

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental

ALEXANDRE MAGNO DE PAULA DIAS

**AVALIAÇÃO AMBIENTAL DE FLUIDOS DE CORTE UTILIZADOS EM
PROCESSOS CONVENCIONAIS DE USINAGEM**

Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Santa Catarina para obtenção do
título de Mestre em Engenharia Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Roberto Soares

Co-Orientadores: Prof. Dr. William Gerson Matias

Prof. Dr. Rolf Bertrand Schroeter

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA
NOVEMBRO DE 2000

**AVALIAÇÃO AMBIENTAL DE FLUIDOS DE CORTE UTILIZADOS EM
PROCESSOS CONVENCIONAIS DE USINAGEM.**

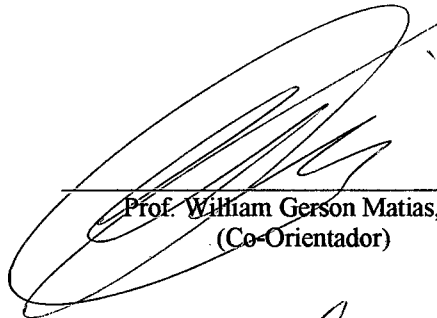
ALEXANDRE MAGNO DE PAULA DIAS

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL

na Área de Tecnologias de Saneamento Ambiental.

Aprovado por:



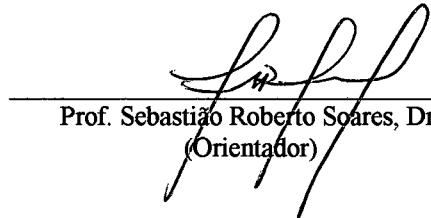
Prof. William Gerson Matias, Dr.
(Co-Orientador)



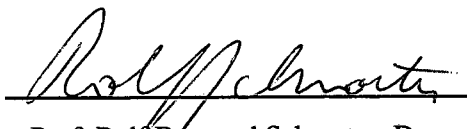
Prof. Walter Lindolfo Weingaertner, Dr.



Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr.
(Coordenador)



Prof. Sebastião Roberto Soares, Dr.
(Orientador)



Prof. Rolf Bertrand Schroeter, Dr.
(Co-Orientador)

FLORIANÓPOLIS, SC – BRASIL
NOVEMBRO/2000

A minha família

A Lólis

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Sebastião Roberto Soares, pela orientação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. William Gerson Matias, pela co-orientação deste trabalho e pelo apoio para realização das atividades de pesquisa no Laboratório de Toxicologia Ambiental da UFSC.

Ao Prof. Dr. Rolf Bertrand Schroeter, pela co-orientação deste trabalho e pelo apoio para realização das atividades de pesquisa no Laboratório de Mecânica de Precisão – LMP da UFSC.

Ao Prof. Dr. Cleiton Rodrigues Teixeira pelo apoio, idéias e incentivo para realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr.-Ing. Walter Lindolfo Weingaertner, pelo impulso em minha vida acadêmica.

Aos meus pais Manoel (*in memorian*) e Maria, pelo amor dedicado, pelo apoio incondicional em todos os momentos de minha vida e pelo constante incentivo à busca pelo conhecimento.

Aos meus irmãos pelo exemplo de luta, perseverança, apoio em todos os momentos e confiança em mim depositada.

A Heloisa França Maltez, companheira de todas as horas, pelo amor, carinho, amizade, incentivo, compreensão e apoio mesmo nos momentos de grande dificuldade.

A todos os colegas do Laboratório de Mecânica de Precisão – LMP e do Laboratório Integrado de Meio Ambiente – LIMA pela amizade, apoio e pelas valiosas sugestões.

Aos bolsistas Ricardo e Cristiano pela valiosa contribuição prestada.

Aos colegas de curso e professores do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Ambiental.

A todos os meus amigos dentro e fora da Universidade, que de uma forma ou de outra contribuíram para realização deste trabalho

Sumário

Simbologia	viii
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xii
Resumo	xv
Abstract	xvi
1. Introdução	1
2. Estado da Arte	4
2.1 O Homem e o Ambiente Natural	4
2.2 Tecnologia e Meio Ambiente	5
2.3 Processos de Usinagem	8
2.4 Fluidos de corte	11
2.4.1 Histórico	11
2.4.2 Funções dos Fluidos de Corte	12
2.4.3 Tipos de Fluidos de corte	16
2.4.4 Aspectos Nocivos dos Fluidos de Corte	27
2.4.5 Principais Riscos Ambientais Devido à Utilização de Fluidos de Corte	28
2.4.6 Tecnologias de Controle, Reciclagem, Tratamento e Descarte de Fluidos de Corte	33
2.5 Avaliação Toxicológica	43
3. Testes de Toxicidade Aguda Utilizando como Bioindicadores <i>Poecilia reticulata</i> e <i>Daphnia magna</i>	44
3.1 Generalidade	44
3.1.1 Objetivo dos Testes de Toxicidade	46
3.1.2 Organismos Utilizados em Testes de Toxicidade	46
3.1.3 Testes de Toxicidade Aguda e Crônica	48

3.2 Materiais e Métodos	49
3.2.1 Testes de Toxicidade Aguda com Peixes – <i>Poecilia reticulata</i>	50
3.2.2 Resultados e Discussão	57
3.2.3 Testes de Toxicidade Aguda com Micro-crustáceo – <i>Daphnia magna</i>	66
3.2.4 Resultados e Discussão	70
3.3 Considerações Finais dos Testes	78
4 Considerações Finais e Sugestões para Futuros Trabalhos	80
Referências Bibliográficas	82
Anexos	91

Simbologia

Letras maiúsculas

A	-	Zona de cisalhamento primária
B	-	Zona de cisalhamento secundária
C	-	Zona de cisalhamento terciária
R1	-	Reservatório com capacidade para 60 litros
R2, R3	-	Reservatórios com capacidade para 30 litros cada
A	-	Fabricante da Emulsão 1
B	-	Fabricante das Emulsões 2 e 3

Letras minúsculas

e_z	[J/mm]	Energia de deformação por cisalhamento
v_c	[mm/s]	Velocidade do cavaco
pH	-	Potencial hidrogeniônico
h	[mm]	Espessura de usinagem
h'	[mm]	Espessura do cavaco
ppm	-	Partes por milhão

Letras gregas

μ	-	Coefficiente de atrito
ϕ	[graus]	Ângulo de cisalhamento
ϵ_0	-	Grau de deformação
σ	-	Desvio padrão
α	-	Nível de significância

Abreviaturas e símbolos químicos

ONU	-	Organização das Nações Unidas
UNIDO	-	Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial
UNEP	-	Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente
H ₂ S	-	Ácido sulfídrico
Cl ₂	-	Cloro
ADD	-	Aditivo
DBO	-	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	-	Demanda química de oxigênio
PCB	-	Policlorobifenil
UFSC	-	Universidade Federal de Santa Catarina
CASAN	-	Companhia Catarinense de Águas e Saneamento
CETESB	-	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
ABNT	-	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFNOR	-	Association Française de Normalisation
ASTM	-	American Society for Testing and Materials
AWWA	-	American Water Works Association
DIN	-	Deutsches Institut für Normung
ISO	-	International Organization for Standardization
CO ₃ ⁻²	-	Íons carbonato
HCO ₃ ⁻	-	Íons bicarbonato
HCl	-	Ácido clorídrico
NaOH	-	Hidróxido de sódio
CaCO ₃	-	Carbonato de cálcio
KCl	-	Cloreto de potássio
NaHCO ₃	-	Bicarbonato de sódio
MgSO ₄ .7H ₂ O	-	Sulfato de magnésio
CL ₅₀	-	Concentração Letal Média
CE ₅₀	-	Concentração Efetiva Média
K ₂ Cr ₂ O ₇	-	Dicromato de potássio
FATMA	-	Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina

Lista de Figuras

Figura 1 - Interações do homem com o meio ambiente.....	5
Figura 2 - Metodologia para evitar riscos causados por processos produtivos....	7
Figura 3 - Ferramenta tipo barra com a indicação das principais superfícies e arestas.....	9
Figura 4 - Exemplos de operações com ferramenta de geometria definida onde são mostrados os movimentos de avanço e corte. a) Torneamento cilíndrico externo, b) Fresamento com fresa cilíndrica e c) Furação com broca helicoidal.....	10
Figura 5 - Operação de retificação plana tangencial, mostrando os movimentos de avanço e de corte.....	11
Figura 6 - Principais fontes de geração de calor na formação do cavaco.....	14
Figura 7 - Relação da eficiência do cloro e do enxôfre como aditivos na redução do atrito a diferentes temperaturas.....	20
Figura 8 - Materiais residuais e emissões de processos de usinagem.....	28
Figura 9 - Principais interações dos fluidos de corte com o meio ambiente.....	29
Figura 10 - Desenho esquemático de um sistema de evapo-incineração.....	41
Figura 11 - Distribuição da quantidade de fluidos de corte utilizados na Alemanha em 1994.....	42
Figura 12 - Anatomia de uma <i>Daphnia sp.</i>	47
Figura 13 - Ciclo de reprodução da <i>Daphnia sp.</i>	48
Figura 14 - Reservatório R1 com capacidade para 60 litros.....	51
Figura 15 - Recipientes R2 e R3 com capacidade para 30 litros cada.....	53
Figura 16 - Bancada utilizada para teste de sensibilidade dos organismos com dicromato de potássio.....	54
Figura 17 - Bancada utilizada para realização dos testes definitivos com <i>Poecilia reticulata</i>	56
Figura 18 - Resultados dos testes de sensibilidade da espécie <i>Poecilia reticulata</i> ao dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) para um período de 24 horas de exposição.....	57
Figura 19 - Teste preliminar com a Emulsão 1 utilizando <i>Poecilia reticulata</i>	

	durante um período de exposição de 48 horas de exposição.....	58
Figura 20	- Teste preliminar com a Emulsão 2 utilizando <i>Poecilia reticulata</i> durante um período de exposição de 48 horas.....	59
Figura 21	- Teste preliminar com a Emulsão 3 utilizando <i>Poecilia reticulata</i> durante um período de exposição de 48 horas.....	60
Figura 22	- Testes definitivos com a Emulsão 1 utilizando <i>Poecilia reticulata</i>	61
Figura 23	- Testes definitivos com a Emulsão 2 utilizando <i>Poecilia reticulata</i>	63
Figura 24	- Testes definitivos com a Emulsão 3 utilizando <i>Poecilia reticulata</i>	65
Figura 25	- Recipientes utilizados para o cultivo dos organismos <i>Daphnia magna</i>	67
Figura 26	- Bancada onde foi realizada os testes definitivos com a <i>Daphnia magna</i>	69
Figura 27	- Resultado do teste de sensibilidade da espécie <i>Daphnia magna</i> ao dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) para um período de 24 horas de exposição.....	70
Figura 28	- Teste preliminar com a Emulsão 1 utilizando <i>Daphnia magna</i> durante um período de exposição de 48 horas.....	71
Figura 29	- Teste preliminar com a Emulsão 2 utilizando <i>Daphnia magna</i> durante um período de exposição de 48 horas.....	71
Figura 30	- Teste preliminar com a Emulsão 3 utilizando <i>Daphnia magna</i> durante um período de exposição de 48 horas.....	72
Figura 31	- Testes definitivos com a Emulsão 1 utilizando <i>Daphnia magna</i>	73
Figura 32	- Testes definitivos com a Emulsão 2 utilizando <i>Daphnia magna</i>	75
Figura 33	- Testes definitivos com a Emulsão 3 utilizando <i>Daphnia magna</i>	77

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Principais riscos ambientais decorrentes do uso, manuseio e descarte de fluidos de corte utilizados em processos de usinagem.....	32
Tabela 2 - Equipamentos mais comumente utilizados na remoção de contaminantes em sistemas centrais.....	36
Tabela 3 - Equipamentos mais comumente utilizados na remoção de contaminantes em sistemas para máquinas individuais.....	37
Tabela 4 - Fluidos de corte utilizados nos testes de toxicidade aguda.....	50
Tabela 5 - Composição da água de diluição para testes com <i>Poecilia reticulata</i>	52
Tabela 6 - Valores de CL ₅₀ da substância dicromato de potássio.....	58
Tabela 7 - Concentração Letal (CL ₅₀) em % de Emulsão 1 calculada para <i>Poecilia reticulata</i> por período de observação.....	62
Tabela 8 - Concentração Letal (CL ₅₀) em % de Emulsão 2 calculada para <i>Poecilia reticulata</i> por período de observação.....	64
Tabela 9 - Concentração Letal (CL ₅₀) em % de Emulsão 3 calculada para <i>Poecilia reticulata</i> por período de observação.....	66
Tabela 10 - Concentração Efetiva (CE ₅₀) em % de Emulsão 1 calculada para <i>Daphnia magna</i> por período de observação.....	74
Tabela 11 - Concentração Efetiva (CE ₅₀) em % de Emulsão 2 calculada para <i>Daphnia magna</i> por período de observação.....	76
Tabela 12 - Concentração Efetiva (CE ₅₀) em % de Emulsão 3 calculada para <i>Daphnia magna</i> por período de observação.....	78
Tabela 13 - Resultado final da CL ₅₀ média dos três tipos de fluidos de corte analisados.....	78
Tabela 14 - Resultado final da CE ₅₀ média dos três tipos de fluidos de corte analisados.....	79
Tabela 1A - Média dos resultados dos parâmetros físico-químicos controlados na água de diluição utilizada para os testes com a <i>Poecilia reticulata</i>	95
Tabela 2A - Média dos resultados dos parâmetros físico-químicos da água de diluição utilizada para os testes com a <i>Daphnia magna</i>	95

Tabela 1B - Número de peixes mortos em cada teste de sensibilidade após um período de 24 horas de exposição ao dicromato de potássio.....	96
Tabela 2B - Análise de variância ANOVA fator único para os diferentes testes de sensibilidade a partir do número de peixes mortos após um período de 24 horas de exposição.....	96
Tabela 3B - Número de peixes mortos após 48 horas nos diferentes testes definitivos realizados com a <i>Emulsão 1</i>	97
Tabela 4B - Análise de variância ANOVA fator único para os diferentes testes definitivos realizados com a <i>Emulsão 1</i> a partir do número de peixes mortos após um período de 48 horas de exposição.....	97
Tabela 5B - Número de peixes mortos após 48 horas nos diferentes testes definitivos realizados com a <i>Emulsão 2</i>	98
Tabela 6B - Análise de variância ANOVA fator único para os diferentes testes definitivos realizados com a <i>Emulsão 2</i> a partir do número de peixes mortos após um período de 48 horas de exposição.....	98
Tabela 7B - Número de peixes mortos após 48 horas nos diferentes testes definitivos realizados com a <i>Emulsão 3</i>	99
Tabela 8B - Análise de variância ANOVA fator único para os diferentes testes definitivos realizados com a <i>Emulsão 3</i> a partir do número de peixes mortos após um período de 48 horas de exposição.....	99
Tabela 9B - Número de <i>Daphnias</i> imóveis após 48 horas nos diferentes testes definitivos realizados com a <i>Emulsão 1</i>	100
Tabela 10B Análise de variância ANOVA fator único para os diferentes testes definitivos realizados com a <i>Emulsão 1</i> , a partir do número de <i>Daphnias</i> imóveis após um período de 48 horas de exposição.....	100
Tabela 11B Número de <i>Daphnias</i> imóveis após 48 horas nos diferentes testes definitivos realizados com a <i>Emulsão 2</i>	101
Tabela 12B Análise de variância ANOVA fator único para os diferentes testes definitivos realizados com a <i>Emulsão 2</i> , a partir do número de <i>Daphnias</i> imóveis após um período de 48 horas de exposição.....	101
Tabela 13B Número de <i>Daphnias</i> imóveis após 48 horas nos diferentes testes definitivos realizados com a <i>Emulsão 3</i>	102
Tabela 14B Análise de variância ANOVA fator único para os diferentes testes	

definitivos realizados com a *Emulsão 3*, a partir do número de *Daphnias* imóveis após um período de 48 horas de exposição..... 102

Resumo

Diversos aspectos da vida moderna têm contribuído para o agravamento da situação ambiental. Os processos industriais de produção são apontados como um dos principais responsáveis por essa situação, pois neles temos as maiores transformações de materiais e energia. Dentre os processos de manufatura do setor metal-mecânico, a usinagem é seguramente o mais amplamente utilizado e a quantidade e variedade de materiais residuais e emissões é significativa. Os fluidos de corte apresentam-se como agentes de melhoria dos aspectos tecnológicos da usinagem, entretanto no momento em que devem ser descartados após serem deteriorados pela sua utilização, tais produtos provocam de uma forma ou de outra, algum tipo de agressão ao meio ambiente. Este trabalho apresenta os principais aspectos nocivos ao longo do ciclo de vida dos fluidos de corte utilizados em processos convencionais de usinagem e também os resultados da avaliação do potencial tóxico de alguns fluidos de corte, obtida através da realização de testes de toxicidade aguda em ambiente aquático utilizando como bioindicadores peixes da espécie *Poecilia reticulata* e microcrustáceos da espécie *Daphnia magna*. Estes testes foram realizados com o propósito de se obter a Concentração Letal Média (CL₅₀) para os peixes e a Concentração Efetiva Média (CE₅₀) para os microcrustáceos dos fluidos de corte avaliados. Os resultados obtidos para CL₅₀ e CE₅₀ indicam que tais produtos possuem potencial tóxico elevado o que reforça a necessidade de cuidados especiais no manuseio, utilização e descarte desses produtos.

Abstract

Several aspects of the modern life have been contributing to the worsening of the environmental situation. The industrial production processes are pointed as one of the main responsible for that situation, because we have the largest materials and energy transformations on them. Among the manufacture processes in the metalworking sector, the machining is surely more thoroughly used and its amount and variety of residual materials and emissions are significant. The cutting fluids come as improvement agents to machining technological aspects, meantime in the moment that it should be discarded after be deteriorated by its use, such products provoke in one way or another, some type of aggression to the environment. This work presents the main harmful aspects along the cutting fluids life cycle used in conventional machining processes and also the results of the evaluation of the potential toxic of some cutting fluids, obtained through the accomplishment of acute toxicity test in aquatic atmosphere using as bioindicators fish of the species *Poecilia reticulata* and microcrustaceous of the species *Daphnia magna*. These tests were accomplished with the purpose of obtaining the Medium Lethal Concentration (LC_{50}) for the fish and the Medium Effective Concentration (EC_{50}) for the microcrustaceous of the evaluated cutting fluids. The results obtained for LC_{50} and EC_{50} indicate that such products possess high toxicant potential what it reinforces the need of special cares when handle, use and discard of those products.

1 Introdução

Nas últimas décadas tem crescido na comunidade industrial a atenção para o fato de que os aspectos ecológicos no passado, foram bastante ignorados no desenvolvimento de processos de manufatura. Em geral, a adoção de tecnologias de conservação ambiental no setor privado ocorre em duas situações: quando as tecnologias ambientais são capazes de reduzir os custos da produção ou quando as empresas encontram-se sob pressão de consumidores, trabalhadores, movimentos comunitários, ambientalistas ou sob pressão do governo. Hoje os problemas associados com proteção ambiental em relação à engenharia de manufatura têm prioridade em países industrialmente avançados, devido aos efeitos negativos que são claramente evidentes quando se negligencia estes aspectos [50].

O estado de Santa Catarina possui um parque industrial diversificado e distribuído em diferentes microregiões. As atividades do setor metal-mecânico concentram-se principalmente nas microregiões norte e do vale do rio Itajaí, onde localizam-se importantes bacias hidrográficas do estado. Dentre os aspectos ambientais das atividades industriais a contaminação dos recursos hídricos é mais preocupante pois estes sistemas desempenham inúmeras funções no meio ambiente como abastecimento de água e fornecimento de alimentos, como veículos de transporte de variadas substâncias e compostos que interagem modificando suas estruturas e modo de ação, além de outras diversas.

Como parte integrante dos processos de manufatura industrial encontram-se os processos de usinagem, que basicamente consistem em dar forma a peças e acessórios através da remoção de material. Esta por sua vez, é executada com auxílio de máquinas que utilizam ferramentas de corte e diversos outros acessórios.

Na grande maioria dos processos de usinagem é necessário o emprego de um agente (fluido de corte) que além de outras funções secundárias, ajuda a evitar que o calor produzido no processo de corte seja transportado para a máquina-ferramenta, auxilia na refrigeração da peça trabalhada e da ferramenta de corte, além da lubrificação na interface peça de trabalho/ferramenta de corte e transporte de partículas provenientes da operação, mantendo a zona entre a ferramenta e a peça constantemente limpa.

Fluidos de corte e cavacos (partículas sólidas provenientes das peças usinadas) indissociáveis das operações de usinagem, são um dos principais subprodutos responsáveis pelo aspecto nocivo do setor metal-mecânico. Apesar das atuais técnicas que se dispõe para tratá-los, separá-los, limpá-los e reciclá-los, parte dos resíduos acabam sendo economicamente irrecuperáveis pela indústria. Em alguns casos tais resíduos são queimados em fornos retornando à natureza sob forma de gases poluentes; ocorre também a eliminação desses resíduos em local não autorizado (esgoto, rios, terrenos baldios, etc.), vazamento durante seu transporte e ainda armazenagem de tais produtos por longos períodos com conseqüente eliminação de gases tóxicos.

Atualmente em diversas instituições, estudos vêm sendo desenvolvidos com o intuito de se obter tecnologia para minimização e eliminação do uso de fluidos de corte nos processos de usinagem, bem como sua substituição. Entretanto, ainda há carência de informação quando se trata de uma análise qualitativa e quantitativa dos impactos ambientais ocasionados pela utilização dos mesmos.

O gerenciamento de resíduos tóxicos e perigosos é assunto de crescente importância. Estes resíduos têm uma larga variação na sua composição química e de toxicidade e são produzidos por uma variada classe de indústrias. Eles têm um potencial de poluição grave e portanto seu gerenciamento seguro é um dos pontos determinantes para o desenvolvimento da área ambiental no Brasil.

O presente trabalho teve por objetivo geral avaliar o risco ambiental aos meios aquáticos de alguns fluidos de corte amplamente utilizados em processos convencionais de usinagem.

Como objetivo específico, avaliar a toxicidade aguda de três diferentes tipos de fluidos de corte em peixes da espécie *Poecilia reticulata* e microcrustáceos da espécie *Daphnia magna*.

A avaliação do potencial tóxico destes produtos juntamente com outros dados como por exemplo quantidade de fluido de corte consumido em uma dada região de interesse, caracterização da composição química destes produtos, levantamento da capacidade de demanda de tratamento de resíduos de fluidos de corte por parte de empresas credenciadas, etc.; poderá estimar o risco ambiental ocasionado pelo negligenciamento no descarte e disposição final de resíduos de fluidos de corte e

dessa forma fornecer informações que possam alertar a sociedade para o problemática do gerenciamento desses produtos.

A temática ambiental apresenta-se como uma discussão que ganha força neste final de século e tem proporcionado debates cada vez mais aprofundados. Devido à sua importância portanto, deve ser discutida com bastante atenção e responsabilidade.

2 Estado da Arte

2.1 O Homem e o Ambiente Natural

Desde o seu surgimento, o homem iniciou um processo de influência sobre a natureza que pode ser considerado como um impacto que o ambiente natural sofreu e vem sofrendo até os dias atuais (Figura 1). São inegáveis as conquistas de bem-estar humano alcançadas nas últimas décadas, entretanto os progressos passados foram obtidos pelo intenso crescimento na escala de impacto humano sobre o nosso planeta, causando profundas transformações. As alterações provocadas por essas influências têm causado graves problemas ambientais, com reflexo na qualidade de vida do próprio homem. A natureza possui grande capacidade de recuperação, no entanto esta capacidade não é ilimitada, e muitas vezes determinado ambiente natural sofre uma degradação além do seu limite de recuperação, impedindo-o de voltar às condições originais, causando destruição dos seus componentes e sérios danos aos seres humanos [1 - 5].

A simples exploração das terras para cultivo estimulou a convivência das populações em grupos numerosos, e à medida em que estas populações foram aperfeiçoando seu potencial tecnológico, como por exemplo a substituição de instrumentos rudimentares pelo arado de ferro, as transformações mais profundas no ambiente natural foram se intensificando [1 - 3].

Essas transformações tornaram-se tão gigantescas que, em muitos casos, são da mesma escala que processos naturais fundamentais. Os produtos vegetais, o nitrogênio e o carbono fornecem os exemplos mais impressionantes. O homem faz uso de quase metade do material vegetal fixado por fotossíntese na superfície da Terra. Com relação ao nitrogênio, hoje em dia o homem fixa quase tanto nitrogênio no meio ambiente quanto a natureza devido sobretudo ao uso de fertilizantes artificiais; e no que se refere ao carbono, a situação também é alarmante, pois nos últimos 130 anos o nível de dióxido de carbono na atmosfera aumentou em 25%. À medida em que se percebe o agravamento da "saúde" do planeta, as influências das ações do homem no ambiente natural começam a ser discutidas com mais força por diferentes segmentos da sociedade [2, 5].

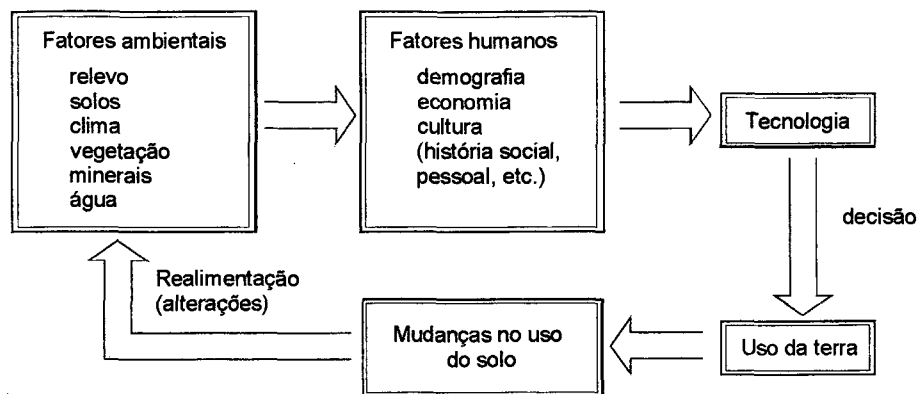


Figura 1 - Interações do homem com o meio ambiente (adaptada de Drew [2]).

2.2 Tecnologia e Meio Ambiente

Diferentes aspectos da vida moderna contribuem para o agravamento da situação ambiental, mas o uso dos recursos naturais e as emissões de resíduos por atividades tecnológicas da sociedade são os principais responsáveis pelos danos ambientais. Foi a partir da revolução industrial que o ambiente natural atingiu um grau de devastação significativamente mais elevado. O altíssimo consumo de energia da sociedade moderna serve como um dos principais indicadores dessa realidade [2, 3, 9].

As áreas urbano-industriais são responsáveis pela mais profunda modificação humana da superfície da terra, da atmosfera e do ecossistema terrestre. Os efeitos das atividades praticadas nessas áreas são intensivos e localizados, e as alterações ecológicas provocadas por ambientes poluídos ou de alguma forma conturbados, vão além do limite urbano, agravando ainda mais a situação [2, 4, 7].

O meio ambiente tem sido afetado irreversivelmente pela tecnologia, ora positivamente, ora negativamente. De forma negativa, pode-se citar alguns exemplos como emissão de partículas radioativas liberadas pelas explosões nucleares experimentais afetando a qualidade do ar; poluição dos mananciais de água causada por detritos de usinas e fábricas; destruição da fauna marítima provocada pelas enormes manchas de óleo oriundas de vazamentos de refinarias e petroleiros; destruição das florestas além de diversas outras [3, 6, 8].

Porém, tecnologia propriamente aplicada pode ter uma enorme influência positiva na proteção ambiental. Por exemplo, a partir da década de 60, instrumentos de

medição confiáveis tornaram-se disponíveis em larga escala para efetuar medidas de traços de concentração de metais no ambiente, facilitando a adoção de políticas de controle de qualidade ambiental. Inúmeras outras formas de emprego de tecnologias para benefício do meio ambiente podem ser citadas, como: emprego de biotecnologia para tratamento de resíduos, desenvolvimento de novas técnicas para tratamento de água e efluentes industriais e substituição de materiais para minimização de resíduos perigosos, entre outras [1, 2, 6, 8].

Contudo, formas tradicionais de controle de poluição do ar e da água, como os chamados "tratamento de fim de tubo", aos poucos estão sendo substituídas pelo emprego de tecnologias nos processos de manufatura que visam a prevenção da formação de poluentes. Essas tecnologias têm sido usadas para desenvolver processos altamente eficientes de conversão de energia, utilização de fontes de energia renováveis e minimização de geração de resíduos perigosos [6, 8].

Juntamente com o desenvolvimento dessas novas tecnologias, estão surgindo novos conceitos como "ecologia industrial", "produção mais limpa" e "produção limpa". O termo ecologia industrial sugere que o sistema industrial seja visto como um tipo de ecossistema com distribuição particular de matéria-prima, energia e fluxo de informações. A idéia é entender como os sistemas industriais trabalham, como são regulados e como é sua interação com a biosfera, para então reestruturá-los de modo a torná-los compatíveis com o funcionamento dos ecossistemas naturais [10, 11].

As diferenças entre os modelos de produção mais limpa e produção limpa são pequenas e na prática muitas vezes são inexistentes. Enquanto o primeiro modelo (desenvolvido pela UNIDO/UNEP – ONU) reforça a prática sobretudo de *redução e minimização* de resíduos perigosos e tóxicos nas indústrias, o segundo modelo (proposto inicialmente pela organização não-governamental Greenpeace) enfatiza a *prevenção* de geração desses resíduos em plantas industriais [10, 12].

A adoção de uma política que favoreça a *prevenção, redução e eliminação* de resíduos tóxicos e perigosos dentro dos processos produtivos poderá permitir que os novos padrões industriais sejam representados por [12]:

➤ Melhoria da eficiência do processo, através da diminuição dos custos com água e energia, dos custos de matérias-primas, de redução das pressões extrativas sobre as fontes naturais renováveis e dos custos para tratamento de efluentes;

- Redução do consumo (e conseqüente custo) de matérias-primas, através do uso de materiais simples e renováveis, de menor consumo material e energético, com reaproveitamento de materiais reciclados;
- Redução de resíduos gerados, ao invés do tratamento e contenção para conformidade aos limites das regulamentações ambientais locais;
- Redução do potencial de poluição de determinado processo ou produto;
- Redução dos custos de tratamento de resíduos, através de modificações no processo e no fechamento de ciclos (*loopings*) nas operações industriais.

No sentido de contribuir para que os sistemas de manufatura funcionem totalmente de acordo com esses novos padrões industriais anteriormente citados, é necessário um completo entendimento das reações químicas e físicas que ocorrem no processo de produção e seu impacto nos seres humanos e no ambiente, além da adoção de metodologias que orientem ecologicamente os processos de manufatura (Figura 2). Um importante obstáculo a ser vencido é a necessidade de investimentos para se obter otimização desses processos, pois os frutos dessas mudanças normalmente não são colhidos imediatamente, o que significa dizer que sua adoção por parte de empresas de pequeno e médio porte é mais difícil [13].

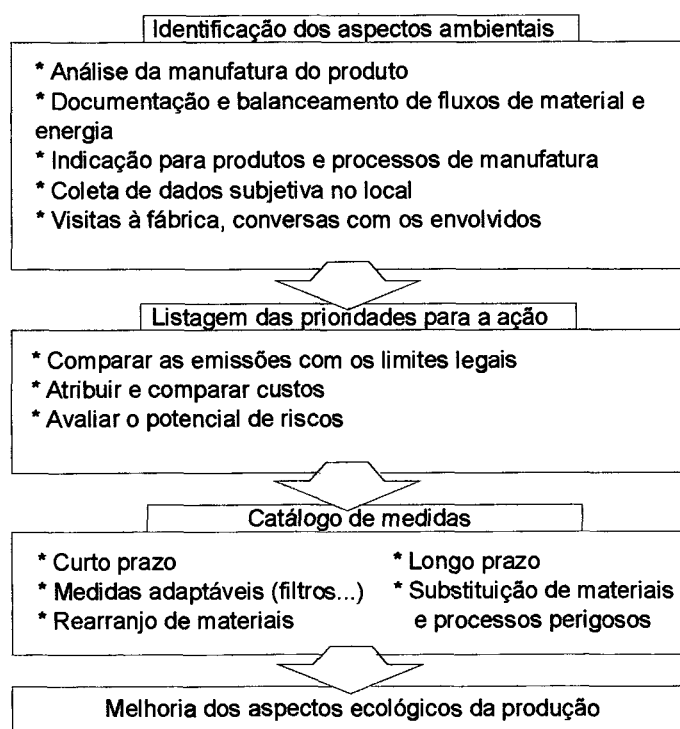


Figura 2 - Metodologia para evitar riscos causados por processos produtivos. Fonte:

König [13]

Convém destacar que, de acordo com Layrargues [14], “o fator determinante para mudanças e inovações tecnológicas do sistema produtivo, por mais que se advogue o contrário – o caso que aqui interessa é o das novas tecnologias limpas -, nada mais representa do que a tendência adaptativa do mercado sobreviver às novas realidades”.

Ao contrário do que possa parecer, o surgimento dessas novas tecnologias de produção mais limpa deve-se principalmente às restrições legais, como também, e sobretudo, fruto da possibilidade de abertura de novos mercados, impulsionados pelos consumidores verdes, e não por pressão direta do movimento ambientalista. Em geral, o comportamento ecológico das empresas restringe-se à obediência à legislação ambiental e às normas referentes à proteção dos trabalhadores [13, 14].

2.3 Processos de Usinagem

Dentre os processos de manufatura as operações de usinagem são as mais amplamente praticadas e difundidas nas indústrias do setor metal-mecânico. São entendidas como operações de usinagem, aquelas capazes de conferir à peça a forma, as dimensões, o acabamento ou ainda uma combinação destes três itens, com formação de cavaco [15, 16]. Segundo Ferraresi [15], “cavaco é a porção de material da peça, retirada pela ferramenta¹, caracterizando-se por apresentar forma geométrica irregular”. Na Figura 3 é mostrado um exemplo típico de ferramenta de torneamento.

Os processos de usinagem têm aplicação que se estende por inúmeros segmentos da indústria, onde pode-se destacar: indústria aeroespacial, indústria automotiva, fabricação de moldes para injeção de polímeros, fabricação de diversos componentes metálicos para indústria de base, indústria de equipamentos óticos, além de diversas outras. A seguir, alguns exemplos de peças presentes no nosso cotidiano que são obtidas por usinagem:

- Engrenagens, eixos e caixas;
- Pistões e blocos de motores de combustão interna;

¹ Denomina-se ferramenta de usinagem mecânica a ferramenta destinada à remoção de cavaco. No caso de possuir uma única face, a ferramenta é chamada *ferramenta monocortante*; quando possuir mais de uma face, é chamada *ferramenta multicortante*.

- Componentes integrais e periféricos de asas de aeronaves;
- Discos rígidos de computador;
- Lentes de óculos, de objetivas e outros equipamentos ópticos.

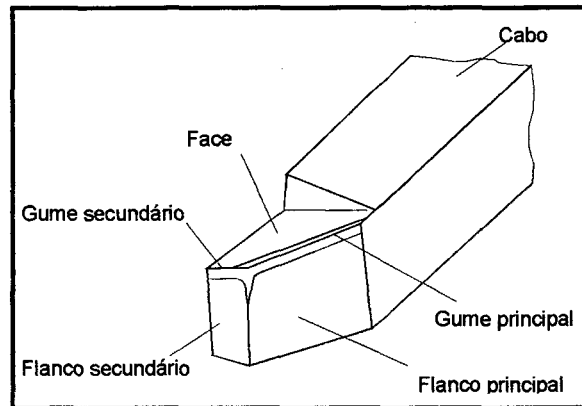


Figura 3 - Ferramenta tipo barra com indicação das principais superfícies e arestas [15]

A aproximadamente 12 a 50 mil anos o homem já tinha condições de produzir ferramentas de pedra com gumes (perfis cortante) afiados através de lascamento. A descoberta de metais como cobre, zinco e ferro proporcionou um importante avanço tecnológico na usinagem permitindo sua prática por mais de 3000 anos e, já a partir de 700 antes de Cristo, praticamente todas ferramentas eram confeccionadas em ferro [17, 18].

Porém, os mecanismos do processo de usinagem ainda não são perfeitamente conhecidos. Estudos sistemáticos sobre a tecnologia desses processos tiveram início apenas no início do século XIX, e um dos principais avanços foi a descoberta de novos materiais para ferramentas de corte. Até recentemente, a maioria dos progressos em usinagem eram obtidos através de métodos como “tentativa-e-erro” e observações empíricas, onde pode-se destacar os trabalhos desenvolvidos por F. W. Taylor (EUA) no início do século XX, que forneceu um grande impulso ao desenvolvimento das operações de usinagem [16 - 18].

Entretanto, a partir da Segunda Guerra Mundial, tem havido uma crescente mudança na forma de obter os avanços necessários. Cada vez mais métodos estatísticos têm sido utilizados para estudar os processos de corte e a aplicação desses métodos têm resultado em avanços significativos. A descoberta de novos

materiais para ferramentas de corte é outro importante fator que tem contribuído com o desenvolvimento tecnológico dos processos de usinagem [16, 18].

Pode-se dividir os processos de usinagem dos metais em três grandes grupos:

- i) Usinagem com ferramenta de geometria definida;
- ii) Usinagem com ferramenta de geometria não-definida;
- iii) Processos especiais de usinagem por remoção.

Com relação à divisão dos principais processos de usinagem, Ferraresi [15] sugere:

■ **Usinagem com ferramenta de geometria definida:**

► Torneamento, fresamento, furação, aplainamento, alargamento, rebaixamento, mandrilamento, serramento, roscamento, etc. (Figura 4).

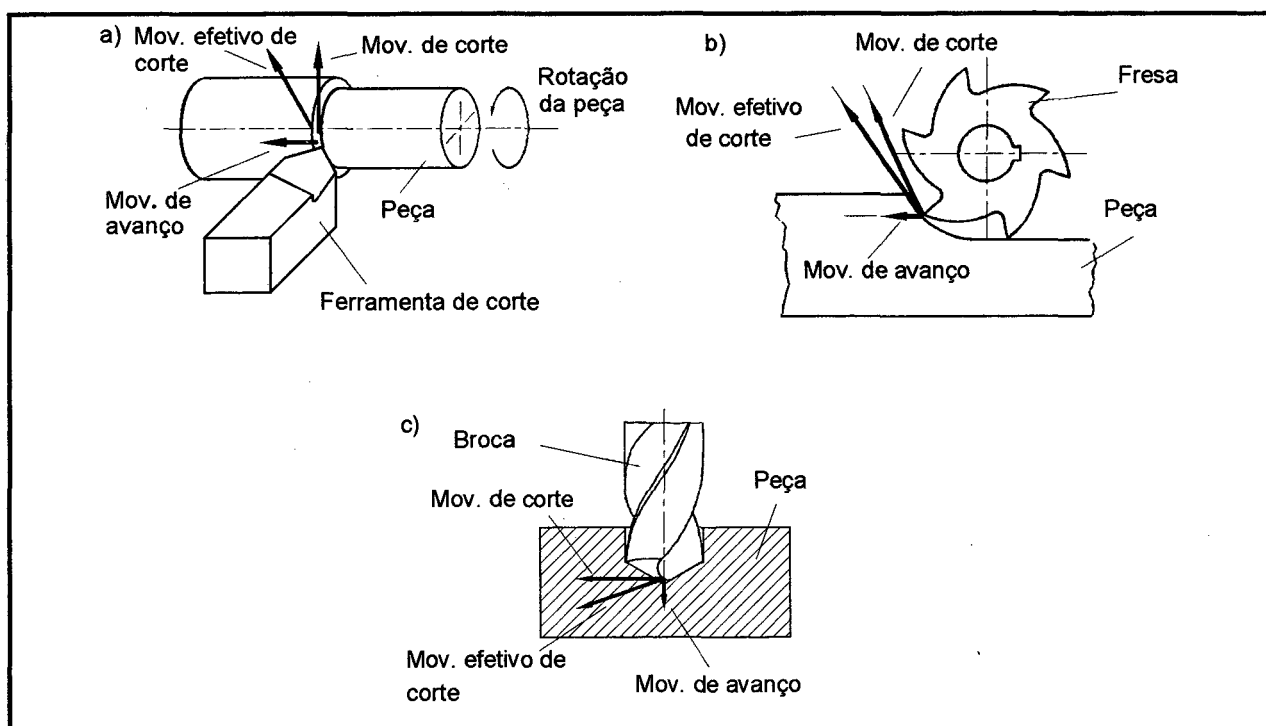


Figura 4 - Exemplos de operações com ferramenta de geometria definida onde são mostrados os movimentos de avanço e corte. a) Torneamento cilíndrico externo, b) Fresamento com fresa cilíndrica e c) Furação com broca helicoidal [15]

■ **Usinagem com ferramenta de geometria não-definida:**

➤ Retificação, jateamento, tamboreamento, brunimento, lapidação, etc. (Figura 5).

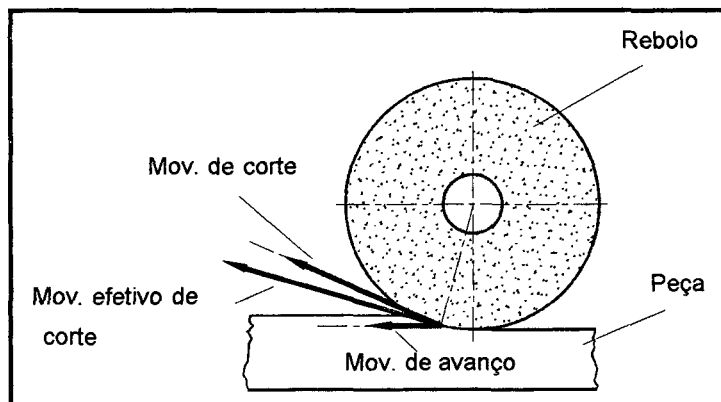


Figura 5 - Operação de retificação plana tangencial, mostrando os movimentos de avanço e de corte [15]

■ **Processos especiais de usinagem:**

➤ Remoção química, remoção térmica, remoção eletroquímica, corte a laser, corte com jato d'água, etc.

2.4 Fluidos de Corte

Com o objetivo de reduzir custos e melhorar as características da peça trabalhada em operações de usinagem, tem-se utilizado desde aproximadamente 200 anos os chamados *fluidos de corte* [17, 21].

2.4.1 Histórico

Provavelmente o primeiro pesquisador a escrever a respeito da significativa melhora na produtividade devido à aplicação de fluidos de corte foi W. H. Northcott, que em 1868 publicou o resultado de suas pesquisas. Cerca de 15 anos mais tarde, F. W. Taylor mostrou que através da inundação da interface ferramenta/peça de trabalho com um forte fluxo de água, a velocidade de corte pode ser aumentada de 30 a 40%.

Inicialmente Taylor utilizou apenas água para resfriar a ferramenta, posteriormente ele utilizou uma solução de água e soda, ou água e sabão para evitar a oxidação da peça e ferramenta [15, 16, 18, 21, 23].

Após essas experiências iniciais, com o intuito de diminuir os efeitos do atrito do cavaco sobre a ferramenta, surgem os óleos graxos aplicados na grande maioria das operações de usinagem – fase das baixas velocidades de corte e pequenas seções de corte [15, 16].

De acordo com Ferraresi [15], “desenvolvimento de novos materiais para ferramenta permitiu considerável aumento na velocidade de corte, e simultaneamente estimulou a formulação de novos fluidos de corte”. A partir de então, a tecnologia de produção dos fluidos de corte expandiu-se, surgindo diversas pesquisas que levaram à utilização de diferentes combinações de óleos minerais, óleos vegetais, óleos graxos e aditivos químicos (enxofre, cloro, fósforo, ácidos graxos, alcalóides graxos, ésteres, etc.), estendendo a faixa de propriedades desejáveis – proteção contra a corrosão, resistência ao ataque bacteriano, aumento da capacidade de lubrificação e maior estabilidade química [15, 17, 21].

Recentemente, fluidos de corte emulsionáveis (também conhecidos como *óleos solúveis* ou *emulsões*) e fluidos sintéticos com aditivos ativos - os assim denominados aditivos de extrema pressão - têm substituído os fluidos à base de óleo em muitas aplicações, devido à combinação de boas propriedades lubrificantes e refrigerantes desses novos produtos [15, 17, 21, 23].

O processo de seleção dos fluidos de corte não é tão simples devido sobretudo à dificuldade de obtenção de um produto cuja composição satisfaça simultaneamente as exigências de boas características do ponto de vista da lubrificação, refrigeração, mínimo impacto ao meio ambiente e ao trabalhador e compatibilidade com: máquinas-ferramenta ferramentas de corte e material a ser usinado. Cada um desses componentes influenciam a seleção, projeto, aplicação e operação dos demais [17, 20, 21].

2.4.2 Funções dos Fluidos de Corte

Em processos de usinagem, as exigências básicas são produzir peças dentro de tolerâncias dimensionais pré-especificadas e com acabamentos dimensionais pré-

determinados, com o menor custo possível. Fluidos de corte desempenham numerosas funções simultaneamente, contribuindo para que essas exigências de fabricação sejam satisfeitas [15, 17, 20, 21, 23 - 25].

Essas funções podem ser classificadas em primárias e secundárias. Como funções primárias tem-se: a redução do custo da produção através da redução do desgaste da ferramenta, aumentando assim sua vida, além de melhorar o acabamento superficial do componente fabricado. As funções secundárias buscam melhorias no processo de modo a satisfazer às exigências primárias e são: refrigeração e lubrificação da interface peça/ferramenta de corte/cavaco, minimização dos efeitos de formação do gume postiço (material da peça que caldeia na face, próximo ao gume da ferramenta alterando suas características geométricas e funcionais), proteção da peça usinada, ferramenta de corte e máquina-ferramenta contra corrosão e transporte do cavaco para fora da região de corte [15 - 18, 20 - 26, 28].

Para atender a essas exigências, os fluidos de corte devem possuir características específicas como [15, 17, 21, 22, 24, 25, 28]:

- Calor específico elevado;
- Alta condutividade térmica e alta temperatura de vaporização;
- Propriedades anti-corrosivas;
- Não oferecer riscos à saúde do operador;
- Resistência ao cisalhamento menor que a do material da interface ferramenta de corte/peça/cavaco;
- Viscosidade, oleosidade e molhabilidade adequadas;
- Boa resistência do filme lubrificante;
- Resistência ao ataque bacteriano e estabilidade química, entre outras.

Durante o processo de corte uma grande quantidade de calor é gerada devido à energia necessária para deformação plástica do cavaco na região de cisalhamento, além da energia devido ao atrito do cavaco com a face da ferramenta e o atrito entre a peça usinada e o flanco da ferramenta (Figura 6). Esse calor gerado no processo, juntamente com o atrito, irá influenciar de maneira decisiva a usinagem [15, 16, 21 - 25].

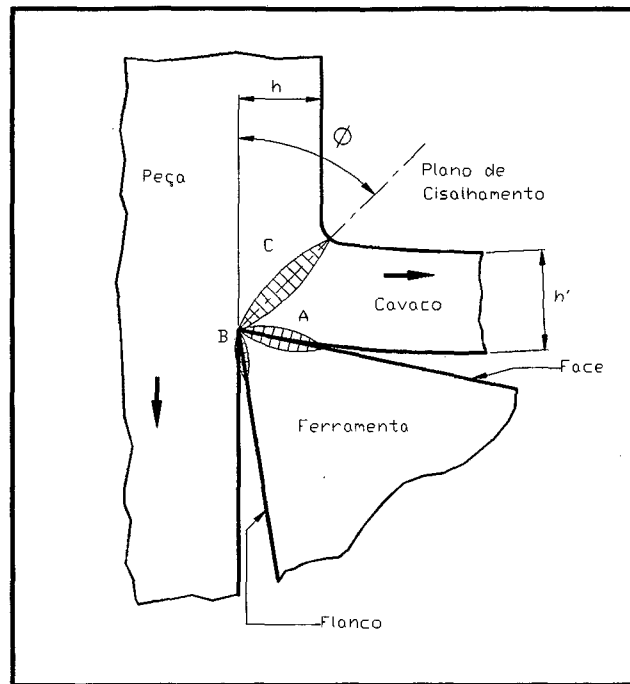


Figura 6 - Principais fontes de geração de calor na formação do cavaco [15]

A região do cisalhamento, representada pela zona C da Figura 6, é a região onde ocorre a principal deformação plástica do material que está sendo usinado; o calor produzido nesta zona afeta todo o volume de cavaco que está sendo formado. O trabalho de deformação do cavaco é responsável por cerca de 75% de todo calor gerado no processo. A segunda fonte de calor, representada pela zona A da Figura 6, afeta o lado inferior do cavaco e a face (superfície de saída) da ferramenta – a geração de calor desta fonte é provocada pelo atrito na interface ferramenta-cavaco. A terceira e última fonte de geração de calor, zona B da Figura 6, é onde ocorre o atrito entre a ferramenta e a superfície da peça que está sendo usinada. O calor gerado nesta fonte afeta parte do flanco (superfície de incidência) da ferramenta e toda a superfície usinada da peça. O atrito entre a ferramenta-cavaco e ferramenta-peça, é responsável por cerca de 25% do calor gerado. O objetivo a ser atingido com a utilização de fluidos de corte em relação a este processo descrito anteriormente é a redução da intensidade das três fontes geradoras de calor [15, 20 - 23].

Na zona A, com a aplicação do fluido de corte (com predomínio de característica lubrificante), consegue-se reduzir o coeficiente de atrito na interface ferramenta-cavaco e conseqüentemente tem-se a redução da geração de calor devido ao atrito. O mesmo

ocorre na zona *B* em relação à ferramenta e a peça. O atrito na interface ferramenta-cavaco é geralmente considerado mais significativo, devido sobretudo à pressão de contato nesta região ser usualmente 2 a 3 vezes maior do que a pressão de contato que ocorre na interface ferramenta-peça, e pode exceder a 1380 MPa [15, 21 - 23].

Na zona *C*, a redução do calor gerado é um pouco mais complexa e pode ser simplificada pelo seguinte fato: com a utilização do fluido de corte, tem-se a redução do coeficiente de atrito (μ) entre a ferramenta e o cavaco, o que por sua vez irá provocar o aumento do ângulo de cisalhamento (ϕ) e conseqüentemente uma redução do grau de deformação (ϵ_0); a conseqüência imediata da diminuição de (ϵ_0) é o decréscimo da energia de deformação por cisalhamento (e_z) e desta forma uma redução da quantidade de calor gerado em *C*. Outro importante fator decorrente do aumento do ângulo (ϕ) é o aumento da velocidade de saída do cavaco (v_{cav}). Com isto, o cavaco irá se afastar mais rapidamente da face de saída da ferramenta, diminuindo assim o tempo de transmissão de calor para a superfície citada [15, 21 - 23].

Os efeitos do atrito e de altas temperaturas nas operações de usinagem são bastante importantes devido às suas influências direta sobre o custo da operação e a qualidade final da peça. Altas temperaturas de corte geradas no processo apresentam vantagem somente no sentido de reduzir a força necessária para deformação da peça (geração do cavaco) durante o corte. Os efeitos negativos são mais significativos e freqüentemente incluem diminuição da vida da ferramenta, baixa qualidade superficial da peça, necessidade de redução da velocidade de corte e distorções geradas nas peças usinadas e máquinas-ferramentas [15, 17, 18, 21 - 23].

Os efeitos de redução nas forças de usinagem (devido ao efeito lubrificante), quando da aplicação de fluido de corte apropriado, são mais evidentes para baixas e médias velocidades de corte; já o efeito refrigerante é mais significativo quando se trabalha com altas velocidades de corte [15, 17, 21 - 24, 29].

O transporte dos cavacos para fora da zona de corte depende principalmente da viscosidade e da vazão do fluido de corte utilizado, além da operação de usinagem que está sendo empregada e do tipo de cavaco que está sendo formado. A presença do cavaco na região de corte é indesejável, uma vez que eles podem danificar a ferramenta e a superfície da peça recém-gerada. Em operações como serramento, furação e retificação, entre outras, esta função é de extrema importância pois pode

evitar a quebra ou desgaste excessivo da ferramenta ocasionados pela obstrução do cavaco na zona de corte [15, 20 - 22, 24, 29].

2.4.3 Tipos de Fluidos de Corte

Seguramente existe no mercado mais de uma centena de tipos diferentes de fluidos de corte e embora não exista uma classificação padronizada, pode-se dividi-los em cinco tipos diferentes:

- Óleos integrais;
- Óleos emulsionáveis;
- Fluidos sintéticos;
- Fluidos semi-sintéticos;
- Gasosos.

a) Óleos integrais

Os primeiros lubrificantes empregados na forma de óleos integrais foram os óleos vegetais e animais, porém devido ao seu alto custo e rápida deterioração, tornaram-se inviáveis. Atualmente, esses óleos são utilizados como aditivos para melhorar as propriedades lubrificantes dos óleos minerais. São chamados de óleos integrais porque são livres de água em sua composição [24, 29].

Os óleos integrais são disponíveis em uma variedade muito grande que vai desde o óleo mineral ou vegetal puro até o óleo mineral composto (combina óleo mineral com aditivos polares e/ou aditivos quimicamente ativos). Os óleos minerais compostos normalmente são utilizados para operações mais severas. Os óleos integrais podem ser classificados em *inativos* e *ativos* segundo sua capacidade de reagir com a superfície metálica. Nos óleos ativos, os aditivos reagem quimicamente com a superfície nascente do cavaco; o mesmo não ocorre nos óleos inativos, onde os aditivos permanecem fortemente ligados à cadeia de hidrocarbonetos do óleo [15, 21, 25].

Os óleos integrais *inativos* em geral fornecem boa capacidade de lubrificação, porém apresentam propriedades limitada de ação anti-solda. Podem ser divididos em [21]:

- óleos minerais puros;
- óleos minerais compostos;
- óleos minerais graxos;
- óleos minerais com aditivos inativos extrema-pressão.

➤ **Óleos minerais puros**

Estes óleos têm sua aplicação restrita às operações de usinagem menos severas pois possuem poder refrigerante e lubrificante menor que os óleos minerais compostos, porém são de menor custo. São geralmente utilizados para usinagem de metais de alta usinabilidade como alumínio, magnésio e latão, entre outros. São não-corrosivos e se mantidos limpos podem ser utilizados por um longo período de tempo [15, 21, 25, 28].

➤ **Óleos minerais compostos**

São formulados a partir da mistura de óleo mineral com aditivos polares e/ou aditivos quimicamente ativos. O óleo mineral base é constituído por hidrocarbonetos obtidos através de um processo de refinamento do petróleo cru. As propriedades deste óleo irá depender da estrutura e comprimento da cadeia de hidrocarbonetos, bem como do grau de refinamento do processo [21, 28, 29].

Os óleos minerais compostos podem ser de base parafínica, naftênica ou mistura de ambas. Os óleos de base parafínica possuem alto teor de parafinas (ceras), o que resulta em excelentes propriedades lubrificantes. Possuem alto índice de viscosidade, boa resistência à corrosão, causam menores prejuízos à pele humana que os óleos de base naftênica, e são também menos agressivos à borracha e ao plástico, além de serem de menor custo devido à sua maior abundância [21, 28, 29].

Os óleos de base naftênica possuem qualidade inferior e causam maiores problemas à saúde humana; em função disto, seu uso como fluido de corte tem diminuído [29].

Os aditivos polares mais largamente empregados são os óleos vegetais, óleos animais, certos tipos de ceras, substâncias sintéticas ou ainda óleos de origem

marinha. Estes aditivos são adicionados aos óleos minerais com o intuito de aumentar a molhabilidade do fluido de corte, aumentando sua penetração na interface ferramenta/cavaco através da redução da tensão interfacial entre o óleo mineral e a peça de trabalho. Esta redução na tensão interfacial é conseguida devido à polaridade ou afinidade do aditivo polar com o substrato metálico. O calor gerado na remoção do cavaco causa a reação do filme lubrificante com a superfície metálica, e as substâncias polares são convertidas em um filme organo-metálico de baixa tensão de cisalhamento, que irá promover efetivamente a lubrificação através da redução do atrito entre ferramenta/cavaco [21, 25, 28].

Os aditivos polares são importantes inibidores de corrosão devido à sua grande afinidade com a superfície metálica da peça. A solubilidade e resistência à corrosão desses aditivos dependem do seu grau de refinamento. No passado, era comum o aparecimento de odores desagradáveis causados pelos aditivos polares, todavia atualmente este fato indesejável tem sido minimizado através de um refino adequado [21, 28].

► **Óleos minerais graxos**

São formados por óleos minerais misturados com porcentagem de óleos graxos que varia de 10% a 40%. Estes óleos são utilizados geralmente para melhorar o acabamento superficial na usinagem de aço carbono, latão, cobre e alumínio entre outros. Atualmente sua utilização está em declínio devido à dificuldade de obtenção, alto custo e sobretudo à menor eficiência em relação aos aditivos modernos que são misturados com os óleos minerais [21, 25].

► **Óleos minerais com aditivos inativos extrema-pressão**

Aditivos inativos extrema-pressão são misturados com óleos minerais ou mistura de óleos graxos e óleos minerais, formando óleos de corte inativos para usinagem onde as forças de corte são particularmente altas e onde a vibração da ferramenta tende a se tornar excessiva. Aditivos extrema-pressão como compostos de enxofre, cloro e fósforo, devido às altas temperaturas na zona de corte, reagem formando sulfetos, cloretos e fosfetos metálicos que irão gerar um filme lubrificante na superfície da ferramenta com propriedades anti-solda que minimiza a formação do gume posição [15, 21, 25, 29].

Óleos integrais **ativos** contêm principalmente enxofre, cloro e/ou fósforo na forma ativa misturados com *óleo mineral* ou mistura de *óleo mineral* e *óleo graxo*. Também são utilizadas bases sulfonadas de sódio, potássio, cálcio e lítio, como aditivos. A função desses aditivos química-extrema-pressão é fornecer um filme lubrificante resistente e estável na interface ferramenta/cavaco, de modo a prolongar a vida da ferramenta em condições de altas temperaturas e altas pressões de corte [21, 25, 28, 29, 47].

O enxofre como aditivo possui a característica de ser mais ativo a baixas temperaturas de corte. Estes aditivos preparados através da dissolução do enxofre no óleo mineral ou no óleo graxo. Para a combinação do enxofre com o óleo graxo, são necessárias maiores temperaturas do que na combinação deste com o óleo mineral [21, 28].

A adição do enxofre ao óleo mineral é um processo simples de dissolução, enquanto a adição do óleo graxo envolve uma reação química exotérmica, o que resulta em uma forte ligação química entre o óleo graxo e o átomo de enxofre. Como consequência, maior energia é necessária para "retirar" o enxofre do óleo graxo para que ele reaja com a interface ferramenta/cavaco durante a operação de corte. Por esta razão, o óleo mineral sulfurizado é mais reativo do que o óleo graxo sulfurizado [28].

Os óleos formulados com aditivos de enxofre têm a tendência de provocar manchas na superfície das peças, principalmente na usinagem de alumínio, cobre, latão, bronze e ligas de magnésio. Este fenômeno é mais acentuado quando se utilizam óleos minerais, pois nestes, o enxofre presente é mais reativo. O enxofre como aditivo forma um filme metálico, o qual age como lubrificante sólido a temperaturas até 700°C, diminuindo o atrito na interface ferramenta/cavaco [21, 28].

Assim como o enxofre, o cloro também funciona como agente eficiente na lubrificação de extrema-pressão. Forma compostos mais reativos que o enxofre quando adicionados aos óleos integrais de origem mineral ou graxos e começam a combinar-se com o substrato metálico a baixas temperaturas [21, 28].

Devido à sua alta reatividade, esses aditivos lubrificantes de extrema-pressão devem ser combinados com agentes inibidores ou neutralizadores de corrosão para usinagem de materiais ferrosos. O filme clorado-ferroso, o qual é formado quando o cloro reage com a superfície ferrosa da peça ou com ferramenta de aço rápido, tem uma baixa tensão de cisalhamento e reduz o atrito a temperaturas de até

aproximadamente 400°C. Acima desta temperatura, o filme lubrificante se decompõe. Ligas não-ferrosas usualmente não são manchadas por óleos clorados [15, 21, 28].

Quando se utiliza a combinação de enxofre e cloro como aditivo, estendem-se os benefícios de ação anti-solda e extrema-pressão para temperaturas mais baixas, apresentando assim uma faixa maior de utilização em relação ao uso dos componentes isoladamente (Figura 7). Contudo, devido aos danos que os aditivos clorados causam ao meio ambiente e à saúde humana, seu uso vêm sofrendo restrições em todo mundo. Por esta razão, o cloro tem sido substituído por aditivos à base de enxofre e cálcio [15, 21, 25, 28, 29].

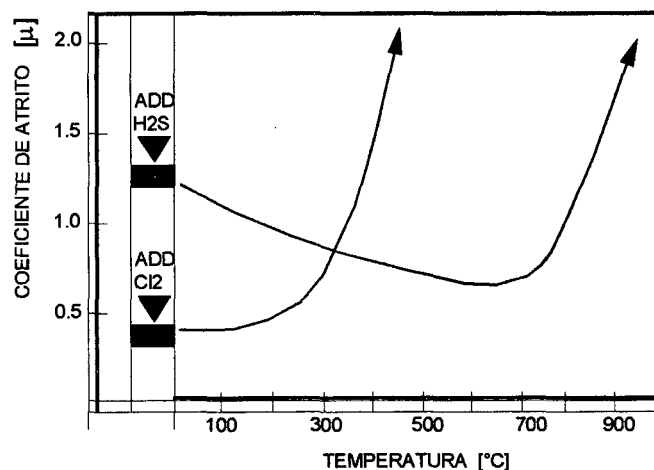


Figura 7 - Relação da eficiência do cloro e do enxofre como aditivos na redução do atrito a diferentes temperaturas (adaptado de Silliman [28])

O fósforo também é usado como aditivo para proporcionar redução do atrito e desgaste da ferramenta. Quando adicionados aos óleos de corte mineral como organofosforados ou fosfatos metálicos, irão proporcionar características de aditivos lubrificantes de extrema-pressão suaves e aditivos anti-atrito [21, 28].

Os aditivos fosforosos não são tão eficientes na prevenção da formação do gume postiço quanto os aditivos clorados e os sulfurosos, pois o filme de fosfato irá romper-se a temperaturas mais baixas que os demais. Contudo, são mais efetivos na redução do atrito e desgaste da ferramenta. Usualmente, não causarão manchas na usinagem de metais ferrosos e não-ferrosos. Alguns aditivos fosforosos contém polímeros que são adicionados para inibir a formação de névoa [21, 28].

A utilização de óleos minerais vem perdendo espaço para os óleos concentrados adicionados à água (emulsões), devido ao seu alto custo e outras características indesejáveis tais como: risco de incendiar, maior tendência de formação de névoa e fumos no ambiente de trabalho, ineficiência a altas velocidades de corte, baixo poder refrigerante e maiores problemas à saúde do operador [21, 24, 25, 29].

Atualmente pesquisas que visam a eliminação ou diminuição da formação de névoa através da utilização de aditivos estão em desenvolvimento. Marano [39] relata que o poli-isobutileno, através do aumento médio do tamanho da gota de óleo, tem sido eficiente na inibição da formação de névoa durante a usinagem.

b) Óleos emulsionáveis

Óleos emulsionáveis são compostos formados através da adição de uma substância concentrada à água. Também são chamados de emulsões, fluidos de corte emulsionáveis, fluidos miscíveis em água e óleos solúveis [21, 28]. Entretanto esta última denominação tem sido evitada por grande parte dos pesquisadores, pois sabe-se que óleo e água não formam solução.

Estes fluidos de corte são formados por suspensão de gotículas de óleos (base mineral parafínica ou naftênica) dispersas em água, mais agentes emulsificadores e outras substâncias. Estes agentes emulsificadores são responsáveis pela redução da tensão superficial, formando uma película monomolecular relativamente estável na interface óleo-água. Sulfonato de sódio de base mineral ou sintéticos são amplamente utilizados como agentes emulsificadores. Sulfonatos de sódio sintéticos são derivados de hidrocarbonetos aromáticos como benzeno, tolueno, xileno e naftaleno [21, 25, 28, 29, 31, 48].

O diâmetro dessas gotículas de óleo dispersas na água varia de 2 a 5 μm [28]. A estabilidade dessas emulsões é garantida com o estabelecimento de uma carga elétrica na interface óleo-água. Esta camada dá origem a forças repulsivas entre glóbulos de mesma carga, evitando a coalescência destes. Para evitar os efeitos nocivos da água presente nas emulsões, utilizam-se aditivos inibidores de corrosão tais como nitrito de sódio e aminas carboxílicas (com precaução, pois ambos são suspeitos de serem agentes carcinogênicos), sulfonato de sódio e biocidas que inibem o

crescimento de bactérias e fungos. Estes agentes inibidores de bactérias e fungos devem ser compatíveis com a pele humana e não apresentar toxicidade [28, 29, 48].

As emulsões combinam propriedades lubrificantes e anti-oxidantes dos óleos, com excelentes propriedades refrigerantes da água. São utilizadas principalmente em operações de alta velocidade de corte e baixas pressões onde tem-se considerável geração de calor. A faixa de concentração da emulsão é bastante ampla e depende da severidade da operação, ela pode variar de 1 parte de concentrado para 5 a 100 partes de água (1:5 e 1:100, respectivamente). A adição de gorduras vegetais, animais ou outros ésteres, produzem as chamadas emulsões "super-gordurosas" de maior capacidade lubrificante [15, 21, 25, 29].

Tradicionalmente, para muitas operações de retificação, onde tem-se condições de usinagem mais severas, as propriedades lubrificantes das emulsões não eram suficientes. Entretanto, hoje utilizam-se os chamados óleos emulsionáveis "pesados" que atendem satisfatoriamente às exigências dessas operações. Contudo, para muitas operações de retificação, é desejável ter-se um fluido com características predominantes lubrificantes; neste caso utilizam-se concentrações de 1:40 e 1:50 [21, 25].

Óleos emulsionáveis podem ser utilizados em praticamente todas operações de corte leves e moderadas e em algumas mais severas, exceto naquelas envolvendo materiais de difícil usinabilidade [15, 21, 25, 29].

As emulsões apresentam as seguintes vantagens em relação ao óleo mineral puro [21, 25]:

- Maiores taxas de redução do calor, permitindo maiores velocidades de corte em muitas aplicações;
- Condições mais limpas no ambiente de trabalho;
- São mais econômicas pois a diluição com água diminui os custos;
- Benefícios quanto à segurança e saúde do operador - não apresentam risco de incendiar e reduz-se a geração da névoa de óleo (emissão de hidrocarboneto).

Segundo Drozda [21] os óleos emulsionáveis podem ser divididos em:

- Óleos minerais emulsionáveis;

► Óleos emulsionáveis extrema-pressão.

► **Óleos minerais emulsionáveis**

São os óleos mais largamente utilizados devido principalmente ao seu baixo custo. São feitos de óleos leves e aditivos que são adicionados para torná-los emulsionáveis em água. Existe grande número de aditivos utilizados, sendo que os principais são sulfonatos de petróleo, ácidos aminograxos, condensados de resina, agentes aglomerantes (como glicol) e oleatos de cromo. Para aplicações mais comuns na usinagem são bem aceitáveis, pois possuem boa capacidade anti-oxidante e lubrificação satisfatória. Sua preparação usualmente é feita com a proporção de 1 parte de concentrado para 20 partes de água (1:20) [15, 21, 25].

Para operações de usinagem um pouco mais severas, adicionam-se óleos graxos aos óleos minerais, formando compostos conhecidos como *óleos emulsionáveis supergraxos*. Os óleos graxos normalmente utilizados para este fim são os óleos de toucinho e óleo de semente de colza. Normalmente utiliza-se para preparação destes compostos a concentração de 1:5 a 1:20 [15, 21, 25].

► **Óleos emulsionáveis extrema-pressão**

Para operações mais severas de usinagem onde não podem ser utilizados os tipos de fluido de corte anteriormente citados, são adicionados aditivos como cloro, enxofre, fósforo, gordura animal e vegetal, sulfonatos de sódio, potássio, lítio, cálcio, magnésio e aminas carboxílicas, que fornecerão ao fluido de corte características extrema-pressão próprias para essas operações [15, 21, 25, 47, 49].

Óleos emulsionáveis podem eventualmente substituir o óleo integral em operações de brochamento, acabamento de dentes de engrenagens e operações de torneamento, com a vantagem de conferir melhores propriedades refrigerantes, evitando ou reduzindo ao mínimo a formação de fumaça e vapores na região de corte, comuns nestas operações. Normalmente são utilizados em concentrações de 1:5 e 1:20. Existem óleos emulsionáveis extrema-pressão específicos para retificação e são usados na proporção de 1:25 e 1:60 [15, 21, 25].

A utilização de aditivos clorados, sulfurosos e determinados ácidos graxos produz alguns inconvenientes. Compostos clorados, além de causarem problemas ao meio ambiente, ao reagirem com a superfície metálica da peça liberam íons de cloro

que são corrosivos, o que requer acréscimo adicional de agentes inibidores de corrosão. Ácidos graxos são suscetíveis à água com elevada dureza, podendo ocasionar o aparecimento de espuma. Compostos sulfurosos fornecem nutrientes necessários ao crescimento bacteriológico, requerendo constantes monitoramentos e adição de biocidas. Uma alternativa interessante à solução de alguns destes inconvenientes é a substituição de tais compostos por ésteres poliméricos complexos [51].

c) Fluidos sintéticos

São também conhecidos como fluidos químicos e não contém óleo mineral em sua composição. Formam soluções químicas constituídas por sais orgânicos e inorgânicos, além de outras substâncias dissolvidas em água, tais como: aditivos de lubricidade, aminas e nitritos como inibidores de corrosão, nitratos, para estabilização do nitrito, fosfatos e boratos com a função de diminuir a dureza da água, sabões e agentes que melhoram a molhabilidade favorecendo a lubrificação através da redução da tensão superficial, compostos clorados, sulfurosos e fosforosos para lubrificação química, glicóis como agentes umectantes e de mistura e bactericidas para controle de bactérias [15, 21, 25, 29].

Fluidos de corte sintéticos funcionam melhor na usinagem dos metais ferrosos, embora possam ser usados também na usinagem das ligas de alumínio. Entretanto muitos desses fluidos não são recomendados para usinagem de ligas de magnésio, zinco, cádmio ou chumbo. Os fluidos sintéticos são usualmente classificados em [15, 21, 25]:

- Soluções verdadeiras;
- Fluidos sintéticos de superfície ativa;
- Fluidos sintéticos de superfície ativa extrema-pressão.

➤ **Soluções verdadeiras**

Estes fluidos contém apenas agentes inibidores de oxidação e apresentam excelentes propriedades refrigerantes e pouca ou nenhuma lubricidade. São

usualmente utilizados nas concentrações de 1:50 a 1:100 para operações de retificação do ferro fundido e do aço [21, 25, 29].

Soluções verdadeiras podem dar origem a resíduos na forma de sedimentos cristalinos ou resinas. Em muitos casos, é comum a adição de soluções verdadeiras aos óleos emulsionáveis ou outros tipos de fluidos sintéticos para aumentar a proteção à corrosão [21, 25, 29].

► Fluidos sintéticos de superfície ativa

Estes fluidos são soluções coloidais finas de substâncias orgânicas e inorgânicas dissolvidas em água. Possuem moderada lubrificidade devido à adição em sua composição de agentes umectantes de superfície ativa. Estes agentes melhoram a ação de molhabilidade da água e fornecem maior uniformidade tanto na dissipação de calor quanto na ação anti-oxidação além de possuírem baixa tensão superficial. São usualmente incluídos em sua composição agentes inibidores de formação de espumas, agentes umectantes e lubrificantes suaves orgânicos e inorgânicos [21, 25].

Para operações de corte são utilizados com diluição entre 1:10 e 1:40. No caso de operações de retificação, deve-se utilizar maiores diluições. São apropriados para materiais ferrosos e não-ferrosos [21, 25].

► Fluidos sintéticos de superfície ativa extrema-pressão

São similares aos anteriores, entretanto possuem aditivos de cloro, enxofre ou fósforo para melhorar os efeitos de lubrificação extrema-pressão. São utilizados na usinagem de materiais ferrosos em operações onde as condições de corte são mais severas. Usualmente utilizam-se concentrações de 1:5 a 1:30 [21, 25].

d) Fluidos semi-sintéticos

Também conhecidos como fluidos químicos, são essencialmente uma combinação de fluidos sintéticos e óleos minerais emulsionáveis em água. Portanto são também formadores de emulsões, porém apresentam menor quantidade de óleo mineral no concentrado (de 5% a 50%), o qual é adicionado de modo a formar emulsão estável e translúcida. Também são adicionados aditivos para melhorar as características lubrificantes [21, 25].

Aditivos extrema-pressão podem ser incorporados aos fluidos semi-sintéticos de modo a permitir que a capacidade lubrificante se estenda possibilitando a utilização desses fluidos tanto para operações moderadas quanto para operações mais severas. Possuem melhores propriedades lubrificantes que os fluidos sintéticos, e melhor controle de oxidação que as emulsões constituídas apenas de óleo mineral [21, 25].

Tanto os *fluidos sintéticos* como os *semi-sintéticos* podem conter aditivos de cloro, enxofre ou outros aditivos que fornecem características de lubrificação de extrema-pressão. A concentração desses aditivos varia de 2 a 10%, possibilitando a utilização dos fluidos sintéticos e semi-sintéticos em operações de usinagem em condições mais severas. Estes fluidos em geral apresentam as seguintes vantagens [15, 21]:

- Alta capacidade de refrigeração;
- Vida útil do fluido prolongada (desde que não haja contaminação por óleos hidráulicos e outros compostos);
- Filmes de compostos residuais fáceis de serem removidos;
- Devido à sua ação detergente, facilitam a limpeza de canalizações evitando eventuais obstruções;
- Facilidade na obtenção da mistura, pois é necessária pequena agitação;
- Controle de concentração relativamente fácil com baixa interferência de óleos contaminantes;
- Podem ser formulados para se obter alta lubricidade e alto controle de corrosão.

Em alguns casos pode-se ter situações indesejáveis quando da utilização dos fluidos de corte sintéticos e semi-sintéticos. Por exemplo, a pintura da máquina pode ser atacada pelos agentes químicos usados neste tipo de fluido, podendo haver contaminação dos mesmos pelos elementos da tinta dissolvidos. Existe também a possibilidade de gotejamento do fluido de corte no sistema de lubrificação da máquina e vice-versa, com prejuízo a ambos [15].

Algumas desvantagens que eventualmente pode-se encontrar quando se utilizam fluidos sintéticos e semi-sintéticos são [21]:

- Alto poder detergente, o qual pode causar irritações em mãos e braços de operadores quando expostos por longo período de tempo;
- Tendência a formar espumas em operações de alta agitação;

► Aumentam os custos de disposição final e tratamento devido à sedimentação de complexos químicos orgânicos e inorgânicos.

e) Gasosos

O fluido de corte gasoso mais comumente utilizado é o ar. Este está presente de forma isolada (usinagem a seco) ou, obviamente, quando fluidos líquidos são utilizados. Quando se deseja uma maior ação refrigerante, pode-se utilizar ar comprimido com o fluxo direcionado à zona de corte com a finalidade de remover mais calor através da convecção forçada, além de facilitar o arraste de cavaco da zona de corte. Outros gases como argônio, hélio, dióxido de carbono e nitrogênio também são utilizados porém, devido ao alto custo destes produtos, são utilizados somente em aplicações especiais [15, 21, 25, 28, 29].

2.4.4 Aspectos Nocivos dos Fluidos de Corte

Os benefícios tecnológicos que a utilização dos fluidos de corte proporciona aos processos de usinagem são inegáveis. Contudo, vistos sob os aspectos ambientais, são agentes nocivos e atualmente sua utilização (inclui manuseio e descarte) seguramente pode ser apontada como uma das principais fontes causadoras de problemas dentro dos processos de manufatura das indústrias do setor metal mecânico. Fluidos de corte e outros agentes auxiliares utilizados em processos de usinagem como óleos lubrificantes, óleos hidráulicos, graxas, etc., possuem potencial altamente perigoso de poluição ao solo, ar, água, além de sério risco à saúde do operador. Os diferentes procedimentos no âmbito desse processo de produção resultam numa variedade de resíduos, emissões e materiais de refugo (Figura 8) [13, 19, 20, 30, 34, 61].

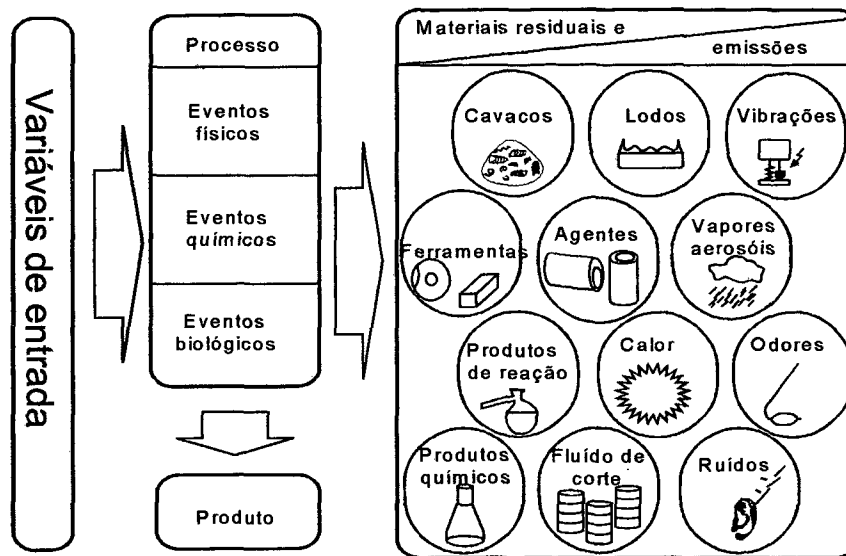


Figura 8 - Materiais residuais e emissões de processos de usinagem (adaptado de König [13])

2.4.5 Principais Riscos Ambientais Devido à Utilização de Fluidos de Corte

Diversos estudos demonstram que o contato prolongado com os fluidos de corte e seus subprodutos pode causar diversos tipos de doenças de pele e alguns tipos de câncer, além de doenças pulmonares. Por outro lado, no momento em que se deve descartar tais produtos após serem deteriorados pela sua utilização, provocam de uma forma ou de outra, algum tipo de agressão ao meio ambiente (Figura 9). A pressão econômica sobre as indústrias devido ao despejo desses produtos, portanto, aumenta progressivamente [13, 26, 30, 34, 50, 55, 61].

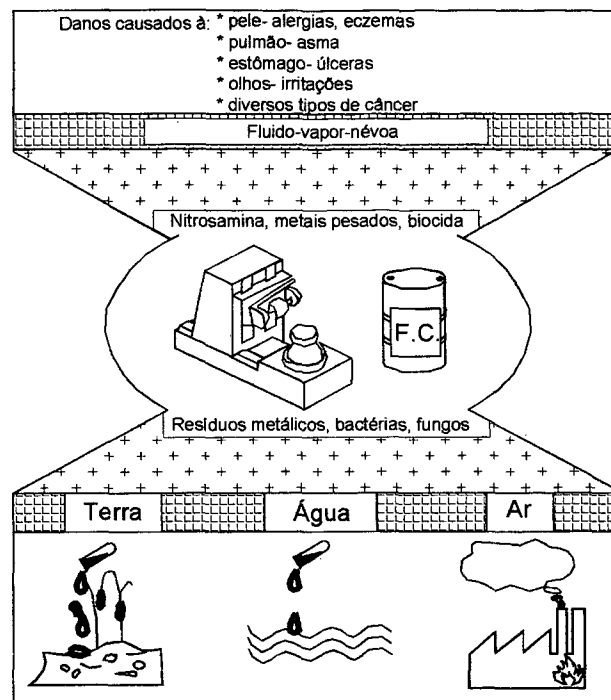


Figura 9 - Principais interações dos fluidos de corte com o meio ambiente (adaptado de Klocke [34])

a) Risco à saúde do operador – ambiente de trabalho

O contato prolongado de fluidos de corte com o trabalhador no chão-de-fábrica através de respingos, inalação de vapores, névoa no ambiente de trabalho, entre outros, tem demonstrado causar diversos tipos de problemas relacionados à saúde. Os componentes dos fluidos de corte assim como os aditivos, biocidas, fungicidas, produtos de reações e impurezas podem causar diversos tipos de doenças de pele como dermatites, inflamações cutâneas, hiperpigmentação, alergias e outras irritações [33, 34, 36, 40, 43 - 45, 50, 54, 59, 61].

Névoa e vapores gerados durante a utilização de fluidos de corte na usinagem freqüentemente são inalados pelos operadores, podendo causar diversos tipos de doenças respiratórias, irritações nas mucosas do nariz, garganta e no olhos. Alguns aditivos usados na formulação de fluidos de corte são suspeitos de serem carcinogênicos. Os vapores são gerados, sobretudo, no contato dos fluidos de corte com superfícies quentes da peça trabalhada, da ferramenta ou do cavaco quente. Além

de empobrecimento da qualidade do ar, esses vapores oferecem riscos de propagação de fogo no ambiente de trabalho [33, 35, 36, 39, 43, 44, 46, 50, 54].

Para agravar este quadro, frequentemente tem-se a presença de compostos voláteis organoclorados nos aerossóis - resultantes da atomização mecânica e condensação de vapores que são formados durante a usinagem. Estes compostos voláteis são amplamente utilizados como solventes para limpeza de peças e ferramentas antes e depois da usinagem. Os solventes normalmente utilizados incluem em sua formulação hidrocarbonetos aromáticos (por ex., xileno, tolueno, etc.), hidrocarbonetos alifáticos, cetonas, ésteres, álcool, glicóis, fenóis e vários solventes halogenados, como por exemplo tricloroetileno, 1,1,1-tricloroetano, percloroetileno, etc. [37, 38]. Os organoclorados, devido às suas propriedades físico-químicas, estão propensos ao transporte e deposição através do ar a longas distâncias, quase sempre resultando em efeitos adversos ao ambiente e à saúde humana em locais bem distantes de suas fontes [57].

b) Contaminação do solo e da água

Fluidos de corte se fazem presentes nas peças e nos cavacos (partículas sólidas provenientes das peças usinadas), após a usinagem. Nas peças usinadas atuam principalmente com função anti-corrosiva. Ocorrem também perdas de fluidos de corte nos componentes das máquinas, tais como dispositivos de fixação e manuseio, no sistema de pressurização do ar e na formação de gotas e vazamentos. As perdas de fluidos de corte através da remoção do sistema pelos meios acima descritos são substanciais e podem chegar a 30% do volume total utilizado [50].

Com os cavacos os principais problemas ocorrem devido ao derramamento de fluidos de corte no meio ambiente durante a armazenagem e transporte dos mesmos, com conseqüente contaminação do solo, lençol freático e rede de coleta de esgoto [53].

Em um grande número de empresas, a armazenagem dos cavacos é feita em depósitos sem cobertura. Por este motivo, a água proveniente das chuvas arrasta para o solo e para os sistemas de água fluvial e subterrâneo diversos contaminantes e compostos constituintes dos fluidos de corte que são solúveis ou emulsionáveis em água, ocasionando danos ambientais mais graves do que poderia ser imaginado em uma análise mais simples e superficial.

Em processos de desengraxe, resíduos de fluidos de corte são removidos através da utilização de solventes (por exemplo hidrocarbonetos clorados ou removedores de emulsões como querosene) na forma de vapor ou tipo imersão, podendo ocorrer a formação de emulsões aquosas ou películas flutuantes que podem ser tóxicas para microorganismos aquáticos, ou ainda podem ser liberados gases tóxicos ou mesmo inflamar [56].

Quando peças usinadas necessitam de tratamento superficial ou fazem parte de montagem de componentes “limpos”, é comum utilizar a “lavação” das mesmas com solventes que dependem dos fluidos de corte utilizados. Normalmente este tipo de remoção de óleos e graxas é realizada com solventes orgânicos voláteis e/ou soluções de limpeza inorgânicas alcalinas [56].

Após a limpeza, esses produtos necessitam ser reprocessados para que a água presente nas emulsões possa ser reutilizada em outro processo ou despejada na rede de coleta de esgoto. Este reprocessamento demanda custo e muitas vezes não é executado de forma adequada por parte do usuário de fluidos de corte, ocasionando séria contaminação ambiental.

Custos elevados de disposição final e tratamento de fluidos de corte, aliados à ineficiência dos órgãos de fiscalização e controle de resíduos industriais, servem de estímulo para que usuários procedam de maneira inadequada no momento do descarte, lançando resíduos de fluidos de corte em rios, lagos e terrenos baldios, comprometendo a qualidade da água e do solo.

c) Contaminação atmosférica

Os problemas com os cavacos contaminados com fluidos de corte são críticos, pois os aditivos utilizados muitas vezes não permitem a refusão dos cavacos, uma vez que no aquecimento formam-se vapores (por exemplo dioxinas e gases nitrosos, ambos extremamente nocivos ao meio ambiente) nas mais variadas combinações químicas dos seus elementos constituintes. Para o processamento correto dos cavaco, sem prejuízo ao meio ambiente, os aditivos utilizados devem ser reconhecidos e isto nem sempre é possível, seja por limitações tecnológicas e/ou econômicas.

Dioxinas são subprodutos de processos industriais que utilizam cloro e são produzidas não-intencionalmente, o que representa um problema ainda mais grave,

pois sua detecção é cara e difícil e o controle de sua emissão é praticamente nulo. São formadas durante o processo de combustão onde carbono orgânico, cloro e metais estão presentes ou então em reações orgânicas envolvendo a síntese de compostos clorados aromáticos (policlorobifenil, pentaclorofenol, etc.) [57, 58].

Os problemas de contaminação atmosférica podem causar danos mais sérios do que imaginados em uma análise simplificada, pois parte dos vapores e névoa gerados no ambiente de trabalho freqüentemente extrapolam os limites da fábrica contaminando a atmosfera de regiões vizinhas, e em muitos casos são carregados pela água das chuvas até o solo [39].

Os problemas ocasionados em decorrência da utilização de fluidos de corte muitas vezes são complexos e de difícil solução. A Tabela 1 traz um resumo dos principais aspectos nocivos provocados pelo uso de tais produtos.

Tabela 1 - Principais riscos ambientais decorrentes do uso, manuseio e descarte de fluidos de corte utilizados em processos de usinagem

Atividade	Aspectos Ambientais	Impacto no Ambiente
Armazenagem	Vazamento de resíduos líquidos	Poluição do solo e corpos d'água
Preparação do fluido de corte (emulsão)	Contato com pele do operador e inalação de vapores	Doenças respiratórias e de pele
Etapas do sistema produtivo	Respingos e contato com a pele do operador; Vazamentos para rede de coleta de esgoto; Formação de névoa e vapores; Formação de lamas de retificação	Diversas doenças e irritações de pele (dermatitis e eczemas) do operador, e doenças respiratórias; Contaminação de rios e solos
Armazenagem, transporte e descarte de cavaco como sucata para fundição	Vazamentos de fluidos de corte em terrenos e estradas; Emissões de gases tóxicos na atmosfera	Contaminação de rios, solos e ar atmosférico
Armazenagem e descarte de resíduos de fluido de corte	Vazamentos de resíduos para o meio ambiente; Eliminação de resíduos em local não autorizado	Contaminação de rios e solos

2.4.6 Tecnologias de Controle, Reciclagem, Tratamento e Descarte de Fluidos de Corte

Durante as operações de usinagem os fluidos de corte estão sujeitos a diferentes fontes de contaminação, além do processo de degradação natural que inclui diminuição de suas propriedades refrigerantes e lubrificantes, assim como proliferação de bactérias, fungos e emissões de gases e odores. Desta forma, tais produtos necessitam de medidas de controle que garantam seu desempenho ótimo. Fluidos de corte podem ser contaminados por cavacos, partículas provenientes do desgaste de ferramentas, resíduos de óleos lubrificantes e hidráulicos, resíduos orgânicos como partículas de alimento, papel, pano, filtros de cigarro, etc. Todos estes resíduos devem ser removidos para garantir bom desempenho dos fluidos de corte e elevada vida útil [21, 52, 60, 61].

a) Controle e reciclagem de fluidos de corte

O surgimento de leis de disposição final de resíduos cada vez mais severas e o aumento nos custos com tratamento de fluidos de corte têm estimulado os usuários a exercer um controle mais eficiente da qualidade do produto durante sua utilização, objetivando prolongar sua vida útil além de aperfeiçoar técnicas de reciclagem.

Óleos integrais não são tão sensíveis à degradação quanto as emulsões, no entanto deve-se tomar o cuidado de não armazená-los em temperaturas demasiadamente baixas pois pode haver solidificação e separação de óleos graxos ou compostos gordurosos contidos nesses tipos de fluidos de corte. Recomenda-se temperatura de manutenção na faixa de 20°C [61]. Para a reciclagem desse tipo de fluido de corte pode-se utilizar o reprocessamento, que consiste no aquecimento e filtração do óleo para retirada de traços de umidade e contaminantes. Após o reprocessamento, amostras do fluido devem ser retiradas para verificação de viscosidade, umidade, ponto de fulgor, corrosão, etc. [21, 56].

As emulsões necessitam de maior atenção pois sua qualidade, além de ser influenciada pelo processo de degradação natural e pelo nível de contaminação, é

também dependente da concentração da composição, alcalinidade, acidez e outras características físico-químicas da água [21, 60, 61].

Durante a utilização, ocorrem perdas de quantidades de fluidos de corte devido principalmente à evaporação, respingos e arraste junto a peças e cavacos. Para compensar esta perda deve-se repor freqüentemente a composição, o que provoca aumento no total de sólidos dissolvidos, podendo gerar alguns fatores indesejáveis ao processo. Por exemplo, um nível de aproximadamente 100 ppm de sais minerais e sais de dureza, particularmente cloretos e sulfatos, contribuem para o aumento da corrosão e favorecem o surgimento de bactérias redutoras de sulfatos, acarretando mau cheiro característico [60].

A dureza da água, mais convenientemente expressa em partes por milhão (ppm) de carbonatos presentes, é um importante parâmetro que deve ser controlado. Se a água utilizada na formação da emulsão for extremamente dura, parte dos íons de dureza, principalmente íons de cálcio e magnésio, devem ser removidos de modo a evitar suas reações sobretudo com os agentes emulsificadores [21, 60, 61].

Os produtos destas reações que são formados pelos agentes contidos no concentrado, e os minerais dissolvidos na água tendem a aderir-se às peças usinadas e serem arrastados com a mesma, aumentando as perdas. Existe também a possibilidade de formação de espumas insolúveis, o que causa a diminuição da qualidade do produto. Por outro lado, o amaciamento da água pode contribuir para o aumento da corrosividade, pois o cloreto de sódio e o sulfato de sódio são mais corrosivos que os minerais de dureza [21, 60, 61].

A concentração de íons de hidrogênio, normalmente expressa como valor de pH, é a medida de alcalinidade e acidez da solução. A faixa de valores de pH varia de 0 a 14. Valores de pH entre 0 e 7,0 representam solução ácida, enquanto pH = 7,0 representa solução neutra e valores de pH entre 7,0 e 14 representam solução básica.

A ocorrência de bactérias provoca o surgimento de subprodutos ácidos que abaixam o valor do pH da concentração, podendo causar quebra da emulsão e irritações na pele humana [21, 60, 61]. A pele humana normalmente possui valor de pH entre 5,5 e 5,6 e emulsões com pH abaixo de 7,0 ou acima de 9,3 podem causar irritações. Deve-se portanto utilizar um medidor pH para monitorar seu valor constantemente [60, 61].

A concentração da emulsão é outro parâmetro importante que deve ser monitorado adequadamente para se obter ótima vida da ferramenta e alta produtividade, controle da corrosão, além de resistência à proliferação de bactérias e fungos [21, 60, 61].

O monitoramento da concentração da emulsão deve ser executado freqüentemente, podendo ser utilizado para tal, o método da titulometria ou através do uso de um refratômetro. O método da titulometria é mais preciso, pois tem a capacidade de medir um produto químico específico ou um grupo de produtos químicos [60].

Conforme mencionado anteriormente, a variedade e quantidade de contaminantes nos fluidos de corte pode ser elevada. Estes devem ser removidos de modo a permitir que o processo de usinagem forneça determinado acabamento, tolerância, taxa de produção, etc., além de facilitar a reciclagem dos fluidos de corte [21, 60, 61]. Os óleos integrais podem ser regenerados através do re-refino, o mesmo não ocorrendo com os fluidos aquosos, que devem ser tratados e descartados após sua degradação [52].

A determinação da quantidade e tamanho das partículas de contaminantes que podem ser removidas dos fluidos de corte através dos mais diferentes processos não é tarefa simples. A remoção total de partículas indesejáveis é difícil, podendo ser obtida apenas com o emprego de métodos de alto custo como microfiltração, ultrafiltração ou osmose reversa [21].

De acordo com Dick [60], pode-se dividir os sistemas de remoção de contaminantes em duas classes principais: *sistemas centrais* e *sistemas para máquinas individuais*.

► **Sistemas centrais**

São sistemas constituídos de grandes reservatórios que atendem a diversas máquinas-ferramentas individuais com operações idênticas ou similares. Uma característica importante neste sistema é que como é utilizado apenas um tipo de fluido de corte, a retirada de uma amostra diária dele é suficiente para o monitoramento da concentração, do pH e dos níveis de contaminação [60]. Estes sistemas trabalham com variados tipos de equipamentos (Tabela 2) que atuam isoladamente ou em conjunto,

onde a maioria emprega algum tipo de filtro especializado na remoção de sólidos (cavacos metálicos, detritos de retificação, sujeira, etc.).

Tabela 2 - Equipamentos mais comumente utilizados na remoção de contaminantes em sistemas centrais (adaptado de Dick [60])

Equipamento	Remove		
	Resíduos oleosos	Particulados	Bactérias
Decantação/arraste		•	
Represamento múltiplo		•	
Flotação	•		
Filtros positivos			
• Gravidade		•	
• Pressão		•	
• Vácuo		•	
Centrífuga	•	•	
Ciclone		•	
Coalescedor	•	•	
Pasteurizador			•

► Sistemas para máquinas individuais

Para este tipo de sistema de controle de contaminantes existe uma grande variedade de equipamentos utilizados (Tabela 3). Um aspecto que contribui negativamente para este modelo de sistema de controle é a utilização de diferentes tipos de fluidos de corte nos equipamentos, o que dificulta o monitoramento dos mesmos devido sobretudo ao grande número de amostras e testes que são requeridos [60].

Tabela 3 - Equipamentos mais comumente utilizados na remoção de contaminantes em sistemas para máquinas individuais (adaptado de Dick [60])

Equipamento	Remove		
	Resíduos oleosos	Particulados	Bactérias
Sistemas baseados em membranas			
• Filtração		•	
• Pressão		•	
• Vácuo		•	
• Gravidade		•	
Sistemas de forças naturais			
• Decantação/gravidade		•	
• Escumadeiras de óleo	•		
• Coalescedores	•		
• Aeração	•		
Sistemas de separação mecânica			
• Ciclones		•	
• Centrífugas	•	•	
• Separadores magnéticos		•	
Outros			
• Pasteurizador			•

Os limites para reciclagem e descarte de cada tipo diferente de fluido de corte devem ser estabelecidos pelos fornecedores. A partir do conhecimento destes limites deve-se agir no sentido de ajustar o pH, remover óleos estranhos, controlar o nível de bactérias, etc. Diferentes fluidos e diferentes operações de usinagem podem tolerar um nível mais elevado de contaminação, daí a principal razão da necessidade do limite ser estabelecido pelo fabricante [60].

b) Tratamento e descarte de fluidos de corte

Fluidos de corte do tipo óleo integral normalmente são recuperados na própria empresa através da utilização de centrífugas e filtros combinados com tanques de sedimentação, além de outros. Quando os óleos integrais apresentam elevado grau de

degradação de sua composição, podem ser encaminhados para empresas especializadas em re-refino que promovem sua recuperação. Quando o re-refino não é possível, óleos na forma de resíduos podem ser incinerados como combustível em fornos de empresas especializadas [21, 52, 56, 61].

Os fluidos aquosos (óleos emulsionáveis, fluidos sintéticos e semi-sintéticos) não são regeneráveis e quando perdem sua eficiência no processo, necessitam de tratamento e descarte adequados. A água contida nestes fluidos deve ser recuperada, tratada e analisada antes de ser lançada na rede de coleta de esgoto. A análise têm por objetivo verificar se o pH, a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), a demanda química de oxigênio (DQO), fosfatos, sólidos suspensos, sólidos dissolvidos e outros potenciais poluentes estão dentro dos padrões locais estabelecidos pela legislação específica [21, 52, 61].

Os tratamentos mais freqüentemente utilizados para os resíduos de fluidos aquosos consistem em métodos químicos, métodos físicos, incineração e/ou combinação de um ou mais desses métodos [21, 52, 56, 60, 61].

► Métodos químicos

O tratamento químico, também conhecido como quebra química, consiste basicamente na adição de agentes capazes de promover a desestabilização do óleo disperso na água e/ou a destruição de agentes emulsificadores. O processo é executado através da mistura rápida de um coagulante químico ao resíduo aquoso seguido de floculação, flotação ou outra técnica de separação física. Diversos reagentes são utilizados para executar a quebra (separação entre a água e o concentrado) das emulsões. Os principais são o sulfato de ferro, sais de alumínio, cloreto de ferro, sal comum e ácidos fortes, entre outros [21, 56, 61].

A adição de ácidos e sais pode trazer alguns inconvenientes. Quando ácidos são utilizados para promover a quebra das emulsões, gastos adicionais são envolvidos devido à necessidade de se promover a neutralização da água antes do descarte. A adição de grandes quantidades de sais inorgânicos pode criar problemas subseqüentes de poluição através do aumento significativo de sólidos dissolvidos na água de descarte [56].

► Métodos físicos

Os métodos de separação física mais amplamente utilizados para o tratamento de grandes quantidades de resíduos de fluidos de corte são os tanques de decantação, a ultrafiltração e a evaporação [21, 56, 60]. A técnica do tanque de decantação consiste basicamente na colocação da emulsão usada em um recipiente até que ocorra sua quebra química. Após ocorrer a separação, o resíduo oleoso eleva-se até a superfície onde pode ser retirado por escumadeiras. As impurezas também elevam-se até a superfície ou decantam no fundo do recipiente, podendo ser removidas facilmente. Embora este método seja bastante eficiente, não é largamente utilizado pois requer grande espaço físico para instalação dos tanques, além de necessitar de procedimentos de manuseios complexos [21].

A técnica da ultrafiltração utiliza uma membrana semi-permeável que separa fisicamente parte do óleo do restante da emulsão, permitindo que passe somente água através da membrana. Apesar de elevada eficiência, esta técnica não separa totalmente o composto óleo-água, requerendo tratamento posterior [56, 62]. Segundo Pinto apud. Reed [63], o processo de ultrafiltração é capaz de reduzir o volume de resíduo de emulsão em cerca de 95-98%.

Este processo possui a vantagem de dispensar o uso de substâncias químicas no tratamento do resíduo, além de requerer espaço físico reduzido para instalação do equipamento, porém possui a desvantagem de elevado custo dos filtros.

O método de tratamento de resíduos de fluidos de corte aquosos através da técnica da evaporação tem-se demonstrado bastante eficiente. O processo inicia-se com a separação do óleo livre proveniente de vazamentos dos óleos lubrificantes e hidráulicos, e em seguida em um decantador são separados os resíduos sólidos que normalmente representam menos de 0,1% em volume. Finalizada esta etapa de separação, os resíduos aquosos são encaminhados ao evaporador de contato indireto onde a evaporação é executada à pressão atmosférica, com controle rigoroso das temperaturas de modo a permitir somente a evaporação da água contida na emulsão. A água evaporada é então liberada para a atmosfera e o óleo residual livre de água é então separado para posterior descarte [64].

Antes de promover o tratamento por evaporação, algumas exigências devem ser atendidas. Os resíduos aquosos a serem tratados não poderão conter solventes,

metais pesados como chumbo, arsênio e mercúrio e outros contaminantes previstos na legislação ambiental. Para atender a essas exigências algumas análises devem ser previamente efetuadas nos resíduos [64].

O tratamento através da evaporação torna-se particularmente interessante para resíduos de fluidos de corte sintéticos e semi-sintéticos, pois quando estes são tratados através do método da quebra química, formam-se precipitados na água resultantes da reação entre os componentes dos fluidos e os produtos químicos utilizados para promover a quebra da emulsão. Estes precipitados elevam os custos com o tratamento da água que deve ser efetuado antes do seu descarte final.

► **Incineração**

Os métodos mais baratos e tradicionais de disposição direta de resíduos em aterros, disposição em lagoas e injeção em poços profundos estão sendo substituídos, em grande parte por minimização de resíduos na fonte de geração, reuso, tratamento físico/químico, solidificação/estabilização química e incineração [65].

Os sistemas de incineração são capazes de alto grau de destruição para uma ampla faixa de resíduos. Contudo, a possibilidade de liberação de gases como dioxinas, furanos, PCBs e outros produtos tóxicos da combustão, aliados à ineficiência dos órgãos governamentais de fiscalização, têm provocado dúvidas sobre a segurança à saúde pública e ao meio ambiente [65].

Resíduos de fluidos de corte em sua maioria possuem grande quantidade de matéria orgânica e são passíveis de serem incinerados. Pode-se utilizar a incineração convencional ou em fornos de produção de cimento. Quando se utiliza a adição química para tratamento do resíduo de fluido de corte podem ser gerados sais e metais na lama residual inviabilizando sua incineração [52, 56].

► **Evapo-incineração**

Esta técnica de tratamento é adaptada principalmente aos resíduos aquosos carregados em matéria orgânicas não halogenadas como por exemplo as soluções verdadeiras (fluidos sintéticos), ou seja, resíduos com baixo poder de combustão e que são "refratários" a outras formas de oxidação. Esta técnica utiliza o calor latente de vaporização da água para a evaporação da fase aquosa do resíduo (Figura 10)[78].

Este processo realiza-se em três etapas [78]:

a) Separação por evaporação da fase aquosa volátil e da fase orgânica não volátil. O calor da fumaça é recuperado para produzir vapor a pressão de 8 bar que permite a evaporação da fase aquosa;

b) Incineração dos vapores aquosos a 850°C (eventualmente combustão catalítica) com aporte de combustível (gás propano ou natural) afim de assegurar a completa destruição de compostos orgânicos voláteis, com rejeito após resfriamento;

c) Obtenção no final da evaporação de um concentrado oleoso, utilizável como combustível para incineração clássica.

Quando os resíduos de fluidos de corte são constituídos por misturas de diferentes fluidos aquosos como por exemplo emulsões e soluções verdadeiras, deve-se primeiramente promover a quebra da emulsão e posteriormente tratar o efluente aquoso resultante através da técnica da evapo-incineração [78].

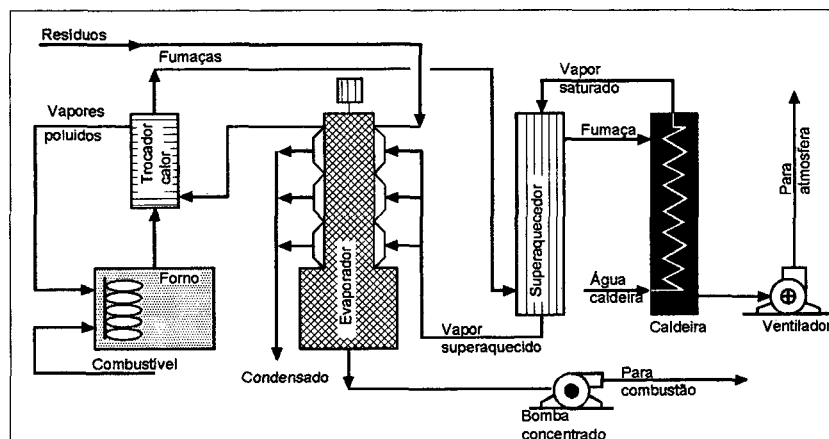


Figura 10 - Desenho esquemático de um sistema de evapo-incineração [78]

Apesar das diversas técnicas existentes para o tratamento de resíduos de fluidos de corte, sua utilização ainda é caracterizada por causar sérios problemas no ambiente de trabalho e na disposição final, pois muitos aspectos ambientais e de segurança do trabalho ainda são ignorados por grande parte dos usuários.

A importância econômica e ecológica dos fluidos de corte torna-se clara quando é analisada a quantidade destes produtos que é consumida anualmente.

Segundo Heisel [55], o consumo de fluidos de corte utilizados na Alemanha em 1992 foi de 79.400 toneladas. Deste total, 48.500 toneladas foram de óleo integral e 30.900 toneladas de concentrado para formação de emulsão. Se for estimada uma

concentração de 5% para a emulsão, este valor sobe para 618.000 toneladas, cuja maior parte deve ser processada e descartada após o uso.

De acordo com Klocke [26], o consumo de fluido de corte na Alemanha em 1994 foi de aproximadamente 75.491 toneladas. Deste total, 28.415 toneladas foi de concentrado para formação de emulsão que misturados à água com concentração variando de 3 a 8%, resulta em uma quantidade de fluido emulsionável na ordem de 355.000 a 947.000 toneladas que devem ser tratados e/ou descartados adequadamente (Figura 11).

Segundo Glenn [42], o consumo mundial de fluidos de corte em 1998 foi de aproximadamente 1.226.340 toneladas. Estes valores fornecem uma idéia da dimensão da problemática que envolve a utilização e descarte de fluidos de corte. Fica claro que avaliações de risco ambiental devem ser feitas com o intuito de reforçar a necessidade de desenvolvimento de tecnologias alternativas que visam tornar os processos de manufatura, em especial a usinagem, mais amigáveis ao meio ambiente.

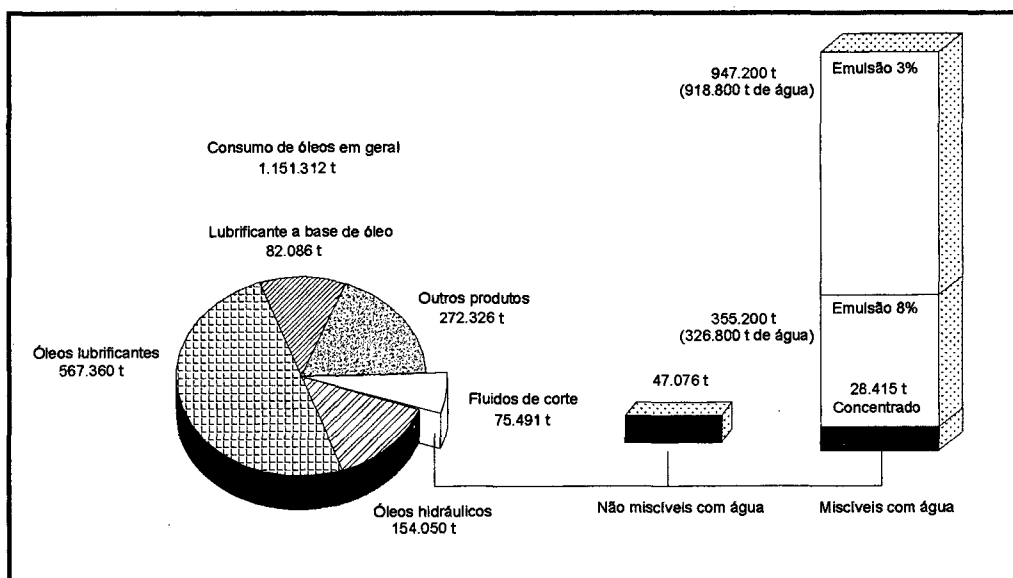


Figura 11 - Distribuição da quantidade de fluidos de corte utilizados na Alemanha em 1994 (adaptada de Klocke [26])

2.5 Avaliação Toxicológica

A avaliação toxicológica de uma substância ou um composto químico é fundamental para a classificação do seu potencial tóxico, assim como para a obtenção de informações a respeito da forma correta de seu emprego, e determinação das medidas preventivas e curativas quando do uso inadequado. Esta avaliação compreende a análise dos dados toxicológicos que são obtidos através da experimentação em animais de laboratório, em ensaios com microrganismos ou através do registro de casos de intoxicações ocorridas em seres humanos [66].

O testes de toxicidade ou bioensaios laboratoriais são instrumentos largamente utilizados em avaliações toxicológicas sobretudo em animais terrestres e aquáticos. Os bioensaios com organismos aquáticos compreendem avaliações da toxicidade aguda e crônica com espécies de água doce e marinha. São empregados com o propósito de se avaliar a toxicidade de efluentes ou outros materiais visando o estabelecimento de taxas toleráveis de descarga, determinação da sensibilidade relativa de várias espécies de organismos, além de identificar efeitos das variáveis físicas e químicas, como temperatura e pH, sobre a toxicidade. Atualmente diversas instituições têm utilizado estes testes na avaliação do impacto de agentes químicos sobre organismos aquáticos, bem como sobre a qualidade de um determinado corpo d'água [67, 68].

Os sistemas hídricos desempenham um importante papel com inúmeras funções no meio ambiente. Grandes bacias hídricas estão conectadas e influenciam-se mutuamente, comportando-se como veículos de transporte de variadas substâncias e compostos, interagindo com as mesmas e modificando suas estruturas e modo de ação [67].

As atividades humanas, em particular as industriais, freqüentemente lançam resíduos de seus processos em ambientes aquáticos (rios, lagos e corpos d'água), provocando impactos ambientais que devem ser investigados e avaliados.

3 Testes de Toxicidade Aguda Utilizando como Bioindicadores *Poecilia reticulata e Daphnia magna*

3.1 Generalidades

Existe uma variedade de testes de toxicidade² que na toxicologia são utilizados como controle da poluição. Estes testes são também chamados de bioensaios e já são bem estabelecidos, sendo que alguns encontram-se padronizados em nível nacional e internacional por associações ou organizações de normalização, como: Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), Association Française de Normalisation (AFNOR), American Society for Testing and Materials (ASTM), American Water Works Association (AWWA), Deutsches Institut für Normung (DIN) e International Organization for Standardization (ISO) [71].

Esses testes são utilizados, de maneira geral, para distinguir os efeitos agudos e crônicos, através da exposição de organismos a agentes tóxicos presentes na água. São valiosos instrumentos de análise ambiental pois possibilitam extrapolar os resultados para situações reais. Testes de toxicidade aguda possuem a característica fundamental de evidenciar uma situação, porém não identifica a causa. Os resultados dos testes de toxicidade em organismos aquáticos funcionam, portanto, como instrumentos capazes de alertar para um sério problema ambiental que é a introdução de substâncias tóxicas em corpos d'água (Golstein et al., 1981 & Chomenko, 1988 apud. [68], [69]). Os testes de toxicidade aguda possibilitam a determinação da Concentração Letal Média (CL₅₀) para os peixes e a Concentração Efetiva Média (CE₅₀) para os microcrustáceos. Estes parâmetros são importantes na avaliação dos efeitos dos agentes químicos sobre a biota aquática.

A CL₅₀ é uma indicação da concentração que causa efeito letal em 50% dos organismos após um determinado período de exposição. A CE₅₀ indica qual concentração causa imobilidade a 50% dos organismos após um certo período de exposição.

² Métodos utilizados para detectar e avaliar a capacidade inerente do agente tóxico, de produzir efeitos deletérios em organismos vivos [69].

Existem testes que possibilitam evidenciar a causa dos efeitos deletéricos ou mecanismos de ação de uma substância. Estas metodologias aparecem como biomarcadores de contaminação ambiental, podendo ser exemplificadas pela lipoperoxidação, metilação biológica de DNA e inibição da síntese de macro-moléculas [79, 80, 81]

Na realização de testes de toxicidade alguns cuidados devem ser tomados a fim de se garantir a confiabilidade dos mesmos. A qualidade da água utilizada nos testes assim como a manutenção dos organismos devem ser adequadas, pois qualquer condição fora dos padrões de algum destes dois elementos pode comprometer o resultado final dos testes, mascarando os efeitos do agente tóxico.

Com relação à água, os principais parâmetros que devem ser controlados em bioensaios são: o oxigênio dissolvido, o pH, a dureza, a temperatura e a condutividade.

Depois do nitrogênio, o *oxigênio* é o gás mais abundante na água e também o mais importante. Níveis muito baixos de oxigênio dissolvido nos tanques de cultivo podem provocar tensão ou até mesmo morte dos organismos (Arana, 1997 apud. [68]).

O *pH* pode ser apontado como um dos principais responsáveis por muitos fenômenos que ocorrem no ambiente aquático. Por exemplo, valores de pH inferiores a 6,5 diminuem os processos reprodutivos. Valores de $\text{pH} \leq 4$ e $\text{pH} \geq 11$ são condições letais. A *dureza* é determinada pelo conteúdo de sais de cálcio e magnésio, estreitamente ligados com íons carbonato (CO_3^{-2}) e bicarbonato (HCO_3^-), e com íons sulfato, cloretos e outros ânions de acidez mineral. Sua influência se dá sobretudo sobre o crescimento e mineralização do exoesqueleto dos organismos. A *temperatura* é facilmente mensurável e causa influência em diversos processos biológicos como velocidade de reações químicas, além de crescimento, taxa de alimentação e metabolismo de organismos aquáticos (Arana, 1997 apud. [68]). A *condutividade* de uma solução aquosa a uma dada temperatura é a medida da capacidade de transmitir corrente elétrica. Causa influência na concentração de íons em equilíbrio químico, no efeito fisiológico dos organismos, taxa de corrosão, etc. (Standard Methods, 1995 apud. [68]).

3.1.1 Objetivo dos Testes de Toxicidade

Este trabalho tem como objetivo verificar o efeito tóxico agudo de três fluidos de corte utilizados nas indústrias do setor metal-mecânico, através de testes com peixes e microcrustáceos.

3.1.2 Organismos Utilizados em Testes de Toxicidade

Para testes de toxicidade com organismos aquáticos, sempre que possível, é interessante a utilização de pelo menos três espécies distintas que sejam representativas de diferentes níveis tróficos, como por exemplo algas, microcrustáceos e peixes [71].

Peixes e microcrustáceos são largamente empregados em bioensaios devido às suas altas taxas de reprodutividade, fácil manutenção das culturas, elevada importância na cadeia alimentar, além de apresentarem sintomas de intoxicação e sofrimento claramente observáveis (Lima, 1995 apud. [68], [73]). Neste trabalho, para realização dos bioensaios, optou-se pela utilização de peixes do gênero *Poecilia*, espécie *reticulata* e de microcrustáceo do gênero *Daphnia*, espécie *magna*, devido ao fato de apresentarem alta sensibilidade, além da facilidade de obtenção dos exemplares e experiência do Laboratório de Toxicologia Ambiental da UFSC na manutenção dessas culturas.

O peixe do gênero *Poecilia*, espécie *reticulata* (Figura 12), é conhecido comumente por gupi fantasia, peixe de milhões, barrigudinho, sarapintado e lebiste, além de outros. São peixes pacíficos, amigáveis, resistentes e que se proliferam rapidamente. São importantes no controle de mosquitos e também bastante úteis como alimento para outras espécies de peixes. Esta espécie é originária da América Central, mas pode ser encontrada, no Brasil, Guianas, América do Norte, Caribe, Venezuela e outros países das Américas, apresentando grande variedades de cores quando encontrados no seu ambiente natural (Dugatkin, 1996 & Club-Fish-Livebearers, [19--] apud [68], [74], [75]).

Quanto à sua classificação, pertence à Superclasse: *Peixes*; Classe: *Osteichthyes*; Ordem: *Microcyprini*; Família: *Poeciliidae*; Gênero: *Poecilia* (Bloch y Schneider, 1801); Espécie: *reticulata* (Peters, 1859) [75]. São peixes de água doce que

Poecilia reticulata e *Daphnia magna*

toleram diferentes condições de água e, segundo Aquaria Central [74], a água de cultivo deve apresentar o pH variando entre 7,0 e 8,0 e a temperatura pode variar entre 18,8 e 27,7°C. Podem ser alimentados com flocos para peixe e comidas vivas pequenas [74].



Figura 12 - *Poecilia reticulata*. Foto: Nilton C. Pereira

O microcrustáceo do gênero *Daphnia*, espécie *magna*, é popularmente conhecida como “pulga d’água” [77]. É facilmente encontrado em lagos e represas de águas continentais. Não apresentam dificuldade para o seu cultivo em laboratório e possui altos índices de reprodutividade com formação de populações homogêneas, com elevada sensibilidade, tornando-as indicadas para bioensaios (Zagatto, 1988 & Araújo et al., [19–?] apud. [68]).

As *Daphnias* medem entre 0,2 e 3 mm de comprimento, e possuem uma carapaça transparente bivalve, exceto a cabeça e antenas (Figura 13). Sua dieta alimentar compreende basicamente algas, bactérias, protozoários e detritos orgânicos, os quais são capturados por processo de filtração. Um exemplar de *Daphnia magna* Straus, 1820, é capaz de filtrar cerca de 85 mL de água em 24 horas e uma dúzia dessa espécie filtra aproximadamente 1 litro de água por dia (Zagatto, 1988 & Araújo et al., [19–?] apud. [68], [77]). Esses organismos funcionam como “filtros d’água”, o que torna-os particularmente interessantes para investigação de níveis de contaminantes em água.

O processo reprodutivo da *Daphnia magna* é por partenogênese, ou seja de maneira assexuada, onde fêmeas produzem células diplóides que dão origem a outras

fêmeas com o mesmo genótipo; portanto, uma cultura de *Daphnia* é composta inteiramente por fêmeas [68].

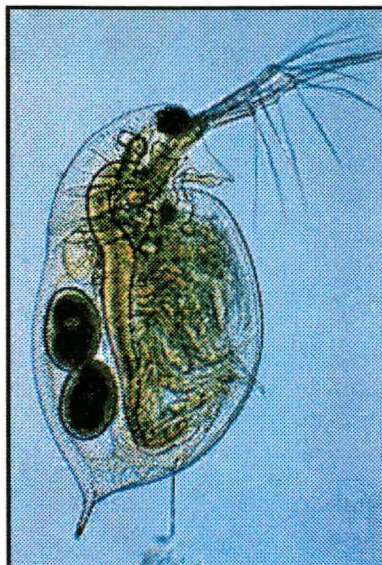


Figura 13 - *Daphnia magna*. Fonte: Britannica [77]

Quando as condições em uma cultura de *Daphnia magna* estão desfavoráveis como superpopulação alimento escasso, mudanças na temperatura, etc., surgem machos e fêmeas na cultura com óvulos constituídos de células haplóides, dando origem a novo ciclo de reprodução. A reprodução a partir de então passa a ser sexuada, onde os óvulos são fecundados e recobertos por uma carapaça quitinosa escura, denominada “efípio”. Essas novas formas são altamente resistentes à situações de cultura adversas, e quando o ambiente torna-se novamente favorável, os efípios eclodem dando origem a novas fêmeas, reiniciando um novo ciclo partenogênico. Culturas com a presença de efípios não são recomendadas para testes de toxicidade e devem ser descartadas [68].

3.1.3 Testes de Toxicidade Aguda e Crônica

A avaliação da toxicidade aguda é executada através de testes de curta duração, em geral 24 ou 48 horas, com a finalidade de identificar determinado valor de concentração de uma substância que é elevado o suficiente para causar efeito letal sobre os organismos [69]. Os testes de toxicidade aguda são amplamente utilizados

em avaliações toxicológicas pois fornecem informações seguras a respeito do potencial tóxico de determinada substância de forma relativamente simples, rápida e com baixo custo.

Por outro lado, ensaios de toxicidade subletal ou crônica, são utilizados para estudar o efeito tóxico de determinada substância principalmente sobre a sobrevivência, reprodução e crescimento do organismo. São informações a respeito da toxicidade cumulativa de um agente tóxico. Estes testes são realizados em um período mais longo de tempo (várias semanas a vários meses) [66, 68].

3.2 Materiais e Métodos

A avaliação da toxicidade aguda – método estático, de três diferentes tipos de fluidos de corte (Tabela 4) foi realizada no Laboratório de Toxicologia Ambiental do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC. Para esta avaliação utilizou-se o teste de toxicidade aguda com peixes (*Poecilia reticulata* Peters, 1859) e microcrustáceos (*Daphnia magna* Straus, 1820). Todos os testes foram executados de acordo com as metodologias prescritas pelas normas elaboradas pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – CETESB (Brasil) (L5.018, 1986 e L.5019-I, 1987) e Norma DIN 38412 Teil 31, com adaptações para condições locais.

Para realização destes testes foram utilizados os seguintes aparelhos:

- Balança eletrônica - Marca: Shimadzu - Libror AEG/120G;
Capacidade: 120 g;
Resolução: 0,1 mg;
- Medidor de pH - Marca: Orion - Modelo: 210A;
- Medidor de condutividade - Marca: Orion - Modelo:115;
- Medidor de oxigênio dissolvido em água - Marca: Orion - Modelo:835;
- Titulador para determinação de dureza total em águas;
- Filtro, destilador e deionizador de água;
- Balões volumétricos - 50, 100, 500 e 1000 mL;
- Béqueres - 25, 50, 100 e 500 mL;
- Bastão de vidro para mistura de solução;

Poecilia reticulata e *Daphnia magna*

- “Relógio” de vidro para pesar substâncias químicas;
- Pipetas volumétricas - 1, 5, 10, 20 e 50 mL;
- Micropipetas - (5 - 50 μ L) e (50 - 200 μ L);
- Aquários retangulares - 2, 30 e 60 L;
- Pipetas Pasteur com ponta arredondada;
- Termômetro.

Tabela 4 - Fluidos de corte utilizados nos testes de toxicidade aguda

Denominação	Fabricante	Diluição*	Características
Emulsão 1	A	2,5%	Fluido de corte pronto para o descarte. Tipo semi-sintético com óleo de base vegetal e mineral
Emulsão 2	B	3%	Fluido de corte armazenado durante longo período (\cong 2 anos). Tipo sintético com óleo de base mineral
Emulsão 3	B	6%	Fluido de corte novo. Tipo sintético com óleo de base vegetal

* Refere-se à porcentagem de concentrado presente na emulsão.

Com relação à composição dos fluidos de corte, os fabricantes não fornecem detalhamento, o que dificulta o desenvolvimento de trabalhos de avaliação ambiental.

3.2.1 Teste de Toxicidade Aguda com Peixes – *Poecilia reticulata*

a) Captura e adaptação dos organismos para teste

Os peixes utilizados nos testes de toxicidade foram coletados no lago do Centro de Convivência da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC. Optou-se pela utilização de peixes da espécie *Poecilia reticulata* para a realização dos testes de toxicidade porque são facilmente encontrados em rios e lagos do país, além de serem organismos usualmente recomendados pela norma da CETESB [69] para realização de bioensaios.

O lago do Centro de Convivência da UFSC não recebe despejos de efluentes industriais ou com cargas tóxicas que possam alterar o metabolismo dos reativos biológicos (peixes) ali presentes. Os peixes foram capturados no lago com o auxílio de uma rede de nylon (malha ¼") comumente utilizada em aquários domésticos. Após a captura os peixes foram colocados em um balde contendo água do lago para em seguida serem transportados até o Laboratório de Toxicologia Ambiental - UFSC para um período de adaptação às condições laboratoriais. Durante este período de pré-adaptação às condições de laboratório os peixes permaneceram no recipiente utilizado para o transporte (balde) durante um período de 24 horas, com aeração forçada e alimento (flocos para peixes).

Após este período de pré-adaptação os organismos foram introduzidos no reservatório (R1) (Figura 14) com capacidade para 60 litros com 1/3 de água do lago e 2/3 de água da CASAN previamente aerada com aeradores de aquário, desclorada e tratada com antifúngos e bactericidas. Durante uma semana a água do reservatório R1 foi gradativamente substituída por água de diluição. Os peixes permaneceram neste ambiente sob aeração constante durante uma semana, sendo em seguida transferidos para os recipientes R2 e R3 (Figura 15 na página 52) contendo 100% água de diluição, montados com aeradores e filtros para aquário. Os peixes permaneceram nestes recipientes durante 2 - 3 dias para um período de aclimação final.

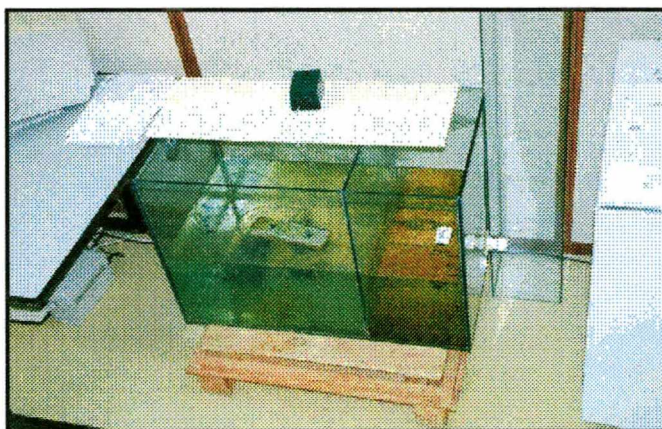


Figura 14 - Reservatório R1 com capacidade para 60 litros. Foto: Nilton C. Pereira

Poecilia reticulata e *Daphnia magna*

► Preparo da água de diluição

A água de diluição é uma água reconstituída, preparada pela dissolução de sais em água destilada ou deionizada. A água de diluição deve ter $\text{pH} = 7,4 \pm 0,2$; dureza total de 40 a 48 mg/L em CaCO_3 e condutividade aproximada de $160 \mu\text{S/cm}$ [69, 70].

Baseado em trabalho anteriormente desenvolvido por Frello [68], as concentrações de sais foram alteradas, seguindo recomendações da norma para *Daphnias* da CETESB (1986) [70], a fim de se obter os valores exigidos para pH, dureza e condutividade. Os valores das concentrações dos compostos químicos utilizados para preparo da água de diluição estão na Tabela 5 [70].

Para o preparo da água de diluição deve-se utilizar água destilada ou deionizada, com condutividade menor que $10 \mu\text{S/cm}$.

Tabela 5 - Composição da água de diluição para testes com *Poecilia reticulata*

• Solução 1	
Sulfato de cálcio (CaSO_4).....	1,5g
Água bideionizada ou destilada.....	1000 mL
• Solução 2	
Cloreto de potássio (KCl).....	0,2g
Bicarbonato de sódio (NaHCO_3).....	4,8g
Sulfato de magnésio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).....	6,1g
Água bideionizada ou destilada.....	1000 mL

A água de diluição deve ser preparada adicionando-se 20 mL da *solução 1* e 10 mL da *solução 2* em 970 mL de água destilada ou deionizada [70].

Após o preparo, deve-se anotar o número do lote da água na ficha de controle e promover aeração forçada durante pelo menos 24 horas antes do início do teste para solubilização e manutenção da saturação de oxigênio dissolvido e pH. Antes de utilizar a água para testes deve-se registrar os teores de oxigênio dissolvido, pH, condutividade e dureza total. Se o valor do pH não estiver dentro da faixa de $7,4 \pm 0,2$ estabelecido pela norma, poderá ser ajustado com soluções de ácido clorídrico, HCl 1N ou hidróxido de sódio NaOH 1N. Após o pH ser ajustado a água não deverá mais ser

aerada. Se a dureza estiver fora da faixa de 40 a 48 mg/L em CaCO₃, o lote de água deve ser desprezado e um novo lote deve ser preparado [70].

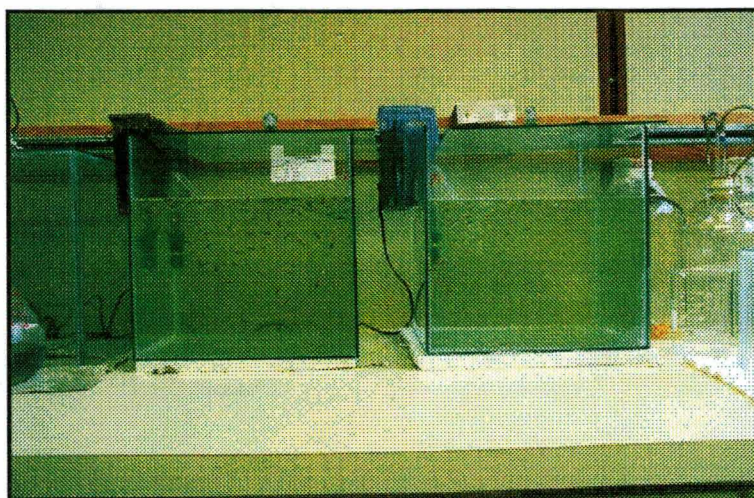


Figura 15 - Recipientes R2 e R3 com capacidade de 30 litros cada. Foto: Nilton C. Pereira

Os organismos nestes recipientes (R2 e R3) mostraram-se totalmente adaptados, com sinais de vitalidade (mobilidade e movimentação) adequados, o que os credenciou para os bioensaios. Antes de iniciar os testes, conforme recomendação da norma CETESB (L5.019-I) [69], amostras de peixes foram retiradas dos lotes para que pudessem ser pesados e medidos a fim de verificar se a massa total média dos organismos não ultrapassava 1,0 g/L de solução teste. Após o final dos testes a mesma verificação foi efetuada, e observando o estabelecido pela referida norma.

b) Desenvolvimento do método

Os testes de toxicidade aguda – sistema estático, foram divididos em duas etapas distintas. A primeira etapa denominada de teste preliminar, consistiu em estabelecer o intervalo de concentrações que deveria ser utilizado no teste definitivo; na segunda etapa denominada teste definitivo, determinou-se a Concentração Letal - CL₅₀ para os organismos testes durante um período de exposição de 48 horas [69].

Conforme determinação da norma CETESB (L5.019-I) [69] a alimentação dos organismos-testes foi interrompida 24 horas antes do início dos ensaios, tomando-se o cuidado de descartar os peixes doentes ou com comportamento irregular.

Em todos os testes realizados com os peixes, o cálculo do valor da CL_{50} foi efetuado através da utilização do programa computacional "Trimmed Spearman-Kärber Method for Estimating Median Lethal Concentrations in Toxicity Bioassays", a partir do número de organismos mortos após 24 horas para os testes de sensibilidade e 48 horas para os testes definitivos [76].

c) Teste de sensibilidade dos organismos testes

De acordo com recomendação da norma da CETESB (L5.019-I) [69] foram efetuados testes para se determinar a sensibilidade dos lotes de peixes através da determinação da CL_{50} - 24 horas com o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) como substância de referência. Os testes foram executados em uma bancada utilizando-se aquários com capacidade para 2000 mL (Figura 16).

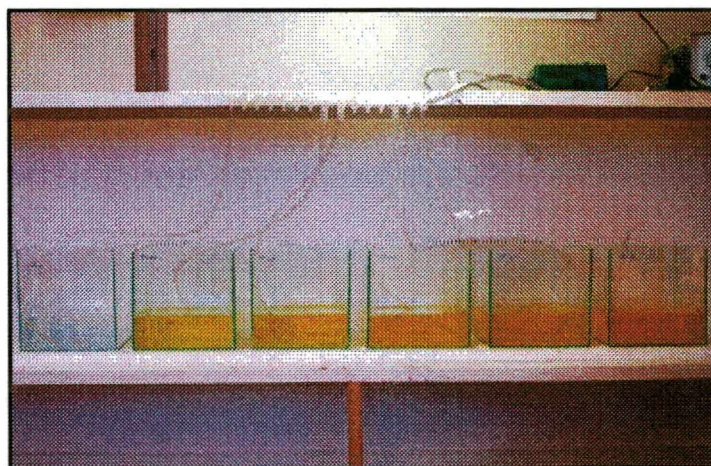


Figura 16 - Bancada utilizada para teste de sensibilidade dos organismos com dicromato de potássio. Foto: Nilton C. Pereira

Durante o período em que se realizaram os teste de toxicidade com os fluidos de corte, foram executados 4 testes de sensibilidade com 5 concentrações (56; 110; 320; 480 e 800 mg/L) diferentes da substância de referência dicromato de potássio

($K_2Cr_2O_7$), além do controle com 100% de água de diluição por ensaio. Conforme recomendação da norma CETESB (L5.019-I) [69], foram controlados os parâmetros condutividade ($\mu S/cm$), temperatura ($^{\circ}C$), pH e Oxigênio dissolvido (mg/L), cujos resultados encontram-se no Anexo A. Em cada concentração foram utilizados 5 peixes conforme recomendação da referida norma. Observou-se o comportamento e anotou-se o número de organismos mortos ao término dos testes (24 horas).

d) Testes preliminares

Realizaram-se testes preliminares com o objetivo de se estabelecer o intervalo de concentrações a serem utilizadas nos testes definitivos. Todos os testes preliminares foram executados de acordo com o estabelecido pelas normas CETESB (L5.019-I) [69] para testes com peixes - sistema estático.

► Emulsão 1 e Emulsão 2

O testes preliminares com as Emulsões 1 e 2 foram efetuados com as mesmas concentrações. Para cada fluido de corte utilizou-se um ensaio com cinco concentrações diferentes além do controle (somente água de diluição). Cada aquário com capacidade para 2000 mL recebeu 1000 mL de solução teste com concentrações de 1, 5, 10, 15 e 20% em volume, de fluido de corte. Os aquários foram mantidos com aeração constante durante a realização do teste - 48 horas. Em cada aquário colocaram-se cinco peixes, sendo que a massa total dos organismos não ultrapassou a 1 grama por litro de solução-teste.

► Emulsão 3

Para o teste deste fluido de corte, a única diferença em relação aos procedimentos efetuados nos testes com as Emulsões 1 e 2, foi a faixa de concentração. Neste caso, com base no resultado de mortalidade dos testes anteriores (Emulsão 1 e Emulsão 2), optou-se em utilizar as concentrações de 1, 3, 5, 10 e 15%, além do controle.

e) Testes definitivos

A partir dos resultados obtidos com a realização dos testes preliminares com as Emulsões 1, 2 e 3 foi possível definir as faixas de concentrações que seriam utilizadas nos respectivos testes definitivos. Em todos os testes realizados, o controle (100% de água de diluição) não apresentou mortalidade, demonstrando qualidade satisfatória da água de diluição e dos organismos testes. O intervalo destas concentrações foi delimitado de forma aproximada pela menor concentração na qual observou-se mortalidade de 100% dos organismos e pela concentração mais elevada na qual não se observou mortalidade dos organismos.

Nos três diferentes produtos testados foram utilizados cinco peixes para cada concentração diferente e controle. Registrou-se a mortalidade no período de 3, 6, 24 e 48 horas após o início do teste. A Figura 17 mostra a bancada onde foram efetuados os testes definitivos.



Figura 17 - Bancada utilizada para realização dos testes definitivos com *Poecilia reticulata*. Foto: Nilton C. Pereira

3.2.2 Resultados e Discussão

a) Teste de sensibilidade dos reativos biológicos (peixes) ao dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$)

Os testes de sensibilidade - sistema estático, foram realizados de acordo com a metodologia estabelecida no item 3.2.1 item c) Os resultados destes testes estão apresentados na Figura 18.

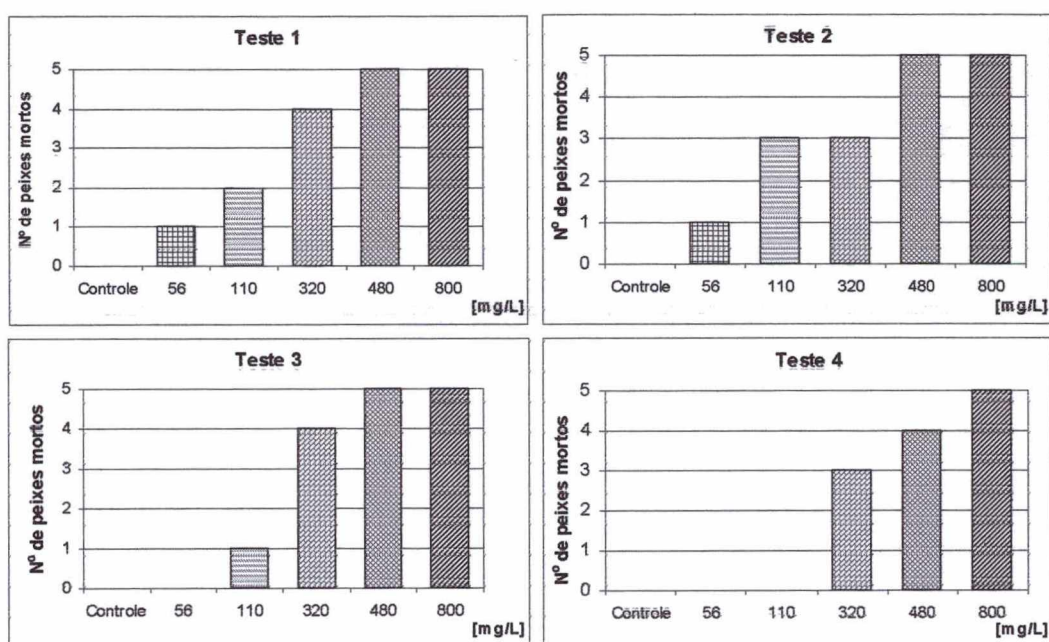


Figura 18 - Resultados dos testes de sensibilidade da espécie *Poecilia reticulata* ao dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) para um período de 24 horas de exposição

Os resultados dos testes de sensibilidade apresentados na Figura 18 mostram que as concentrações de 480 e 800 mg/L apresentam mortalidade elevada (praticamente 100% em todos os testes). O inverso ocorre com a concentração de 56 mg/L onde obteve-se mortalidade baixa (1 organismo) para os testes 1 e 2 e nula nos demais. Segundo a norma CETESB (L5.019-I) [69], o valor obtido para CL_{50} - 24 horas deve estar compreendido num intervalo de $\pm 2\sigma$ (σ = desvio-padrão), em relação aos valores médios anteriormente obtidos. A Tabela 6 apresenta os valores da CL_{50} para os respectivos testes, assim como sua média e desvio padrão. Os resultados

apresentados nesta tabela demonstram que os lotes de peixes apresentam valores para CL₅₀ - 24 horas para os diferentes testes de sensibilidade de acordo com o que estabelece a referida norma, portanto aptos para os testes preliminares e definitivos.

Tabela 6 - Valores de CL₅₀ da substância dicromato de potássio

Nº do Teste	CL50 (mg/L) - 24 horas -
1	140,30
2	129,70
3	182,60
4	276,10
Média	182,20
Desvio-padrão	66,65

b) Testes preliminares com *Poecilia reticulata*

➤ Emulsão 1

Determinaram-se aleatoriamente as concentrações de 1,0; 5,0; 10,0; 15,0 e 20,0% de Emulsão 1 na solução teste para o ensaio preliminar. A partir dos resultados obtidos (Figura 19) ficou estabelecido que a faixa de concentração para os testes definitivos deveria situar-se entre 1%, a qual não apresentou mortalidade dos organismos, e 5%, a qual apresentou alta taxa de mortalidade (4 organismos). Nas concentrações acima de 5% a mortalidade foi total, dispensando testes nestas faixas de concentrações.

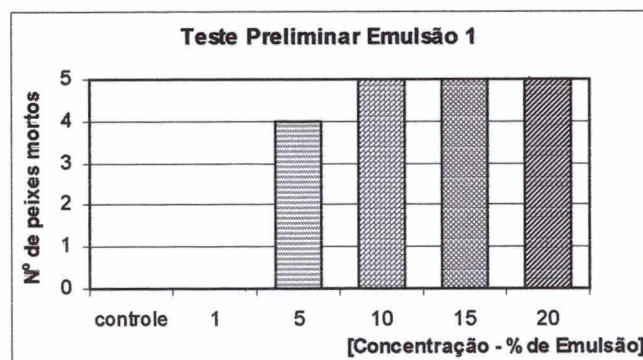


Figura 19 - Teste preliminar com a Emulsão 1 utilizando *Poecilia reticulata* durante um período de exposição de 48 horas

► Emulsão 2

A faixa de concentração escolhida para o teste preliminar com a Emulsão 2 foi determinada baseada no resultado obtido no teste preliminar com a Emulsão 1. Os resultados (Figura 20) foram semelhantes aos obtidos no teste realizado com a Emulsão 1, porém para o valor de concentração de 5,0% obteve-se mortalidade intermediária (3 organismos). Assim sendo, optou-se em realizar os testes definitivos na faixa compreendida entre as concentrações de 1% (mortalidade nula) e 8% (valor intermediário entre 5% e 10%).

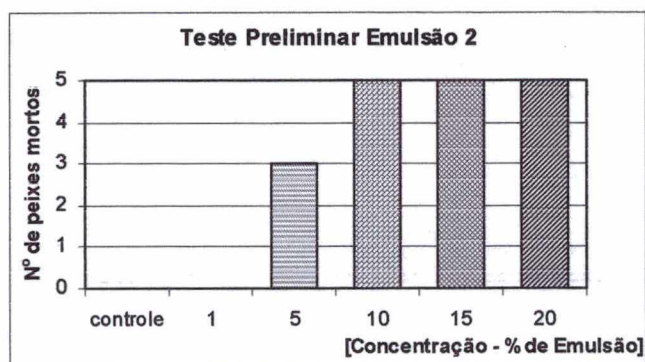


Figura 20 - Teste preliminar com a Emulsão 2 utilizando *Poecilia reticulata* durante um período de exposição de 48 horas

► Emulsão 3

A faixa de concentração inicial para o teste preliminar com a Emulsão 3 foi determinada com base nos testes preliminares realizados com as Emulsões 1 e 2, porém o valor máximo da concentração foi estipulado em 15%. Os resultados obtidos (Figura 21) demonstram mortalidade total para as concentrações de 3, 5, 10 e 15%. Dessa forma, optou-se em realizar os testes definitivos na faixa de concentrações que compreende os valores entre 1 e 3% de concentração de emulsão.

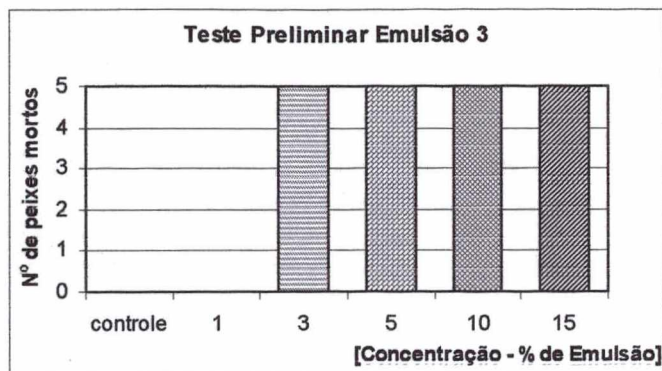


Figura 21 - Teste preliminar com a Emulsão 3 utilizando *Poecilia reticulata* durante um período de exposição de 48 horas

c) Testes definitivos com *Poecilia reticulata*

► Emulsão 1

Foram realizados 5 testes definitivos utilizando as concentrações de 1, 2, 3, 4 e 5% de Emulsão 1, além do controle contendo 100% de água de diluição. Dois testes foram descartados pois os resultados de mortalidade obtidos não foram adequados para o cálculo da CL_{50} . Em cada ensaio utilizaram-se 5 organismos-testes por concentração, onde observou-se e anotou-se o número de organismos mortos e seus comportamentos no período de 3, 6, 24 e 48 horas.

Os resultados dos testes (Figura 22) segundo a variável tempo de exposição mostram que as concentrações abaixo de 1% apresentam mortalidade de no máximo 40% dos organismos, mesmo após 48 horas de exposição, indicando que para estas concentrações não temos efeito agudo, porém apresentam indícios de efeitos crônicos.

Nos dois primeiros ensaios não houve efeito letal da substância nos organismos testes durante períodos iniciais de 3 e 6 horas, mesmo para concentrações mais elevadas (4 e 5%). O mesmo não ocorreu com o teste 3 onde 3 horas após o início, as concentrações de 2, 3 e 4% apresentavam baixa mortalidade (1 e 2 organismos) e com a concentração de 5% obteve-se alta mortalidade (4 organismos). Este comportamento não-uniforme nos diferentes testes definitivos pode ocorrer mesmo trabalhando em laboratório sob condições controladas e com amostras de organismos relativamente homogêneas.

Poecilia reticulata e *Daphnia magna*

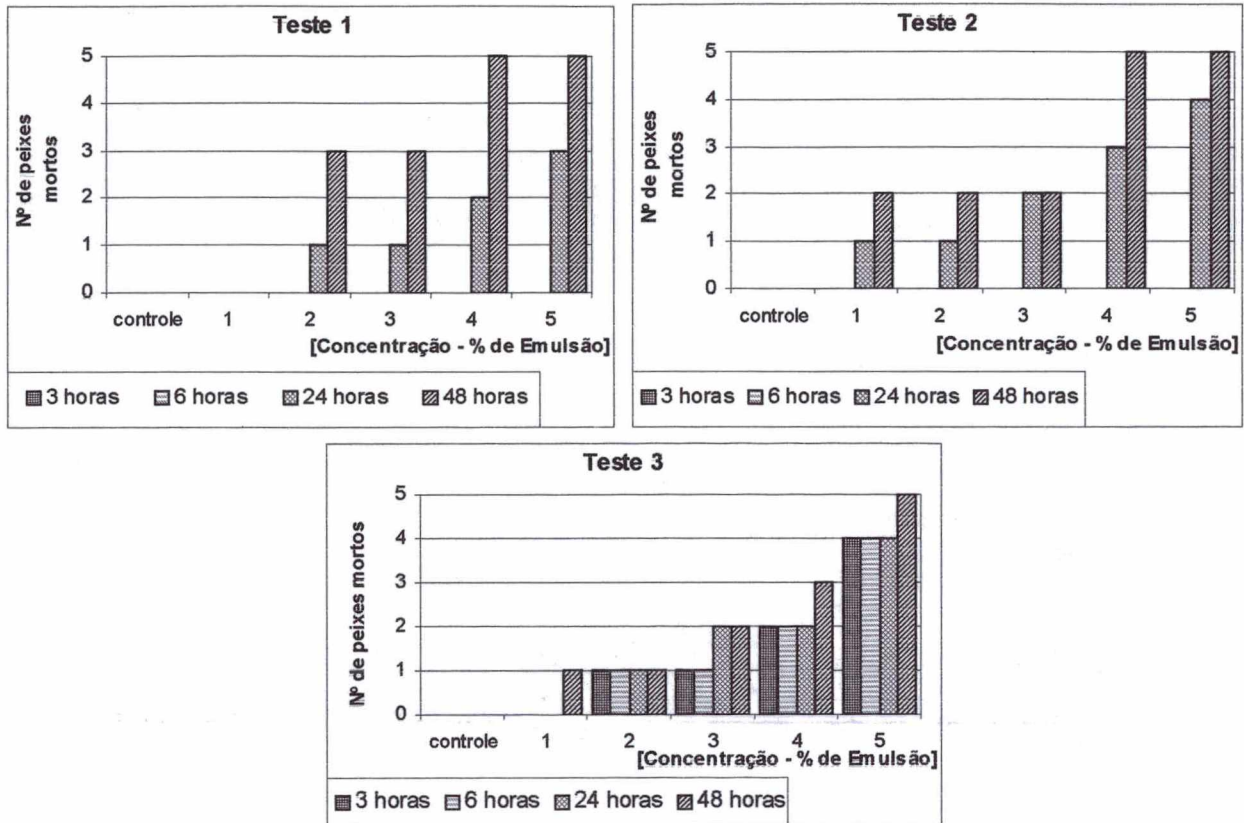


Figura 22 - Testes definitivos com a Emulsão 1 utilizando *Poecilia reticulata*

Os resultados do número de peixes mortos após observação de 48 horas nos testes definitivos com a Emulsão 1 encontram-se na Tabela 3B, Anexo B. Compararam-se os resultados através da análise de variância ANOVA - fator único, onde verificou-se a semelhança dos resultados encontrados nos diferentes testes (Tabela 4B, Anexo B). De acordo com esta análise, as diferenças encontradas nos resultados de mortalidade após 48 horas não foram relevantes ao nível de significância $\alpha = 0,05$.

A partir do resultado do número de peixes mortos em cada teste definitivo foi possível calcular a Concentração Letal Média (CL₅₀) para os diferentes testes (Tabela 7) nos períodos de 3, 6, 24 e 48 horas de exposição. O valor da CL₅₀ (48 horas) média para a Emulsão 1 é igual a 2,83 % e o desvio-padrão é igual a 0,57, de acordo com a metodologia estabelecida no item 3.2.1 - b).

Poecilia reticulata e *Daphnia magna***Tabela 7** - Concentração Letal (CL₅₀) em % de Emulsão 1 calculada para *Poecilia reticulata* por período de observação

Teste N°	CL ₅₀ [% de Emulsão 1]			
	3 horas	6 horas	24 horas	48 horas
1	-	-	4,47	2,02
2	-	-	3,36	3,15
3	4,73	4,11	4,11	3,30
Média	4,73	4,11	3,98	2,83
Desvio-Padrão	0	0	0,46	0,57

► Emulsão 2

Foram realizados 5 testes definitivos (Figura 23) utilizando as concentrações de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 e 8% de Emulsão 2, além do controle contendo 100% de água de diluição.

Os resultados dos testes segundo a variável tempo de exposição mostram que apenas nos testes 1 e 5 houve pequena mortalidade (1 organismo) nos períodos de 3 e 6 horas após o início dos testes. Nos demais testes ocorreu mortalidade somente 24 horas após o início. Pode-se observar ainda que para a concentração de 2% houve mortalidade apenas nos testes 3 e 4 (1 e 2 organismos respectivamente) e para concentração de 3% a mortalidade foi observada apenas nos testes 2, 3 e 4 (2 organismos). Estes resultados indicam que para as concentrações 2 e 3% não se verifica efeito agudo da substância em análise, contudo estudos de efeitos crônicos podem ser realizados na tentativa de evidenciar efeitos a longo prazo com concentrações baixas e repetitivas.

Nos testes 2 e 3 houve um comportamento não-uniforme onde as concentrações intermediárias 4 e 5% respectivamente, apresentaram mortalidade mais elevada do que aquelas obtidas com concentrações superiores nos respectivos testes. Porém este resultado pode ocorrer em bioensaios mesmo trabalhando em laboratório sob condições controladas e utilizando organismos relativamente homogêneos.

Poecilia reticulata e *Daphnia magna*

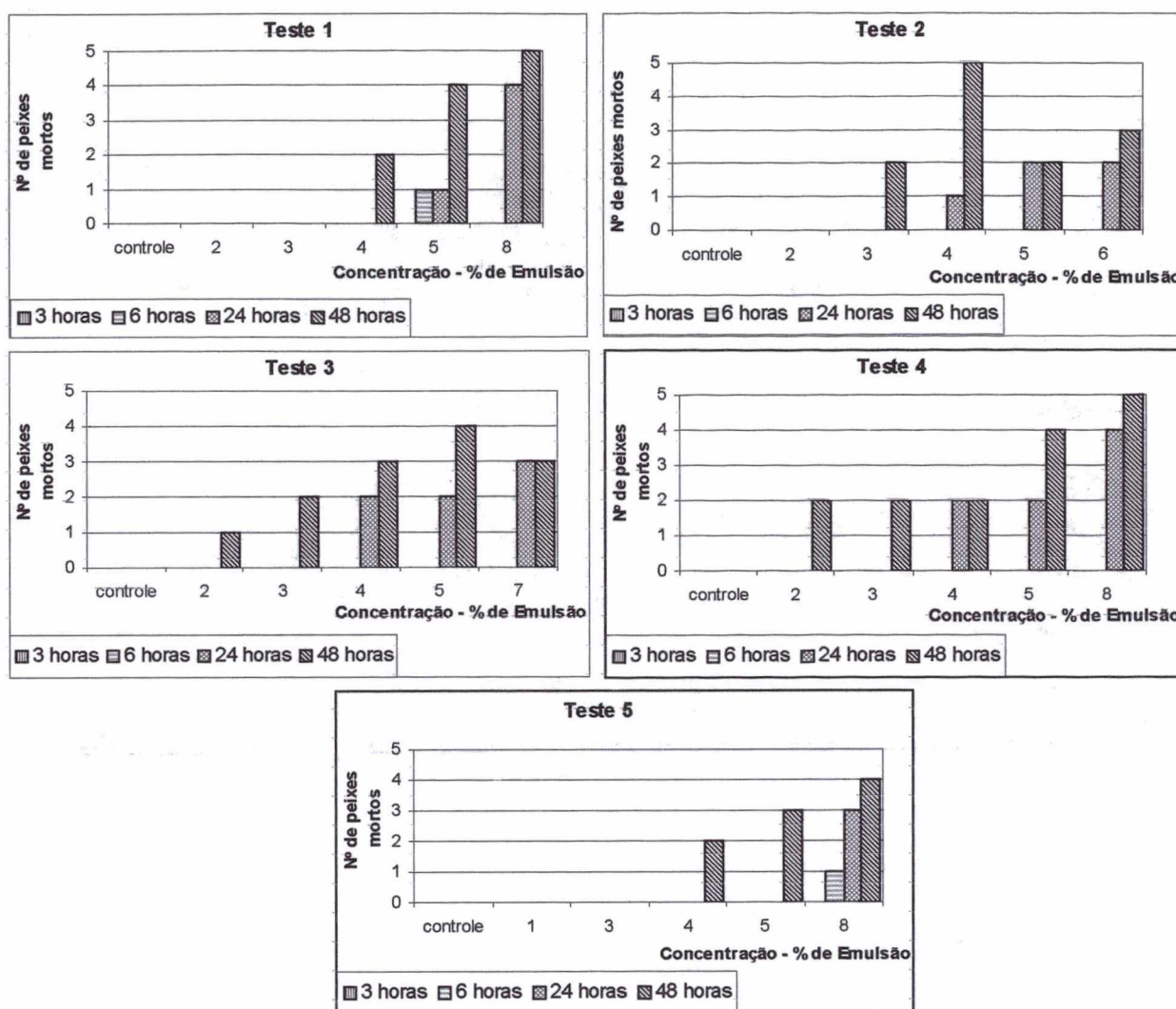


Figura 23 - Testes definitivos com a Emulsão 2 utilizando *Poecilia reticulata*

Os resultados do número de peixes mortos após 48 horas nos testes definitivos com a Emulsão 2 (Tabela 5B, Anexo B) foram comparados através da análise de variância ANOVA - fator único, onde verificou-se a semelhança dos resultados encontrados nos diferentes testes (Tabela 6B, Anexo B). De acordo com esta análise, as diferenças encontradas nos resultados de mortalidade após 48 horas não foram relevantes ao nível de significância $\alpha = 0,05$.

Com o resultado do número de peixes mortos obtidos em cada teste definitivo realizado com a Emulsão 2 foi possível calcular a Concentração Letal Média (CL₅₀) para os diferentes testes (Tabela 8) nos períodos de 3, 6, 24 e 48 horas de exposição.

Poecilia reticulata e Daphnia magna

O valor da CL₅₀ (48 horas) média para a Emulsão 2 é igual a 4,02 % e o desvio padrão é igual a 0,60, de acordo com a metodologia estabelecida no item 3.2.1 - b).

Tabela 8 - Concentração Letal (CL₅₀) em % de Emulsão 2 calculada para *Poecilia reticulata* por período de observação

Teste N°	CL ₅₀ [% de Emulsão 2]			
	3 horas	6 horas	24 horas	48 horas
1	-	-	6,32	4,33
2	-	-	-	3,34
3	-	-	5,92	3,47
4	-	-	5,30	4,23
5	-	-	7,40	4,72
Média	-	-	6,24	4,02
Desvio-Padrão	-	-	0,88	0,60

► Emulsão 3

Foram realizados 5 testes definitivos (Figura 24) utilizando as concentrações de 1,0; 1,3; 1,5; 1,8; 2,0; 2,2; 2,5 e 3,0% de Emulsão 3, além do controle contendo 100% de água de diluição.

Os resultados dos testes segundo a variável tempo de exposição mostram que nas concentrações de 1,0 e 1,3%, após 48 horas de exposição, nos testes 1, 2 e 3 não houve mortalidade e nos testes 4 e 5 esta foi baixa (1 organismo). Estes resultados indicam que para estas concentrações não se tem efeito agudo, porém existe indícios de efeitos crônicos.

Com exceção do teste 2, a mortalidade foi diretamente proporcional à concentração e o efeito letal atingiu 100% dos organismos na concentração de 2,5%. Apenas nos testes 3 e 5 registrou-se mortalidade após um período de exposição de 6 horas.

Poecilia reticulata e *Daphnia magna*

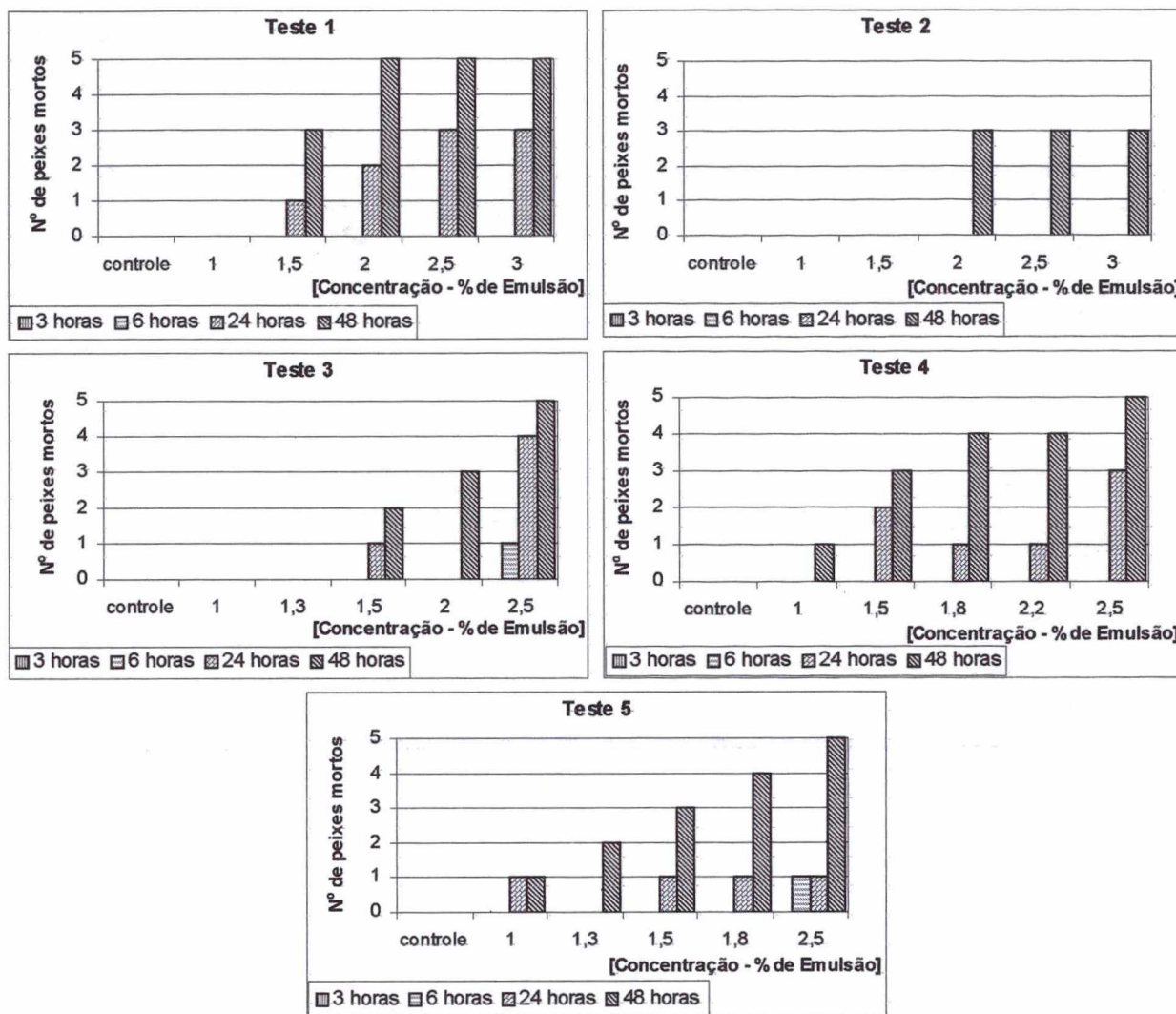


Figura 24 - Testes definitivos com a Emulsão 3 utilizando *Poecilia reticulata*

Assim como nos testes anteriores, comparou-se o número de peixes mortos após 48 horas de exposição à substância testada através da análise de variância ANOVA - fator único, onde verificou-se a semelhança dos resultados de mortalidade (Tabela 7B, Anexo B) observados nos diferentes testes. Os resultados demonstram que as diferenças de mortalidade após 48 horas de exposição não foram relevantes ao nível de significância $\alpha = 0,05$ (Tabela 8B, Anexo B).

A Concentração Letal (CL_{50}) foi calculada a partir do número de peixes mortos em cada teste definitivo (Tabela 9) nos períodos de 3, 6, 24 e 48 horas de exposição. O valor da CL_{50} (48 horas) média para a Emulsão 3 é igual a 1,56% e o desvio-padrão é igual a 0,25, de acordo com a metodologia estabelecida no item 3.2.1 - b).

Tabela 9 - Concentração Letal (CL₅₀) em % de Emulsão 3 calculada para *Poecilia reticulata* por período de observação

Teste N°	CL ₅₀ [% de Emulsão 3]			
	3 horas	6 horas	24 horas	48 horas
1	-	-	2,24	1,41
2	-	-	-	1,91
3	-	-	2,27	1,76
4	-	-	2,41	1,35
5	-	-	-	1,38
Média	-	-	2,30	1,56
Desvio-Padrão	-	-	0,09	0,25

3.2.3 Teste Toxicidade Aguda com Micro-crustáceo - *Daphnia magna*

a) Cultivo dos organismos teste

Para a avaliação da toxicidade aguda das Emulsões 1, 2 e 3, além dos peixes da espécie *Poecilia reticulata*, utilizou-se o organismo-teste *Daphnia magna* Straus, 1820 (Crustacea, Phyllopoda).

Os organismos foram cultivados em recipientes de vidro com capacidade para 2000 mL (Figura 25), onde foram alimentados diariamente com cultura de algas verdes *Scenedesmus subspicatus*, desenvolvida conforme metodologia elaborada por Frello [68]. A água de cultivo (Anexo A) utilizada foi elaborada de acordo com o estabelecido pela norma DIN 38412 Teil 31, apud. Frello [68]. Manteve-se a temperatura em 20 ± 2 °C, luminosidade em torno de 2000 lux e fotoperíodo de 16 horas.

Todos procedimentos de manutenção e separação dos organismos para os testes e formação de novas culturas, foram baseados em metodologia e desenvolvida por Frello [68].

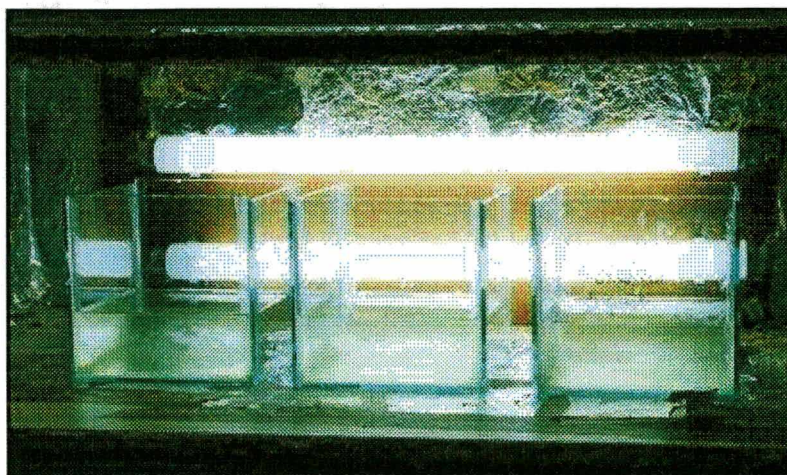


Figura 25 - Recipientes utilizados para o cultivo dos organismos *Daphnia magna*. Foto: Nilton C. Pereira

b) Desenvolvimento do método

Os testes de toxicidade aguda - sistema estático, foram realizados através da exposição dos organismos a diferentes concentrações das Emulsões 1, 2 e 3 por um período de 24 - 48 horas, onde observou-se o efeito agudo através da imobilidade dos organismos. Os resultados foram expressos utilizando a Concentração Efetiva - CE_{50} ; 24 - 48 horas.

Da maneira análoga aos testes realizados com os peixes, foi executado teste de sensibilidade com os organismos, para verificar se os organismos estavam aptos aos testes de toxicidade; testes preliminares para obter a faixa de concentrações que seria utilizada nos testes definitivos; e os testes definitivos para determinação da CE_{50} .

O cálculo do valor da CE_{50} foi efetuado através da utilização do programa computacional "Trimmed Spearman-Kärber Method for Estimating Median Lethal Concentrations in Toxicity Bioassays", a partir do número de organismos imóveis após 24 horas de exposição para os testes de sensibilidade e 48 horas para os testes definitivos [76].

c) Teste de sensibilidade dos organismos

Realizou-se um teste de sensibilidade para avaliar os lotes de *Daphnia magna*, utilizando as concentrações de 0,4; 0,5; 0,85; 1,0; 1,3; 1,45; e 1,75 mg/L da substância de referência dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), além do controle com 100% de água de diluição. A composição da água de cultivo dos organismos e da água de diluição utilizada nos testes encontram-se no Anexo A. As soluções de dicromato de potássio com as diferentes concentrações foram preparadas a partir da solução-mãe em balões volumétricos de 50 mL e distribuídas em dois bequeres de 25 mL cada; identificados como teste e com repetição para facilitar a observação e contagem dos organismos imóveis. Em cada recipiente foram colocados 5 organismos jovens (6 a 24 horas de idade) onde anotou-se o número de organismos imóveis ao final de 24 horas. A solução mãe de dicromato de potássio foi preparada através da dissolução da substância em água de diluição em um balão volumétrico com capacidade para 500 mL.

Conforme recomendação da norma CETESB (L5.018) [70], controlaram-se os parâmetros condutividade ($\mu S/cm$), temperatura ($^{\circ}C$), pH e Oxigênio dissolvido (mg/L), antes do início dos testes. Os resultados encontram-se no Anexo A.

d) Teste preliminar

Os testes preliminares foram realizados através da utilização de dois bequeres de 25 mL para cada concentração de fluido de corte, além do controle com 100% de água de diluição. Para cada fluido de corte, utilizaram-se 5 concentrações diferentes, além do controle.

Para a Emulsão 1 utilizou-se as concentrações de 0,15; 0,5; 0,8; 1,5 e 3,0%. Com a Emulsão 2 foram utilizados as concentrações de 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 e 10,0% e para a Emulsão 3 foi utilizado as concentrações de 0,2; 0,3; 0,5; 1,0 e 2,0%. A Emulsão 2 foi testada primeiramente e o resultado do teste serviu como parâmetro para a determinação das concentrações que seriam utilizadas nos testes preliminares das Emulsões 1 e 3.

Em cada bequer foram colocados 5 organismos jovens (6 a 24 horas de idade) onde anotou-se ao final do período de 48 horas o número de organismos imóveis.

Conforme recomendação da norma CETESB (L5.018) [70], controlaram-se os parâmetros condutividade, temperatura, pH e oxigênio dissolvido, da água de diluição antes do início dos testes. Os resultados encontram-se no Anexo A

e) Testes definitivos

Os intervalos de concentrações utilizados nos testes definitivos com os três tipos diferentes de fluido de corte analisados foram determinados nos respectivos testes preliminares. O intervalo destas concentrações foi delimitado aproximadamente pela menor concentração na qual observou-se mortalidade de 100% dos organismos e pela concentração mais elevada na qual não se observou mortalidade dos organismos.

Em todos os testes definitivos (Figura 26) com os diferentes fluidos de corte utilizou-se a mesma metodologia aplicada nos testes preliminares para *Daphnias*, variando as concentrações utilizadas, e aumentando o período de exposição dos organismos para 48 horas.



Figura 26 - Bancada onde foi realizada os testes definitivos com a *Daphnia magna*.

Foto: Nilton C. Pereira

3.2.4 Resultados e Discussão

a) Teste de sensibilidade dos reativos biológicos (microcrustáceos) ao dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$)

O teste de sensibilidade foi realizado com o objetivo de verificar se os organismos estão dentro dos padrões necessários para a realização dos testes definitivos e preliminares. Os resultados (Figura 27) mostram que para as concentrações de 0,4; 0,5 e 0,85% não houve imobilidade dos organismos e nas concentrações de 1,3; 1,45; e 1,75% a imobilidade foi de 100% dos organismos. O valor obtido para $CE_{50} = 1,07$ mg/L neste teste, foi próximo ao valor médio de CE_{50} ($0,94 \pm 0,12$) obtido por Frello [68].

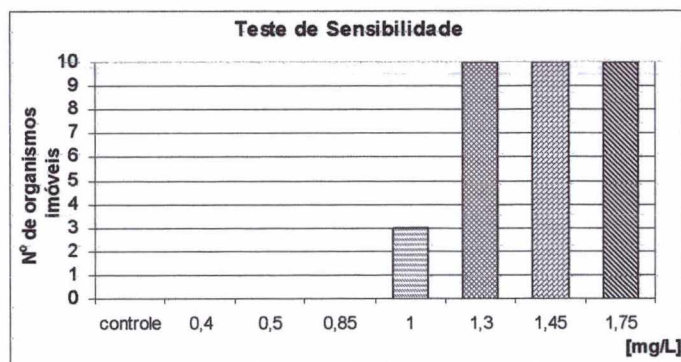


Figura 27 - Resultado do teste de sensibilidade da espécie *Daphnia magna* ao dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) para um período de 24 horas de exposição

b) Testes preliminares com *Daphnia magna*

► Emulsão 1

A faixa de concentração utilizada no teste preliminar (Figura 28) da Emulsão 1 foi baseada nos valores de toxicidade obtido no teste preliminar com a Emulsão 2 - *Daphnia*, que foi realizado primeiramente. Os valores de concentrações utilizados foram de 0,15; 0,5; 0,8; 1,5 e 3,0% de Emulsão 1, além do controle com 100% de água de diluição. A partir do resultado obtido no teste preliminar ficou estabelecido que a

Poecilia reticulata e *Daphnia magna*

faixa de concentração utilizada nos testes definitivos deveria situar-se entre 0,01% e 0,2%. Nas concentrações acima de 0,5% a mortalidade foi total, dispensando a necessidade de investigação de efeito agudo.

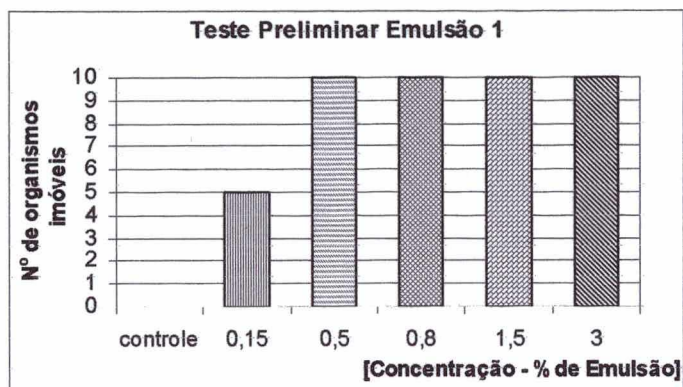


Figura 28 - Teste preliminar com a Emulsão 1 utilizando *Daphnia magna* durante um período de exposição de 48 horas

► **Emulsão 2**

Este fluido de corte foi o primeiro a ser testado com os microcrustáceos - *Daphnias* e o intervalo de concentração utilizado no teste preliminar (Figura 29) deste fluido de corte foi baseado nos valores das concentrações mais baixas dos testes preliminares 1 e 2 (*Poecilia reticulata*) com as quais verificou-se mortalidade de 100% dos organismos. Dessa forma, os valores de concentrações utilizados foi de 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; e 10,0% de Emulsão 2, além do controle com 100% de água de diluição.

A partir do resultado obtido ficou estabelecido que a faixa de concentração utilizada nos testes definitivos deveria situar-se entre 0,3 e 2,0%.

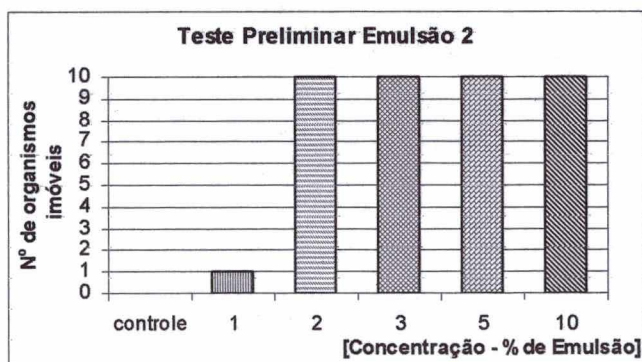


Figura 29 - Teste preliminar com a Emulsão 2 utilizando *Daphnia magna* durante um período de exposição de 48 horas

► **Emulsão 3**

A faixa de concentração utilizada no teste preliminar (Figura 30) deste fluido de corte foi baseada na faixa de concentração utilizada no teste preliminar da Emulsão 2 - *Daphnias*. Utilizaram-se as concentrações de 0,2; 0,3; 0,5; 1,0; e 2,0% de Emulsão 3, além do controle com 100% de água de diluição. A partir do resultado obtido no teste preliminar ficou estabelecido que a faixa de concentração utilizada nos testes definitivos deveria situar-se entre 0,1 e 2,0%.

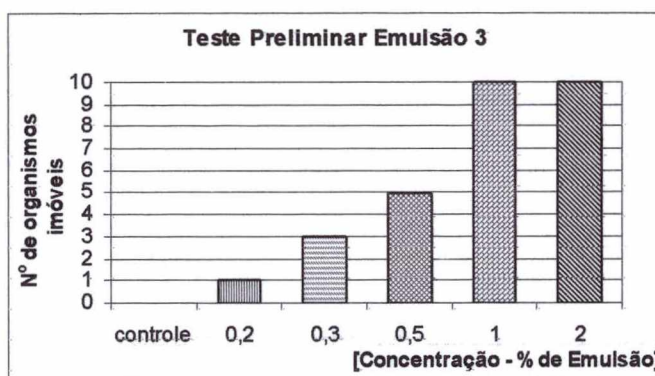


Figura 30 - Teste preliminar com a Emulsão 3 utilizando *Daphnia magna* durante um período de exposição de 48 horas

c) Testes definitivos com *Daphnia magna*

► **Emulsão 1**

Foram realizados 5 testes definitivos (Figura 31) utilizando as concentrações de 0,01; 0,05; 0,08; 0,1 e 0,2% de Emulsão 1, além do controle contendo 100% de água de diluição.

Os resultados dos testes segundo a variável tempo de exposição mostram que a concentração de 0,01% apresentou imobilidade de 1 organismo apenas no teste 1, mostrando indícios que para esta concentração os efeitos de imobilidade da substância testada são praticamente insignificantes. Os testes demonstraram ainda que somente os testes 2 e 4 apresentaram organismos imóveis no período de 24 horas de exposição, indicando que para estas concentrações testadas a Emulsão 2 apresenta fraco efeito de imobilidade nas primeiras 24 horas de exposição.

Poecilia reticulata e *Daphnia magna*

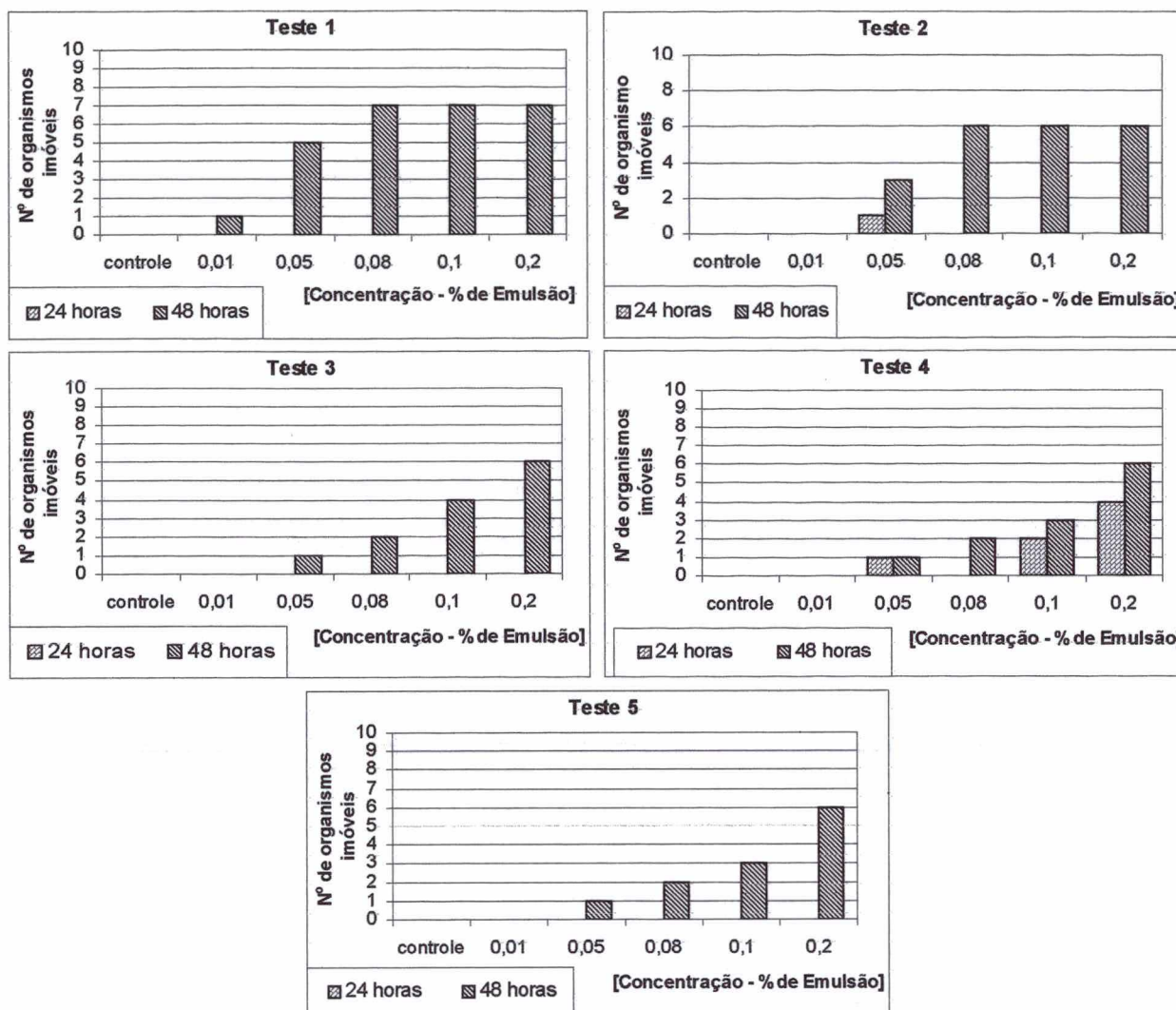


Figura 31 - Testes definitivos com a Emulsão 1 utilizando *Daphnia magna*

Os resultados do número de organismos imóveis após observação de 48 horas nos testes definitivos com a Emulsão 1 (Tabela 9B, Anexo B) foram comparados através da análise de variância ANOVA - fator único, onde verificou-se a semelhança dos resultados encontrados nos diferentes testes (Tabela 10B, Anexo B). De acordo com esta análise, as diferenças encontradas nos resultados de mortalidade após 48 horas não foram relevantes ao nível de significância $\alpha = 0,05$.

A partir do resultado do número de organismos imóveis em cada teste definitivo foi possível calcular a Concentração Efetiva Média (CE₅₀) para os diferentes testes (Tabela 10) nos períodos de 24 e 48 horas de exposição. O valor da CE₅₀ (48 horas)

Poecilia reticulata e Daphnia magna

média para a Emulsão 1 é igual a 0,116% e o desvio-padrão é igual a 0,052, de acordo com a metodologia estabelecida no item 3.2.3 - b).

Tabela 10 - Concentração Efetiva (CE₅₀) em % de Emulsão 1 calculada para *Daphnia magna* por período de observação

Teste N°	CE ₅₀ [% de Emulsão 1]	
	24 horas	48 horas
1	-	0,05
2	-	0,07
3	-	0,14
4	-	0,16
5	-	0,16
Média	-	0,011
Desvio-Padrão	-	0,052

► **Emulsão 2**

Realizaram-se 5 testes definitivos (Figura 32) nas concentrações de 0,3; 0,5; 0,8; 1,0; 1,5; 1,8 e 2,0% de Emulsão 2, além do controle contendo 100% de água de diluição.

Os resultados dos testes segundo a variável tempo de exposição mostram que para o período de 24 horas de exposição, apenas no teste 4, na concentração de 2%, houve morte elevada (9 organismos). Após 48 horas de exposição, a concentração de 2% apresentou imobilidade elevada (acima de 8 organismos) em todos os testes. Em todos os testes definitivos realizados com a Emulsão 2 a mortalidade foi diretamente proporcional à concentração.

Os resultados do número de organismos imóveis após observação de 48 horas nos testes definitivos com a Emulsão 2 (Tabela 11B, Anexo B) foram comparados através da análise de variância ANOVA - fator único, onde verificou-se a semelhança dos resultados encontrados nos diferentes testes (Tabela 12B, Anexo B). De acordo com esta análise, as diferenças encontradas nos resultados de imobilidade após 48 horas não foram relevantes ao nível de significância $\alpha = 0,05$.

Poecilia reticulata e *Daphnia magna*

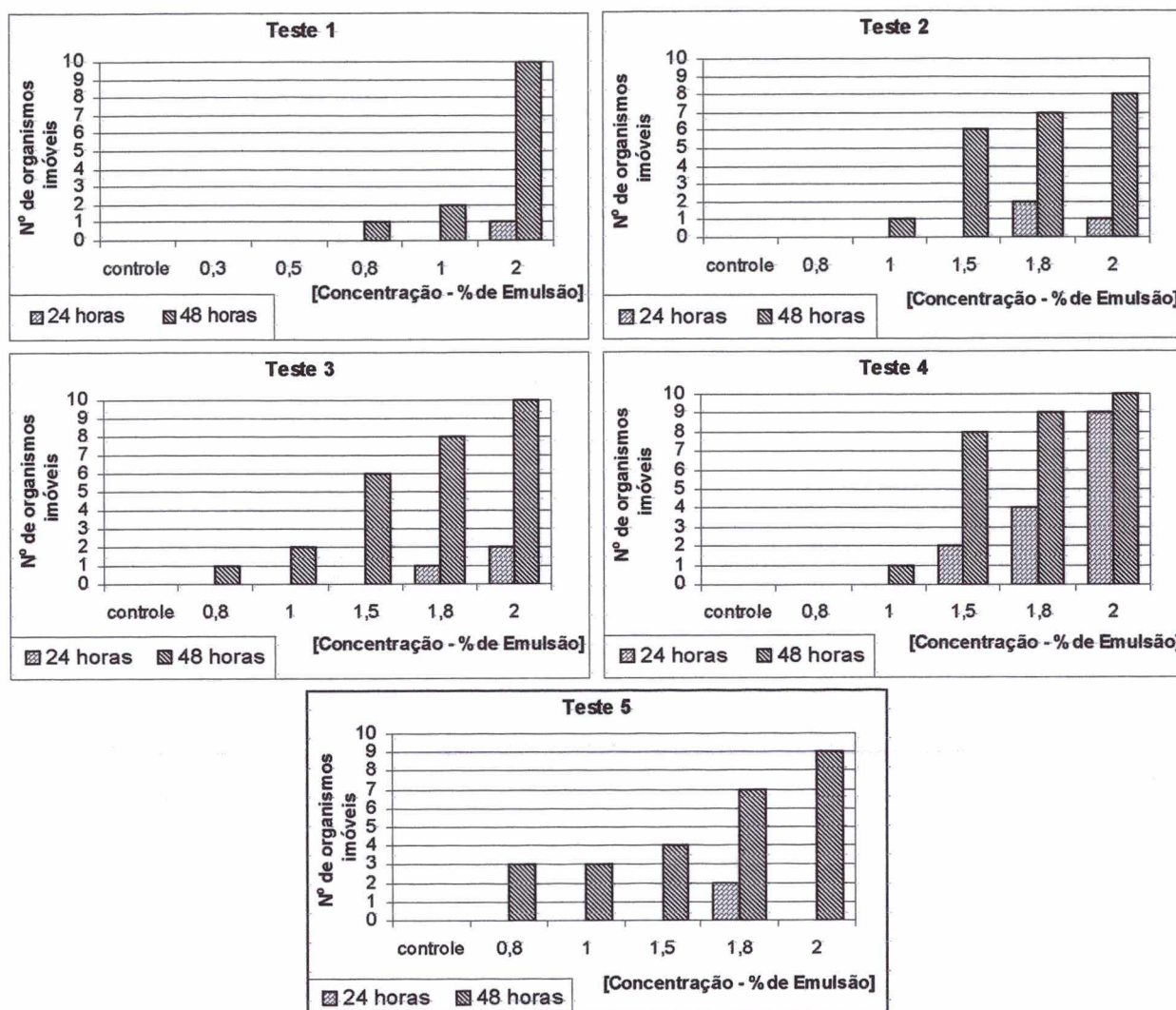


Figura 32 - Testes definitivos com a Emulsão 2 utilizando *Daphnia magna*

A partir do resultado do número de peixes mortos em cada teste definitivo foi possível calcular a Concentração Efetiva Média (CE₅₀) para os diferentes testes (Tabela 11) nos períodos de 24 e 48 horas de exposição. O valor da CE₅₀ (48 horas) média para a Emulsão 2 é igual a 1,36 % e o desvio-padrão é igual a 0,11, de acordo com a metodologia estabelecida no item 3.2.3 - b).

Poecilia reticulata e *Daphnia magna***Tabela 11** - Concentração Efetiva (CE₅₀) em % de Emulsão 2 calculada para *Daphnia magna* por período de observação

Teste N°	CE ₅₀ [% de Emulsão 2]	
	24 horas	48 horas
1	-	1,25
2	-	1,42
3	-	1,33
4	1,75	1,28
5	-	1,53
Média	1,75	1,36
Desvio-Padrão	-	0,11

➤ **Emulsão 3**

Realizaram-se 5 testes definitivos (Figura 33) com as concentrações de 0,1; 0,3; 0,5; 1,0 e 2,0% de Emulsão 3, além do controle com 100% de água de diluição.

Em todos os testes registrou-se mortalidade nas 5 concentrações após 24 e 48 horas, com exceção do teste 3 que na concentração de 0,1% não houve mortalidade após 24 horas. Nas concentrações acima de 0,3%, após 48 horas, houve mortalidade elevada (acima de 6 organismos) e em todos os testes, após 48 horas, a mortalidade foi proporcional à concentração. Com exceção do teste 3, houve mortalidade de 100% dos organismos nas concentrações de 1 e 2%.

Os resultados do número de organismos imóveis após observação de 48 horas nos testes definitivos com a Emulsão 2 (Tabela 13B, Anexo B) foram comparados através da análise de variância ANOVA - fator único, onde verificou-se a semelhança dos resultados encontrados nos diferentes testes (Tabela 14B, Anexo B). De acordo com esta análise, as diferenças encontradas nos resultados de mortalidade após 48 horas não foram relevantes ao nível de significância $\alpha = 0,05$.

Poecilia reticulata e *Daphnia magna*

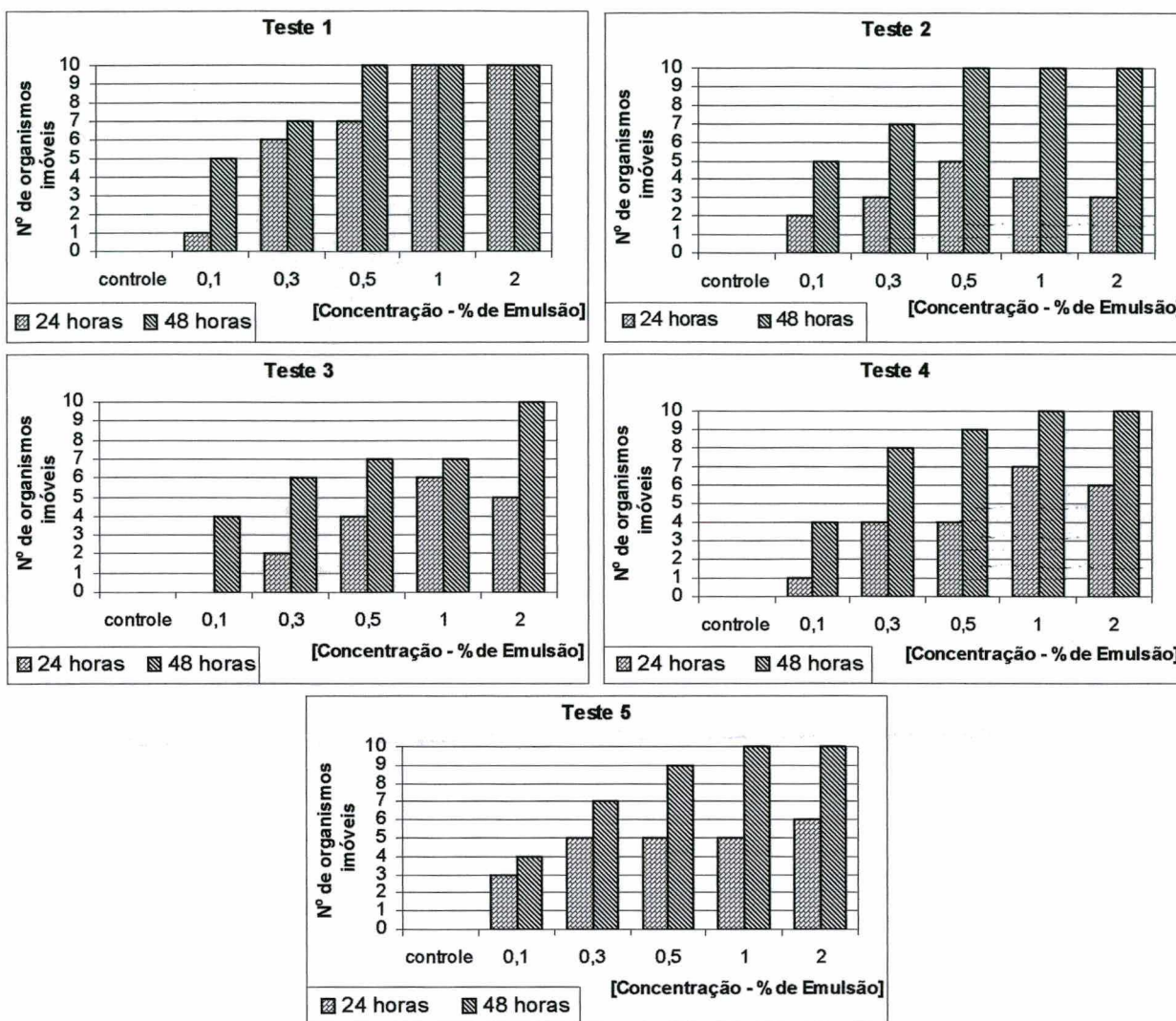


Figura 33 - Testes definitivos com a Emulsão 3 utilizando *Daphnia magna*

A partir do resultado do número de peixes mortos em cada teste definitivo foi possível calcular a Concentração Efetiva Média (CE₅₀) para os diferentes testes (Tabela 12) nos períodos de 24 e 48 horas de exposição. O valor da CE₅₀ (48 horas) média para a Emulsão 3 é igual a 0,16% e o desvio-padrão é igual a 0,06, de acordo com a metodologia estabelecida no item 3.2.3 - b).

Tabela 12 - Concentração Efetiva (CE₅₀) em % de Emulsão 3 calculada para *Daphnia magna* por período de observação

Teste N°	CE ₅₀ [% de Emulsão 3]	
	24 horas	48 horas
1	0,47	0,26
2	-	0,10
3	0,79	0,17
4	0,60	0,13
5	0,53	0,14
Média	0,59	0,16
Desvio-Padrão	0,13	0,06

3.3 considerações finais dos testes

Os testes de toxicidade aguda com peixes e microcrustáceos mostraram que os os três fluidos de corte analisados são altamente tóxicos pois apresentaram baixa Concentração Letal (CL₅₀) para os peixes (Tabela 13) e também baixa Concentração Efetiva (CE₅₀) para os microcrustáceos (Tabela 14). Grande atenção deve ser dada à disposição final de tais produtos pois os resultados demonstram que mesmo em baixas concentrações, pode causar importante desequilíbrio na cadeia trófica de organismos aquáticos.

Tabela 13 - Resultado final da CL₅₀ média dos três tipos de fluidos de corte analisados

Tipo de Emulsão	CL ₅₀ Média [% de Emulsão] -48 horas-
Emulsão 1	2,83
Emulsão 2	4,02
Emulsão 3	1,56

Poecilia reticulata e Daphnia magna

Tabela 14 - Resultado final da CE₅₀ média dos três tipos de fluidos de corte analisados

Tipo de Emulsão	CE ₅₀ Média [% de Emulsão] -48 horas-
Emulsão 1	0,011
Emulsão 2	1,36
Emulsão 3	0,16

4. Considerações Finais e Sugestões para Futuros Trabalhos

Desde a revolução industrial a capacidade do homem de modificar o ambiente natural tem se tornado ampla e profunda. Dessa forma, cada vez mais, um grande número de substâncias químicas é lançada nos ecossistemas aquático, terrestre e na atmosfera. Nas regiões fortemente industrializadas os problemas com descarte inadequado de resíduos são ainda mais graves e concentrados [71].

O ambiente aquático merece especial atenção pois grande parte das substâncias lançadas no ar e no solo poderão eventualmente atingir esse ecossistema seja na sua forma original ou por produtos da biodegradação espalhando-se rapidamente, tendo em vista que os recursos hídricos possuem uma ampla rede de intercomunicação que facilita o transporte dos poluentes para muito além da sua origem.

Com relação aos resíduos de fluidos de corte os resultados dos testes de toxicidade indicam que tais produtos possuem elevado potencial tóxico e mesmo considerando-se que apenas uma pequena parcela destes resíduos atinja o solo, ou a rede de coleta de esgoto, existe o risco desse incidente provocar sérios danos aos diversos constituintes do ambiente natural.

A respeito dos testes de toxicidade é conveniente dizer:

➤ Tanto para os peixes como para os microcrustáceos, a Emulsão 2 (longo período de armazenagem) apresentou potencial tóxico mais baixo que os demais. É difícil estabelecer comparações pois são produtos que possuem diferenças em sua composição, contudo os resultados apresentam indícios de que a degradação natural possa ter amenizado o potencial tóxico da Emulsão 2, pois as diferenças no grau de toxicidade foram significativas;

➤ Os testes não apresentaram linearidade quanto à toxicidade dos fluidos de corte em relação aos peixes e aos microcrustáceos. Com relação aos peixes a Emulsão 3 mostrou-se mais tóxica que as demais, enquanto que com relação aos microcrustáceos, a Emulsão 1 foi a mais tóxica.

Sugestões para futuros trabalhos

- Realizar testes de toxicidade crônica com concentrações abaixo das concentrações letais encontradas neste trabalho para investigar os efeitos de bioacumulação nos organismos;
- Avaliar a influência da degradação natural sobre a toxicidade de um fluido de corte através de testes no momento do descarte e após determinado período de degradação natural;
- Levantamento do consumo de fluidos de corte de uma determinada microregião de interesse afim de investigar o risco ambiental associado;
- Realizar estudos de caracterização e biodegradabilidade de fluidos de corte.

Referências Bibliográficas

- [1] SILVA, C., E., L., da. (Org.), et al. **Ecologia e Sociedade: Uma Introdução às Implicações Sociais da Crise Ambiental**. São Paulo : Loyola, 1978. 286p.
- [2] DREW, D. **Processos Interativos Homem-Meio Ambiente**. Tradução: João Alves dos Santos. 2.ed. Rio de Janeiro : Bertrand Brasil, 1989. 206p.
- [3] BRANCO, S., M. **O Meio Ambiente em Debate**. 25.ed. São Paulo : Moderna, 1996. 88p.
- [4] MOTA, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**. 1.ed. Rio de Janeiro : Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997. 280p.
- [5] MACNEILL, J.; WINSEMIUS, P.; YAKUSHIJI, T. **Para Além da Interdependência: A Relação entre a Economia Mundial e a Ecologia da Terra**. Rio de Janeiro : Jorge Zahar, 1992. 177p.
- [6] MANAHAN, S., E. **Environmental Chemistry**. 6.ed. Flórida : Lewis Publishers, 1994. 793p.
- [7] GRAEDEL, I., E.; ALLEMBY, B., R. **Design for Environment**. New Jersey : Prentice Hall, 1996. p.1-11
- [8] HARRISON, R., M. **Understanding our Environment: an Introduction to Environmental Chemistry and Pollution**. 2.ed. Cambridge : The Royal Society of Chemistry, 1992. 319p.
- [9] THEIS, I., M. Considerações sobre os Limites Energéticos do Crescimento Econômico. **Revista de Ciências Humanas**, Florianópolis, v.14, n.19, p.117-148, mar.1996.

- [10] ERKMAN, S. Industrial Ecology: an Historical View. **Journal of Cleaner Production**, Great Britain, v.5, n.1-2, p.1-10, mar./jun. 1997.
- [11] SAGAR, A., D.; FROSCHE, R., A. A Perspective on Industrial Ecology and Its Application to a Metals-Industry Ecosystem. **Journal of Cleaner Production**, Great Britain, v.5, n.1-2, p.39-45, mar./jun. 1997.
- [12] FURTADO, J., S. (Org.) **Prevenção de Resíduos na Fonte e Economia de Água e Energia: Manual de Avaliação na Fábrica**. São Paulo : USP, 1998, 191p.
- [13] KÖNIG, W.; RUMMENHÖLLER, S. As Indústrias estão tendo que Orientar Ecologicamente seus Processos Produtivos. **Revista Máquinas e Metais**, São Paulo, n.387, p.22-29, abr. 1998.
- [14] LAYRARGUES, P., P. **A Cortina de Fumaça: O Discurso Empresarial Verde e a Ideologia da Racionalidade Econômica**. 1.ed. São Paulo : Annablume, 1998. p.167-173.
- [15] FERRARESI, D. **Fundamentos da Usinagem dos Metais**. 4.ed. São Paulo : Edgard Blücher, 1977. 751p.
- [16] MICHELETTI, G., F. **Mecanizado por Arranque de Viruta**. 1.ed. Barcelona : Blume, 1980. p.3-13, p.124-130.
- [17] KÖNIG, W.; KLOCKE, F. **Fertigungsverfahren, Band 1 : Drehen, Fräsen, Bohren**. 6.Auflage. Berlim : Springer, 1999. 471p.
- [18] ARMAREGO, E., J., A.; BROWN, R., H. **The Machining of Metals**. New Jersey : Prentice Hall, 1967. p.2-9 - 96-119.
- [19] POPKE, H.; EMMER, TH.; STEFFENHAGEN, J. Environmentally Clean Metal Cutting Process – Machining on the Way to Dry Cutting. **Proc Instn Mech Engrs**, Magdeburg, Germany, v.213, Part B, p.329-332, jan. 1999.

- [20] MANUFACTURING RESEARCH INSTITUTE. **NSF/ARPA Machine Tool –Agile**. Disponível na internet. www.me.edu/research/mfg/mtamri/ecm/ecm.doc.html
08 de Fevereiro 1999.
- [21] DROZDA, T., J.; WICK, C. (Ed.) **Tool and Manufacturing Engineers Handbook – Machining**. 4.ed. Dearborn, Michigan : Society of Manufacturing Engineers, 1983. v.1, p.4.1 – 4.53.
- [22] STEMMER, C. E. **Ferramentas de Corte I**. 4.ed. Florianópolis : Ed. da UFSC, 1995, 249p.
- [23] DINIZ, A., E.; MARCONDES, F., C.; COPPINI, N., L. **Tecnologia da Usinagem dos Materiais**. São Paulo : mm editora, 1999, 242p.
- [24] MOTTA, M., F.; MACHADO, A., R. Fluidos de Corte: Tipos, Funções, Seleção, Métodos de Aplicação e Manutenção. **Revista Máquinas e Metais**, São Paulo, n.356, p.44-56, set. 1995.
- [25] EL BARADIE, M., A. Cutting Fluids: Part I. Characterisation. **Journal of Materials Processing Technology**, Dublin, n.56, p.786-797, 1996.
- [26] KLOCKE, F.; EISENBLÄTER, G. Dry Cutting. **Annals of the CIRP**, Aachen, Germany, v.46/2, p.519-520, 1997.
- [27] QUINN, B. A Smarter, Greener way to Keep Cutting Tools Cool. **Pollution Engineering**, Newton, USA, v.30, n.3, p.27-28, mar. 1998.
- [28] SILLIMAN, J., D. (Ed.) **Cutting and Grinding Fluids: Selection and Application**. 2.ed. Dearborn, Michigan : Society of Manufacturing Engineers, 1992. 216p.
- [29] MACHADO, R., A.; SILVA, M., B. **Usinagem dos Metais**. 4.versão. Uberlândia : Laboratório de Ensino e Pesquisa em Usinagem – UFU, 1999. p.180-190.

- [30] TEIXEIRA, C., R.; SCHROETER, R., B.; WEINGAERTNER, W., L. Aspectos Ecológicos nos Processos de Usinagem. **Revista Metal-Mecânica**, São Paulo, n.101, p.68-76, jun/jul. 1999.
- [31] ECKARD, A., D. Formulation of Soluble Oil with Synthetic and Petroleum Sulfonates. **Lubrication Engineering**, Park Ridge, Illinois, v.53, n.6, p.17-22, jun. 1997.
- [32] SARIN, R., et al. Development of N, P and S-Containing Multifunctional Additives for Lubricants. **Lubrication Engineering**, Park Ridge, Illinois, v.53, n.5, p.21-26, mai. 1997.
- [33] LUCKE, E., W. Health and Safety of Metalworking Fluids. **Lubrication Engineering**, Park Ridge, Illinois, v.52, n.8, p.596-604, ago. 1996.
- [34] KLOCKE, F.; GERSCHWILER, K. **Trockenbearbeitung – Grundlagen, Grenzen, Perspektiven**. **VDI Berichte**, n.1240, p.1-40, fev. 1996.
- [35] SUTHERLAND, J., W. **Manufacturing Research of Professor John Sutherland**. Disponível na internet. <http://stingray.me.mtu.edu/marc/research> 19 de Abril 2000.
- [36] ROSSMORE, H., W. Microbiology of Metalworking Fluids: Deterioration, Disease and Disposal. **Lubrication Engineering**, Park Ridge, Illinois, v.51, n.2, p.113-118, fev. 1995.
- [37] EPA. **Profile of the Shipbuilding and Repair Industry**. Disponível na internet. <http://es.epa.gov/oeca/sector/sectornote/pdf/shipblsn.pdf> 05 de Setembro 2000.
- [38] EPA. **Profile of the Fabricated Metal Products Industry**. Disponível na internet. <http://es.epa.gov/oeca/sector/sectornote/pdf/fabmetsn.pdf> 05 de Setembro 2000.

- [39] MARANO, R., S., et al. Polymer Additives as Mist Suppressants in Metal Cutting Fluids. **Lubrication Engineering**, Park Ridge, Illinois, v.53, n.10, p.25-35, oct. 1997.
- [40] GOYAN, R., L., et al. Biodegradable Lubricants. **Lubrication Engineering**, Park Ridge, Illinois, v.54, n.7, p.10-17, jul. 1998.
- [41] BERSENKOWITSCH, H. Medidas de Segurança no Manuseio de Agentes Refrigerantes. **Revista Máquinas e Metais**, São Paulo, n.409, p.24-33, fev. 2000.
- [42] GLENN, T., F.; vanANTWERPEN, F. Opportunities and Market Trends in Metalworking Fluids. **Lubrication Engineering**, Park Ridge, Illinois, v.54, n.8, p.31-34, aug. 1998.
- [43] LAPIDES, M., A. Cutting Fluids Expose Metal Workers to the Risk of Occupational Dermatitis. **Occupational Health & Safety**, USA, v.63, n.4, p.82-86, apr. 1994.
- [44] BLACKBURN, G., A. Assessing the Carcinogenic Potential of Lubricating Base Oils. **Lubrication Engineering**, Park Ridge, Illinois, v.54, n.8, p.17-22, aug. 1998.
- [45] VOTAW, A., L., et al. Saving your Skin: How to Reduce the Risk of Cutting-Oil Rash. **Tooling & Production**, USA, fev. 1992.
- [46] BALL, A. A Survey of Metalworking Fluid Mist in Manufacturing Plants. **Lubrication Engineering**, Park Ridge, Illinois, v.53, n.9, p.18-22, sep. 1997.
- [47] HONG, H., et al. Evaluation of Overbased Sulfonates as Extreme Pressure Additives in Metalworking Fluids – Part II: Lithium and Potassium Overbased Sulfonates. **Lubrication Engineering**, Park Ridge, Illinois, v.51, n.2, p.147-150, fev. 1995.



- [48] STEVEN, R., S., et al. Lubrication Mechanisms for Oil-in-Water Emulsions. **Lubrication Engineering**, Park Ridge, Illinois, v.52, n.2, p.168-175, feb. 1996.
- [49] QUITMEYER, J., A. Amine Carboxylates: Additives in Metalworking Fluids. **Lubrication Engineering**, Park Ridge, Illinois, v.52, n.11, p.835-838, nov. 1996.
- [50] BYRNE, G. Usinagem em Ambiente Limpo: Não se Trata Apenas de uma Questão de Higiene. **Revista Máquinas e Metais**, São Paulo, n.363, p.66-80, abr. 1996.
- [51] MILLER, P., R.; PATEL, H. Using Complex Polymeric Esters as Multifunctional Replacements for Chlorine and Other Additives in Metalworking. **Lubrication Engineering**, Park Ridge, Illinois, v.53, n.2, p.31-33, feb. 1997.
- [52] GANIER, M. Reciclar, Eliminar e Valorizar Fluidos e Resíduos de Corte. **Revista Máquinas e Metais**, n.335, p.26-29, dez. 1993.
- [53] SCHAMISSO, A. Os Cavacos Contaminados Podem até se Tornar Sucata Rentável. **Revista Máquinas e Metais**, n.314, p.28-31, mar. 1992.
- [54] BENNETT, E., O. **Dermatitis in Machinists: Causes and Solutions**. Angleton, USA : Biotech Publishing, 1993. 240p.
- [55] HEISEL, U.; LUTZ, M. Pesquisa de Fluidos de Refrigeração e de Lubrificação. **Revista Máquinas e Metais**, São Paulo, n.338, p.40-55, mai. 1998.
- [56] EYSENBACH, E. (org.), et al. **Pretreatment of Industrial Wastes – Manual of Practice N. FD-3**. Alexandria, USA : Water Environment Federation, 1994. p.110-122.
- [57] GREENPEACE BRASIL. **POPs – Poluentes Orgânicos Persistentes no Brasil**. Brasil, 12 p. Trabalho não publicado.

- [58] FISHER, T., S., et al. Dioxins and Furans Urban Runoff. **Journal of Environmental Engineering**, Reston, USA, v.125, n.2, p.185-191, feb. 1999.
- [59] LANTZ, M., A. Chemical and Mechanical Considerations in Reducing Mist – A Case Study. **Lubrication Engineering**, Park Ridge, Illinois, v.53, n.9, p.14-16, sep. 1997.
- [60] DICK, R., M.; FOLTZ, G., J. Os Fluidos Usados na Transformação de Metais Têm de Ser bem Gerenciados. **Revista Máquinas e Metais**, São Paulo, n.380, p.34-50, set. 1997.
- [61] EL BARADIE, M., A. Cutting Fluids: Part II. Recycling and Clean Machining. **Journal of Materials Processing Technology**, Dublin, n.56, p.798-806, 1996.
- [62] KIM, B., R., et al. Evaluation of Commercial Ultrafiltration Systems for Treating Automotive Oily Wastewater. **Water Environment Research**, [S.l.], v.70, n.7, p.1280-1289, nov./dec. 1998.
- [63] REED, B., E., et al. Treatment of Oily Wastes Using High-Shear Rotary Ultrafiltration. **Journal of Environmental Engineering**, Reston, USA, v.123, n.12, p.1234-1242, dec. 1997.
- [64] FLUCOR SERVICE LTDA. **Catálogo Técnico Demonstrativo**. Mogi das Cruzes, SP. 2000.
- [65] DEMPSEY, C., R.; OPPELT, E., T. **Incineração de Resíduos Perigosos: Uma Revisão Crítica Atualizada**. Tradução: Milton Norio Sogabe. São Paulo : CETESB, 1996. 80p.
- [66] LARINI, L. **Toxicologia**. 3.ed. São Paulo : Editora Manole, 1997. 301p.
- [67] BASSFELD, J., C. **Ecotoxicologia Aquática: considerações gerais**. Disponível na internet. <http://200.17.232.65/ecotox.htm> 10 de Junho 2000.

- [68] FRELLO, C. P. **Avaliação da Toxicidade Aguda do Agrotóxico Carbofuran Utilizando Reativos Biológicos: *Poecilia reticulata* e *Daphnia magna*.** Florianópolis. 1998. 96p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina.
- [69] CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Água – Teste de Toxicidade Aguda com Peixes – Parte 1 – Sistema Estático.** L5.019-1. São Paulo, 1987. 28p.
- [70] CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Água - Teste de Toxicidade Aguda com *Daphnia silimis* Claus, 1876 (Cladocera , Crustacea).** L5.018. São Paulo, 1986. 28p.
- [71] CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Treinamento Prático Especializado: Testes de Toxicidade com Organismos Aquáticos de Águas Continentais.** São Paulo, 1988. 22p.
- [72] ARANA, L., V. **Princípios Químicos da Qualidade da Água em Aqüicultura.** Florianópolis : Editora da UFSC, 1997.166p.
- [73] SANTOJANNI, A.; GORBI, G.; SARTORE, F. Prediction of Mortality in Chronic Toxicity Tests on *Daphnia magna*. **Water Research**, Great Britain, v.29, n.6, p.1453-1459, 1995.
- [74] AQUARIA CENTRAL. **Guppy.** Disponível na internet. <http://www.aquariacentral.com/fishinfo/fresh/guppy.htm> 04 de Setembro 2000.
- [75] DR. PEZ. **Guppies de Seleccion.** Disponível na internet. <http://www.drpez.com/drguppy2.htm> 04 de Setembro 2000.
- [76] CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Análise Estatística de Resultados de Testes de Toxicidade Aguda - Procedimento.** L5.017. São Paulo, 1992. 20p.

- [77] BRITANNICA. **Water Flea.** Disponível na internet. <http://www.britannica.com/bcom/eb/article/5/0,5716,78225+1,00.html> 25 de Setembro 2000.
- [78] SOARES, S., R. **Conception et Évaluation d'un Système à Base de Connaissances pour L'élimination de Déchets.** Lyon. 1994. 193p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de Lyon.
- [79] MATIAS, W., G.; TRAORE, A.; BONINI, M.; CREPPY, E., E. Oxygen Reactive Radicals Production in Cell Culture by Okadaic Acid and their Implication in Protein Synthesis inhibition. **Exp. Toxicology.** 18: 345-350, 1999.
- [80] MATIAS, W., G.; CREPPY, E., E. 5-Methyldeoxycytosine as a Biological Marker of DNA Damage Induced by Okadaic Acid in Vero Cells. **Environmental toxico Water.** 13: 83-88, 1998.
- [81] MATIAS, W., G.; BONINI, M.; CREPPY, E., E. Inhibition of Protein Synthesis in a Cell-Free System and Vero Cells by Okadaic Acid, a Diarrhetic Shellfish Toxin. **Journal of Toxicology. Environmental. Health.** 48:309-317.

ANEXOS

ANEXO A - Soluções Utilizadas e Parâmetros Físico-Químicos das Águas Utilizadas nos Testes de Toxicidade Aguda

Preparo do Meio de Cultivo de *Daphnia magna*

A água de cultivo segue a Norma DIN 38412 Teil 31.

Os organismos-teste devem ser cultivados no meio descrito neste item. Para estas águas a dureza total é de 250 ± 25 mg/L expressas em CaCO_3 razão $\text{Ca/Mg} \cong 4:1$, o pH = $7,8 \pm 2$ e o Oxigênio Dissolvido (OD) acima de 80% de saturação.

a) MEIO BÁSICO

Solução 1.1 Solução de CaCl_2 73,52 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Dissolvido em 1 litro de água destilada
Solução 1.2 Solução de MgSO_4 123,3 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Dissolvido em 1 litro de água destilada
Solução 1.3 Solução de KCl 5,8 g de KCl	Dissolvido em 1 litro de água destilada
Solução 1.4 Solução de NaHCO_3 64,8 g de NaHCO_3	Dissolvido em 1 litro de água destilada Efetuar filtração estéril da solução

b) MEIO M4 (M4-Medium)**2.1 Solução Catiônica**

3605 mg de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 3060 mg de LiCl 710 mg de RbCl 1520 mg de $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 167,5 mg de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^*$ 130 mg de ZnCl_2 100 mg de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Dissolver em 1 litro de água bidestilada *Pesar em vidro ou parafilm *Não usar papel alumínio
--	---

2.2 Solução Aniônica

548 mg de NaNO_3 5719 mg de H_3BO_3 32 mg de NaBr 126 mg de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 6,5 mg de KI 4,38 mg de NaSe_2O_3 1,15 mg de NH_4VO_3	Completar para 1 litro de água bidestilada
--	--

2.3 Solução de Silicato

21,465 mg de Na_2SiO_3	Dissolver em 1 litro de água bidestilada, deixando em agitação até o clareamento da solução. Após, efetuar filtração estéril
--	--

2.4 Solução de Fe/EDTA

500 mg de $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 199,1 mg de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Preparar as soluções separadamente, cada uma com 500 ml de água bidestilada. Após, misturar as duas soluções e levar imediatamente para autoclave a 121°C durante 15 minutos
---	---

2.5 Solução de Fosfato

286 mg de KH_2PO_4 368 mg de K_2HPO_4	Preparar para 1 litro de água bidestilada
--	---

2.6 Solução Vitamínica

750 mg de Hidrocloreto de Tiamina 10 mg de Cianocabalina 7,5 mg de Biotina	Completar para 1 litro de água bidestilada. Estocar no freezer em pequenas porções e em recipiente fechado.
--	---

c) PREPARO PARA USO DE 10 LITROS DO MEIO BÁSICO/M4, PARA DUREZA TOTAL DE 80 mg/L

40 mL da solução básica 1.1

10 mL da solução básica 1.2

10 mL da solução básica 1.3

10 mL da solução básica 1.4

1 mL da solução catiônica 2.1

5 mL da solução aniônica 2.2

2 mL da solução de silicato 2.3

50 mL da solução de Fe/EDTA 2.4

5 mL da solução de fosfato 2.5

1 mL da solução vitamínica 2.6, descongelada e imediatamente adicionada.

As soluções acima são adicionadas para um volume de 10 litros de água destilada, deionizada ou bidestilada, misturadas na ordem, uma a uma. Para solução de oxigênio, deixar aerar pelo menos 24 horas antes da utilização. A correção do pH deve ser feita com soluções de NaOH e HCl 1N.

Preparo de Água de Diluição para *Daphna magna* em Testes de Toxicidade

Preparar utilizando somente as soluções do meio básico. Aerar até a saturação do oxigênio. A água de diluição deve permitir a sobrevivência dos organismos no mínimo 48 horas sem alimentação. Para estas águas a dureza total é de 250 ± 25 mg/L expressas em CaCO_3 razão Ca/Mg = 4:1, o pH = $7,8 \pm 2$ e Oxigênio Dissolvido (OD) acima de 80% de saturação.

a) MEIO BÁSICO

Solução 1.1 Solução de CaCl_2 73,52 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Dissolvido em 1 litro de água destilada
Solução 1.2 Solução de MgSO_4 123,3 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Dissolvido em 1 litro de água destilada
Solução 1.3 Solução de KCl 5,8 g de KCl	Dissolvido em 1 litro de água destilada
Solução 1.4 Solução de NaHCO_3 64,8 g de NaHCO_3	Dissolvido em 1 litro de água destilada Efetuar filtração estéril da solução

Parâmetros Físico-Químicos das Águas Utilizadas nos Testes de Toxicidade Aguda

Tabela 1A - Média dos resultados dos parâmetros físico-químicos da água de diluição utilizada para os testes com a *Poecilia reticulata*

Parâmetros	Valores
Dureza (mg/L de CaCO ₃)	46,0
pH	7,5
Oxigênio Dissolvido (% de saturação)	86,0
Condutividade (µS/cm)	156,0

Tabela 2A - Média dos resultados dos parâmetros físico-químicos da água de diluição utilizada para os testes com a *Daphnia magna*

Parâmetros	Valores
Dureza (mg/L de CaCO ₃)	238,5
pH	7,4
Oxigênio Dissolvido (% de saturação)	87,0

ANEXO B - Resultados da Análise Estatística dos Dados

Tabela 1B - Número de peixes mortos em cada teste de sensibilidade após um período de 24 horas de exposição ao dicromato de potássio

Concentração [mg/L]	Nº de peixes mortos em 24 horas			
	teste 1	teste 2	teste 3	teste 4
0	0	0	0	0
56	1	1	0	0
110	2	3	1	0
320	4	3	4	3
480	5	5	5	4
800	5	5	5	5

Tabela 2B - Análise de variância ANOVA fator único para os diferentes testes de sensibilidade a partir do número de peixes mortos após um período de 24 horas de exposição

Resumo

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Coluna 1	6	17	2,833	4,567
Coluna 2	6	17	2,833	4,167
Coluna 3	6	15	2,500	5,900
Coluna 4	6	12	2,000	5,200

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gi	MQ	F	Valor - P	F crítico
Entre Grupos	2,792	3	0,930	0,187	0,903	3,098
Dentro dos grupos	99,167	20	4,958			
Total	101,958	23				

Tabela 3B - Número de peixes mortos após 48 horas nos diferentes testes definitivos realizados com a *Emulsão 1*

Concentração [% de Emulsão 1]	Nº de peixes mortos em 48 horas		
	teste 1	teste 2	teste 3
0	0	0	0
1	0	2	1
2	3	2	1
3	3	2	2
4	5	5	3
5	5	5	5

Tabela 4B - Análise de variância ANOVA fator único para os diferentes testes definitivos realizados com a *Emulsão 1* a partir do número de peixes mortos após um período de 48 horas de exposição

Resumo

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Coluna 1	6	16	2,667	5,067
Coluna 2	6	16	2,667	3,867
Coluna 3	6	12	2,000	3,200

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gi	MQ	F	Valor - P	F crítico
Entre Grupos	1,778	2	0,889	0,219	0,805	3,682
Dentro dos grupos	60,667	15	4,044			
Total	62,444	17				

Tabela 5B - Número de peixes mortos após 48 horas nos diferentes testes definitivos realizados com a *Emulsão 2*

Concentração [% de Emulsão 2]	Nº de peixes mortos em 48 horas				
	teste 1	teste 2	teste 3	teste 4	teste 5
0	0	0	0	0	0
1	-	-	-	-	0
2	0	0	1	2	-
3	0	2	2	2	0
4	2	5	3	2	2
5	4	2	4	4	3
6	-	3	-	-	-
7	-	-	3	-	-
8	5	-	-	5	4

Tabela 6B - Análise de variância ANOVA fator único para os diferentes testes definitivos realizados com a *Emulsão 2* a partir do número de peixes mortos após um período de 48 horas de exposição

Resumo

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Coluna 1	6	11	1,833	4,967
Coluna 2	6	12	2,000	3,600
Coluna 3	6	13	2,167	2,167
Coluna 4	6	15	2,500	3,100
Coluna 5	6	9	1,500	3,100

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Valor - P	F crítico
Entre Grupos	3,333	4	0,833	0,246	0,909	2,758
Dentro dos grupos	84,667	25	3,387			
Total	88	29				

Tabela 7B - Número de peixes mortos após 48 horas nos diferentes testes definitivos realizados com a *Emulsão 3*

Concentração [% de Emulsão 3]	Nº de peixes mortos em 48 horas				
	teste 1	teste 2	teste 3	teste 4	teste 5
0	0	0	0	0	0
1,0	0	0	0	0	1
1,3	-	-	0	-	2
1,5	3	0	2	3	3
1,8	-	-	-	4	4
2,0	5	3	3	-	-
2,2	-	-	-	4	-
2,5	5	3	5	4	5
3,0	5	3	-	-	-

Tabela 8B - Análise de variância ANOVA fator único para os diferentes testes definitivos realizados com a *Emulsão 3* a partir do número de peixes mortos após um período de 48 horas de exposição

Resumo

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Coluna 1	6	18	3,000	6,000
Coluna 2	6	9	1,500	2,700
Coluna 3	6	10	1,667	4,267
Coluna 4	6	15	2,500	3,900
Coluna 5	6	15	2,500	3,500

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Valor - P	F crítico
Entre Grupos	9,533	4	2,383	0,585	0,676	2,758
Dentro dos grupos	101,833	25	4,073			
Total	111,367	29				

Tabela 9B - Número de *Daphnias* imóveis após 48 horas nos diferentes testes definitivos realizados com a *Emulsão 1*

Concentração [% de Emulsão 1]	Nº de <i>Daphnias</i> imóveis em 48 horas				
	teste 1	teste 2	teste 3	teste 4	teste 5
0	0	0	0	0	0
0,01	1	0	0	0	0
0,05	5	3	1	1	1
0,08	7	6	2	2	2
0,10	7	6	4	3	3
0,20	7	6	6	6	6

Tabela 10B - Análise de variância ANOVA fator único para os diferentes testes definitivos realizados com a *Emulsão 1*, a partir do número de *Daphnias* imóveis após um período de 48 horas de exposição

Resumo

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Coluna 1	6	27	4,500	10,300
Coluna 2	6	21	3,500	8,700
Coluna 3	6	13	2,167	5,767
Coluna 4	6	12	2,000	5,200
Coluna 5	6	12	2,000	5,200

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Valor - P	F crítico
Entre Grupos	30,333	4	7,583	1,078	0,388	2,758
Dentro dos grupos	175,833	25	7,033			
Total	206,167	29				

Tabela 11B - Número de *Daphnias* imóveis após 48 horas nos diferentes testes definitivos realizados com a *Emulsão 2*

Concentração [% de Emulsão 2]	Nº de <i>Daphnias</i> imóveis em 48 horas				
	teste 1	teste 2	teste 3	teste 4	teste 5
0	0	0	0	0	0
0,3	0	-	-	-	-
0,5	0	-	-	-	-
0,8	1	0	1	0	3
1,0	2	1	2	1	3
1,5	-	6	6	8	4
1,8	-	7	8	9	7
2,0	10	8	10	10	9

Tabela 12B - Análise de variância ANOVA fator único para os diferentes testes definitivos realizados com a *Emulsão 2*, a partir do número de *Daphnias* imóveis após um período de 48 horas de exposição

Resumo

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Coluna 1	6	13	2,167	15,367
Coluna 2	6	22	3,667	13,867
Coluna 3	6	27	4,500	16,700
Coluna 4	6	28	4,667	23,067
Coluna 5	6	26	4,333	10,267

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	Valor - P	F crítico
Entre Grupos	25,133	4	6,283	0,396	0,809	2,758
Dentro dos grupos	396,333	25	15,853			
Total	421,467	29				

Tabela 13B - Número de *Daphnias* imóveis após 48 horas nos diferentes testes definitivos realizados com a *Emulsão 3*

Concentração [% de Emulsão 3]	Nº de <i>Daphnias</i> imóveis em 48 horas				
	teste 1	teste 2	teste 3	teste 4	teste 5
0	0	0	0	0	0
0,1	1	5	4	4	4
0,3	6	7	6	8	7
0,5	7	10	7	9	9
1,0	10	10	10	10	10
2,0	10	10	10	10	10

Tabela 14B - Análise de variância ANOVA fator único para os diferentes testes definitivos realizados com a *Emulsão 3*, a partir do número de *Daphnias* imóveis após um período de 48 horas de exposição

Resumo

Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância
Coluna 1	6	34	5,667	18,667
Coluna 2	6	42	7,000	16,000
Coluna 3	6	37	6,167	14,567
Coluna 4	6	41	6,833	16,167
Coluna 5	6	40	6,667	15,867

ANOVA

Fonte da variação	SQ	gi	MQ	F	Valor - P	F crítico
Entre Grupos	7,133	4	1,783	0,109	0,977	2,758
Dentro dos grupos	406,333	25	16,253			
Total	413,467	29				