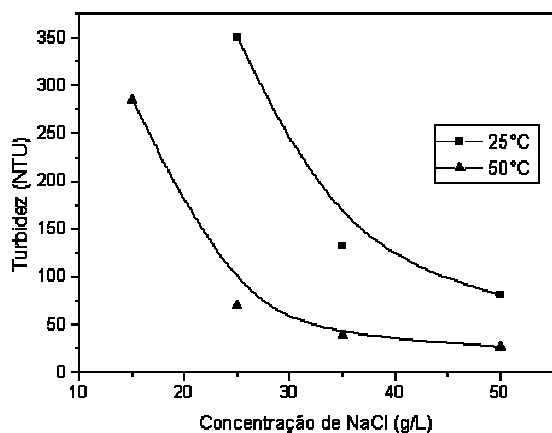


FIGURA 4.1 - Variação da turbidez com a concentração de NaCl a diferentes temperaturas e nível de centrifugação constante de 1500rpm. Sistema: 17% da mistura agente emulsificante/inibidor de corrosão, 2% de biocida e razão volumétrica água/óleo emulsionável de 25:1.

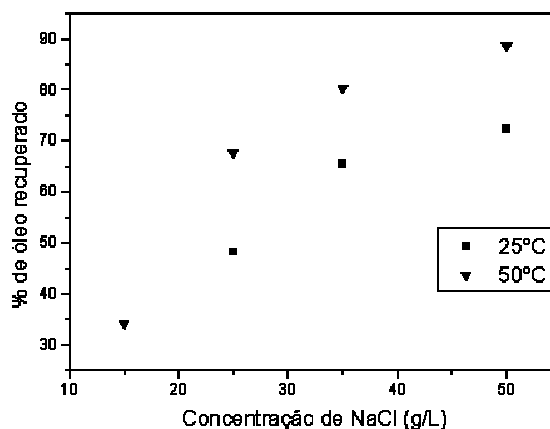


FIGURA 4.2 – % de óleo recuperado obtido em diferentes temperaturas e concentrações de NaCl. Sistema: 17% da mistura agente emulsificante/inibidor de corrosão, 2% de biocida e razão volumétrica água/óleo emulsionável de 25:1.



De maneira análoga aos resultados obtidos a partir da variação da turbidez, a análise da figura 4.2 mostra que a maior quantidade de óleo recuperado (88,8%) pode ser determinada a partir da adição de 50 g/L de solução salina (NaCl) à temperatura de 50 °C. Embora o rendimento do processo seja de 80,2% quando realizado com a adição de 35 g/L de solução de NaCl, dada a aplicação industrial na qual estão envolvidas grandes quantidades de fluido, 50 g/L é considerada a concentração de sal mais adequada para a desestabilização e recuperabilidade do óleo usado nas composições dos fluidos de corte.

## 5. CONCLUSÃO

A preparação de fluidos de corte pode ser realizada à temperatura ambiente, uma vez que os produtos, SNI5, SNI7 e EIC32, apresentaram bons resultados de estabilidade em termos de altura da fase de drenagem, independente da temperatura testada na preparação.

Dentre as combinações de *blends* testadas, as representadas pelos sistemas SNI7/EIC123 (1:1) e SNI5/EIC123 (1:4) produziram emulsões de melhor qualidade em termos de altura de fase de drenagem e viscosidade.

Dentre os sistemas preparados de acordo com a proporção volumétrica água/óleo emulsionável de 20:1, somente os sistemas EIC32 (sulfonato de sódio) e SNI7/EIC123 (ácido graxo etoxilado + alquilsulfonato sódico) apresentaram boa performance emulsificante.

Os resultados obtidos através dos ensaios do planejamento fatorial indicam que a concentração de emulsificante mais adequada para a formulação de fluidos de corte estáveis é 17%. Emulsões estáveis podem ser obtidas ainda em diferentes razões (água/óleo) produzidas.

A caracterização físico-química dos fluidos de corte (óleos aditivados) sob as condições: 17% emulsificante/inibidor de corrosão e 2% bactericida apresentou resultados semelhantes àqueles do produto de referência LUBRAX.

Para a desestabilização e recuperabilidade do óleo usado nas composições dos fluidos de corte, 50 g/L de NaCl demonstrou ser a concentração de solução de sal mais adequada, com a qual é possível obter o menor valor de turbidez da fase aquosa, e conseqüentemente o maior rendimento de óleo recuperado.

## 6. AGRADECIMENTOS

A Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste (LUBNOR/PETROBRAS) pelo fornecimento do óleo básico e o fluido de corte de referência utilizados neste trabalho.

À Clariant® Brasil Functional Chemical Division, que gentilmente forneceu os aditivos utilizados.

E ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo (ANP/PRH-31) pelos recursos financeiros empregados em forma de bolsa de iniciação científica.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-CAPES pelos recursos financeiros empregados neste projeto.

## 7. REFERÊNCIAS

- ANGLE, W. C. Chemical Demulsification of Stable Crude Oil and Betumen Emulsions in Petroleum Recovery in: **Encyclopedic Handbook by Emulsions Technology**, edited by Johan Sjöblom, 24, 541, 2004.
- ARAÚJO, R.S. **Desenvolvimento de Processos a partir de Óleos Vegetais: Aplicação às Reações de Sulfatação e Epoxidação**. 1994. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Como fazer experimentos. Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**, Editora da Unicamp, Campinas, 2002.
- BOX, G.P.; HUNTER, W.G.; HUNTER, J.S. **Statistics for Experiments: An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building**, John Wiley and Sons, New York, 1978.
- CARRETEIRO, R.P.; MOURA, C.R.S. **Lubrificantes e Lubrificação**, 2ª ed, Makro Books, São Paulo, 1998.
- CHANG, C.H.; MAA, J.R.; YANG, M.Y.; LU, C.H.; CHEN, C.M. Influence of pH on the Stability of Oil-in-water Emulsions Stabilized by a Splittable Surfactant. **Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 170, 173, 2000.
- COCA, J.; PAZOS, C.; RÍOS, G. Destabilization of Cutting Oil Emulsions Using Inorganic Salts as Coagulants. **Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 138, 383, 1998.
- DE LIMA, R.K.C. **Estudos de Composição e Estabilidade de Emulsões Preparadas a Base de Óleo Mineral Naftênico**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química).
- DYKE, K.V. **Fundamentals of Petroleum**, 4ª ed, Petroleum Extension Service, Texas, 1997.
- EL BARADIE, M.A. Cutting fluids: Part I. Characterization. **Journal of Materials Processing Technology**, 56, 786, 1996a.
- EL BARADIE, M.A. Cutting fluids: Part II. Recycling and Clean Machining. **Journal of Materials Processing Technology**, 56, 798, 1996b.

- FLETCHER, P.D.I.; MORRIS, J.S. Turbidity of Oil-in-Water Microemulsion Droplets Stabilised by Nonionic Surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 98, 147, 1995.
- GARTI, N.; YAGHMUR, A.; ASERIN, A.; SPERNATH, A.; ELFAKES, R.; EZRAHI, S. Solubilization of Active Molecules in Microemulsions for Improved Environmental Protection. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 230, 183, 2004
- GREELEY, M.; RAJAGOPALAN, N. Impact of Environmental Contaminants on Machinig Properties of Metalworking Fluids. **Tribology International**, 37, 327, 2004.
- HAGLUND, B.O.; ENGHAG, P. Characterization of Lubricants used in the Metalworking Industry by Thermoanalytical Methods. **Thermochemical Acta**, 493, 1996.
- ICHIKAWA, T.; ITOH, K.; YAMAMOTO, S.; SUMITA, M. Rapid Demulsification of dense Oil-in-Water Emulsion by Low External Electric Field. I. Experimental Evidence. **Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 242, 21, 2004.
- KANG, W.; JING, G.; ZHANG, H.; LI, M.; WU, ZHAOLIANG. Influence of Demulsifier on Interfacial Film Between Oil and Water. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, 272, 27, 2005.
- MENNITI, A.; RAJAGOPALAN, K.; KRAMER, T.A.; CLARK, M.M. An Evaluation of the Colloidal Stability of Metal Working Fluid. **Journal of Colloid and Interface Science**, 284, 477, 2005.
- PAWLAK, Z.; KLAMECKI, E. B.; RAUCKYTE, T.; SHPENKPV, P. G.; KOKOWSKI, A. The Tribochemical and Micellar Aspects of Cutting Fluids, **Tribology International**, 38,1, 2004.
- RAKIÉ, Z.; RAKIÉ, R. The Influence of the Metal Working Fluids on Machine Tool Failures, **Wear**, 252, 438, 2001.
- SKOLD, R.O, MISRA, S.K. Lubrication Studies of Aqueous Mixtures of Inversely Soluble Components. **Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 170, 91, 2000.
- SOKOVIÉ, M.; MIJANOVIÉ, K. Ecological Aspects of the Cutting Fluid and its Influence on Quantifiable Parameters of the Cutting Processes. **Journal of Materials Processing Technology**, 109, 181, 2001.
- SUTHERLAND, W. J.; OLSON, W.W; BATZER, S.A.; HAAN, D.M. An Experimental Study of Cutting Fluid Effects in Drilling, **Journal of Materials Processing Technology**, 71, 305, 1997.
- VIEIRA, J.M.; MACHADO, A.R.; EZUGWU, E.O. Performance of Cutting Fluids During Face Milling of Steels. **Journal of Materials Processing Technology**, 116, 244, 2001.
- ZARITZKY, N.; PINOTTI, A. Effect of Aluminum Sulfate and Cationic Polyelectrolytes on the Destabilization of Emulsified Wastes. **Wastes Management**, 21, 535, 2001.
- ZIMMERMAN, J.B.; HAYES, K.F.; SKERLOS, S.J. Influence of Ion Accumulation on the Emulsion Stability and Performance of Semi-Syntetic Metalworking Fluids. **Environ, Sci. Technol**, 38, 2482, 2004.

## CUTTING FLUIDS: NEW FORMULATIONS AND RECUPERABILITY

Lubricants known as cutting fluids are used in the metal-mechanic industry with the function of cooling and lubricating the cutting zone. These lubricants normally have a water phase, an oil phase, emulsifying agents and additives. Once the operational capacity of these fluids has ceased, either due to biological deterioration or to overabundance of contaminants, the emulsions being used must be treated in order to adequate their effluents for discharge. This study was divided in two parts. Firstly, it aims to evaluate the formulation of cutting fluids from naphthenic mineral oil in order to select the most adequate parameters (e.g. nature and concentration of emulsifying agents; and addition of additives) to obtain stable emulsions in terms of homogeneity, drop size distribution and physico-chemical parameters. The emulsion stability was evaluated by classical methods such as estimation of the degree of phase separation and viscosity. The results showed that stable oil in water (O/W) emulsions (cutting fluids) of naphthenic mineral oil may be obtained using blends of derivatives ethoxyl surfactants, at room temperature, under mixing rate of 1000 rpm, time of mixing of 5 minutes and a 17% range of water/oil ratio. Also, it was studied the destabilization process and recuperability of the oil used in the formulation of cutting fluids. For this purpose the following destabilizing factors were tested: temperature, centrifugation speed, and concentration of inorganic salts. The optimization of the process for the cutting fluids, the conditions were salt concentration around 50g/L, and temperature of 50°C.

*Cutting fluids, Mineral oil, Recuperability*

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.