

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO E GÁS
CURSO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO E GÁS

DEMONSTRAÇÃO DA QUALIDADE DE ÓLEOS LUBRIFICANTES BÁSICOS
PRODUZIDOS A PARTIR DE RERREFINO EM UMA EMPRESA DA CIDADE DE
MANAUS – AM

HYARA DA CUNHA SENA PEREIRA

MANAUS – AM

2018

HYARA DA CUNHA SENA PEREIRA

MATRICULA - 21354835

DEMONSTRAÇÃO DA QUALIDADE DE ÓLEOS LUBRIFICANTES BÁSICOS
PRODUZIDOS A PARTIR DE RERREFINO EM UMA EMPRESA DA CIDADE DE
MANAUS – AM

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como parte dos requisitos
para obtenção do Grau em Engenharia de
Petróleo e Gás pela Universidade Federal
do Amazonas.

Orientadora: Prof. Msc. Joemes de Lima Simas

MANAUS – AM

2018

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

P436d Pereira, Hyara da Cunha Sena
Demonstração da qualidade de óleos lubrificantes básicos
produzidos a partir de rerrefino em uma empresa na cidade de
Manaus - Am. / Hyara da Cunha Sena Pereira. 2018
68 f.: il. color; 31 cm.

Orientadora: Joemes de Lima Simas
TCC de Graduação (Engenharia de Petróleo e Gás) -
Universidade Federal do Amazonas.

1. Rerrefino. 2. Óleos Lubrificantes. 3. Qualidade. 4. Óleo
lubrificante usado e ou contaminado (OLUC). 5. neutro médio
rerrefinado (NMRR). I. Simas, Joemes de Lima II. Universidade
Federal do Amazonas III. Título

HYARA DA CUNHA SENA PEREIRA

**DEMONSTRAÇÃO DA QUALIDADE DE ÓLEOS LUBRIFICANTES
BÁSICOS PRODUZIDOS A PARTIR DE RERREFINO EM UMA
EMPRESA DA CIDADE DE MANAUS-AM**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado
a Universidade Federal do Amazonas, como
parte das exigências para a obtenção do título
de Bacharel em Engenharia de Petróleo e Gás.

Manaus, 26 de Novembro de 2018.

Aprovado em 26 de Novembro de 2018.

BANCA EXAMINADORA

Jornes de Lima Lima
Presidente da Banca Examinadora

Ana Carolina Monti Almeida
Examinador 01

Nelson Patric de M. Freitas
Examinador 02

AGRADECIMENTOS

Aqui antes de tudo tiro um espaço pra agradecer a Deus, por toda graça e benção a mim concedida, por ter me permitido chegar até aqui, sem fraquejar nos momentos de angústia e me permitir lutar por tudo que sempre almejo.

Aos meus pais Adenises e Izaías que nunca mediram esforços pra ser meu suporte, meu alicerce e em nenhum momento deixaram de acreditar no meu potencial e de serem meu principal incentivo, à eles minha maior admiração e todo amor, essa conquista é mais de vocês do que minha.

A minha família que tanto confiou em mim e torceu pra que esse momento chegasse, aqui agradeço no nome de quatro pessoas que sempre torceram por mim e infelizmente não estarão presente, pois, assim não foi a vontade de Deus, minha avó Raimunda Sena, meus tios Ademir Sena, Adaias Sena e Valdemar de Moura, muito obrigada por todo incentivo, esse momento também é pra vocês.

Aqui agradeço a minha orientadora Prof. MSc Joemes Simas, pelo auxílio e direcionamento durante esta etapa tão importante. E assim estendo este agradecimento aos demais professores do departamento de Engenharia de Petróleo e Gás, em especial a professora Suelen Marques e professor João Paulo Calixto.

Agradeço aos amigos que fiz durante a graduação e que estiveram comigo do início ao fim, das noites de estudo, semanas de prova, compartilhando da alegria as tristezas dessa jornada árdua Mariana Cintra, João Paulo Correa e Igor Santos, temos um pouco uns dos outros em qualquer caminho, tenho certeza que tive os melhores ao meu lado. Estendo também esse agradecimento a Gabriela Ennes, que foi fundamental neste processo final de faculdade, obrigada por toda ajuda e paciência.

Agradeço aqui também Alcemir Silva, Brenna Taveira e Eduardo Gama obrigada por me apoiarem e sempre terem palavras de conforto, acreditarem no meu potencial e comemorarem cada conquista dessa trajetória, vocês foram muito importantes.

Por fim, agradeço a minha equipe de trabalho em especial meu gestor, Wilson Augusto que tanto me ensinou e me ajudou a crescer profissionalmente e aos meus amigos Laíze Alves, Matheus Teixeira, Jonatha Rildo, Heracles Lucas que sempre somaram durante a rotina. Sou extremamente grata.

Resumo

O presente estudo visa caracterizar e avaliar a qualidade de óleos lubrificantes básicos produzidos em uma planta de processo de rerrefino na cidade de Manaus – AM. Os óleos lubrificantes tem um papel fundamental associado a evolução da indústria, que está sempre desenvolvendo máquinas que trabalham com maior rendimento e produtividade requerendo assim lubrificantes com melhores desempenhos que vem a ser de suma importância para indústria petrolífera e principalmente para o seguimento *midstream* no que diz respeito aos processos de refino e rerrefino. Esta atividade é pouco conhecida no país e as refinarias que a realizam acabam por enfrentar grandes desafios no mercado consumidor, por ter a qualidade de seus produtos julgada como inferior quando comparada as frações de interesse advindas de primeiro refino, apesar de ser muito incentivada por ser a forma correta de destinação e tratamento de óleos lubrificantes usados e ou contaminados. Desta forma este trabalho direciona-se a descrever as etapas do funcionamento do rerrefino, analisar e controlar a qualidade do óleo produzido a partir da determinação das suas propriedades físico-químicas e comparar a funcionalidade do óleo básico rerrefinado com o de primeiro refino atendendo as especificações vigentes pela Agência Nacional do Petróleo.

Palavras-chave: Rerrefino, óleo lubrificante usado e/ou contaminado, qualidade.

Abstract

The present study aims to characterize and evaluate the quality of basic lubricating oils produced in a re - refining process plant in the city of Manaus - AM. Lubricating oils play a key role in the evolution of the industry, which is always developing machines that work with higher yields and productivity, thus requiring lubricants with better performance that are of great importance for the oil industry and especially for the midstream follow-up the refining and re-refining processes. This activity is little known in the country and the refineries that perform it end up facing great challenges in the consumer market, for having the quality of their products judged inferior when compared to the fractions of interest coming from the first refining, although it is greatly encouraged by being the proper disposal and treatment of used and / or contaminated lubricating oils. In this way, this work is directed to describe the steps of re-refining operation, to analyze and control the quality of the oil produced from the determination of its physico-chemical properties and to compare the functionality of the re-refined basic oil with the first refining, according to the specifications in force by the National Petroleum Agency.

Keywords: Re-refining, used and / or contaminated lubricating oil, quality.

Lista de Figuras

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA LOGÍSTICA DO OLUC	21
FIGURA 2 - CICLO DE RERREFINO DO ÓLEO LUBRIFICANTE	25
FIGURA 3 - FLUXOGRAMA TÍPICO DO PROCESSO.	27
FIGURA 4 - ESQUEMA DA DESTILAÇÃO A VÁCUO.....	31
FIGURA 5 - ESQUEMA DA DESASFALTAÇÃO A PROPANO	31
FIGURA 6 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DA DESAROMATIZAÇÃO.....	32
FIGURA 7 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DA DESPARAFINAÇÃO.....	33
FIGURA 8 - ESQUEMA GERAL DA ROTA CONVENCIONAL.....	34
FIGURA 9 - GRÁFICO DE ÍNDICE DE VISCOSIDADE.....	37
FIGURA 10 - TABELA COMPARATIVA DE GRAU DE CORROSIVIDADE	39
FIGURA 11 - FLUXOGRAMA DO PROCESSO ÁCIDO SULFÚRICO-ARGILA	45
FIGURA 12 - FROTA DE COLETA DE OLUC RODOVIÁRIA E FLUVIAL REGULAMENTADA PELA ANP	46
FIGURA 13 - UNIDADE DE BENEFICIAMENTO DE ÓLEO EM UMA EMPRESA NA CIDADE DE MANAUS.....	47
FIGURA 14 - SISTEMA DE TERMOCRAQUEAMENTO	48
FIGURA 15 - TANQUE DE TERMO CRAQUEAMENTO	49
FIGURA 16 - SISTEMA DE TRATAMENTO ÁCIDO.	49
FIGURA 17 - TANQUE DE CLARIFICAÇÃO	51
FIGURA 18 - AMOSTRAS RESULTANTES DE ETAPAS DO PROCESSO - BORRA ÁCIDA (ESQUERDA), TORTA DO FILTRO PRENSA (CENTRO), ARGILA DE TERRA FULLER (DIREITA) ANTES DO PROCESSO.....	52
FIGURA 19 - OLUC RECEBIDO NA EMPRESA PARA PROCESSO DE RERREFINO	54
FIGURA 20 - TESTE DO PINGO REALIZADO PARA CARACTERIZAR OLUC	55
FIGURA 21 - REALIZAÇÃO DE TESTE DE SAPONIFICAÇÃO DO OLUC	56
FIGURA 22 - AMOSTRAS DE CLARIFICAÇÃO DO OLUC – AMOSTRA COLETADA COM TEMPERATURA DE 300 °C (ESQUERDA) E AMOSTRA COLETADA APÓS MUDANÇA DO PROCESSO PARA RESFRIAMENTO A 170 °C.....	59
FIGURA 23 - FILTRO PRENSA UTILIZADO PARA RETER AS ÚLTIMAS PARTÍCULAS EM SUSPENSÃO NO ÓLEO	60
FIGURA 24 - TANQUE DE ARMAZENAMENTO DE NEUTRO MÉDIO RERREFINADO	61
FIGURA 25 - AMOSTRA DE NEUTRO MÉDIO RERREFINADO JÁ EM ESTADO FINAL E ANÁLISE LABORATORIAL DE VISCOSIDADE, PONTO DE FULGOR VASO ABERTO E DENSIDADE	62
FIGURA 26 - INCINERADOR (A CIMA) - LOCAL DE QUEIMA DE RESÍDUO. ETE (ABAIXO) - LOCAL DE DESTINAÇÃO DE ÁGUA DE DESIDRATAÇÃO E DESTILAÇÃO	63

Lista de Tabelas

TABELA 1- FRAÇÕES TÍPICAS DO PETRÓLEO	17
TABELA 2 - TIPOS DE TRATAMENTOS PARA OS ÓLEOS LUBRIFICANTES USADOS	24
TABELA 3 - COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS DO RERREFINO.....	26
TABELA 4 - CLASSIFICAÇÃO ATIEL/API PARA ÓLEOS BÁSICOS.	28
TABELA 5 - COMPARAÇÃO CARACTERÍSTICA DE ÓLEOS BÁSICOS PARAFÍNICOS E NAFTÊNICOS	29
TABELA 6 - ESPECIFICAÇÃO DOS PRINCIPAIS ÓLEOS BÁSICOS.....	41
TABELA 7 - VALORES DE MERCADO REFERENTE A ÓLEOS BÁSICOS.	42
TABELA 8 - ESPECIFICAÇÃO DE ÓLEO BÁSICO GRUPO I	53
TABELA 9 - DADOS REFERENTES AO RECEBIMENTO E DESTINAÇÃO DE OLUC NA EMPRESA DURANTE O MÊS DE JUNHO 2018.....	56
TABELA 10 - DADOS COMPARATIVOS AS ANÁLISES DE CLARIFICAÇÃO ANTES E DEPOIS DE MUDANÇAS NO PROCESSO	59
TABELA 11 - EXEMPLO DE DADOS REFERENTES À EFICIÊNCIA E PERDA FINAL DO ÓLEO	61
TABELA 12 - COMPARAÇÃO DOS PARÂMETROS ANALISADOS COM AS EXIGÊNCIAS DA ANP	64

Lista de Equação

EQUAÇÃO 1	35
EQUAÇÃO 2	36
EQUAÇÃO 3	36
EQUAÇÃO 4	36
EQUAÇÃO 5	36
EQUAÇÃO 6	38

Sumário

1.Introdução.	13
2. Justificativa	15
3. Objetivo.....	16
3.1. Objetivo Específico	16
4. Fundamentação Teórica	17
4.1. O Refino.....	18
4.2. O OLUC	20
4.3. Legislação para Coleta	21
4.4. Rerrefino	23
4.5. O método ácido argila	26
4.6. Óleos Básicos	27
4.6.1 Óleos Básicos Minerais.....	28
4.6.2.Óleos Básicos Sintéticos	29
4.6.3. Óleos Básicos Vegetais	29
4.7. Mecanismos de Refino.....	30
4.7.1. Destilação atmosférica	30
4.7.2. Desasfaltação a propano.....	31
4.7.3. Desaromatização a furfural	32
4.7.4. Desparafinação.....	32
4.7.5. Hidroacabamento	33
4.8. Propriedades físico – químicas dos óleos lubrificantes.....	34
4.8.1. Viscosidade	34
4.8.2 Índice de Viscosidade.....	35
4.8.3. Ponto de Fulgor	37
4.8.4. Ponto de Fluidez.....	37
4.8.5. Índice de Acidez Total	38
4.8.6. Índice de Basicidade Total (TBN).....	38
4.8.7. Corrosividade	38
4.8.8. Perda por Evaporação (Noack).....	39
4.8.9. Cor.....	39
4.9. Especificações dos óleos básicos lubrificantes rerrefinados	39
4.10. Mercado de óleos básicos.....	42
5. Metodologia	44
5.1. Descrição do processo	44
6.Resultados e Discussão	54

6.1. Testes iniciais	54
6.2. Processo.....	57
6.3. Controle da Qualidade.....	61
6.4. Resíduos Gerados.....	62
6.5. Refino x Rerrefino.....	63
7. Conclusão	65
Referências	67

1.Introdução.

O petróleo (óleo cru) é a matéria prima para processos de refino que buscam obter produtos finais como combustíveis e lubrificantes, no caso do processo de rerrefino a matéria prima utilizada é o OLUC (óleo lubrificante usado e/ou contaminado) este processo produz Óleo Básico Neutro Médio Rerrefinado, passando por oito etapas: termo craqueamento a vácuo, sulfonação, neutralização e clarificação, filtração, desaeração, correção de viscosidade, ultrafiltração, análise e controle de qualidade. Como mencionado na resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 362/2005, trata-se da destinação mais adequada para o óleo lubrificante usado ou contaminado. Esse é um processo industrial de alta complexidade e tecnologia avançada que produz óleo básico com características semelhantes às do primeiro refino.

O descarte indevido de OLUC tende a proporções catastróficas quando relacionado a meio ambiente, por ter uma recuperação difícil e por conterem diversos metais pesados, levando em conta o fato de este apresentar óleo básico inalterado, várias formas para recuperar e reciclar esse material foram desenvolvidas e são tecnologias comuns do rerrefino do Brasil, como: processo ácido-argila via termo craqueamento, destilação flash, evaporadores de película para desasfamento e desasfamento com propano.

Os óleos lubrificantes básicos são classificados em função de alguns dos seus parâmetros de qualidade. Com o intuito de padronizar as especificações para todas as refinarias existentes no mundo e atender as necessidades de qualidade da indústria automobilística, o Instituto Americano de Petróleo (American Petroleum Institute) nos Estados Unidos e a Associação Técnica da Indústria Européia de Lubrificantes (Association Technique de L'Industrie Européenne des Lubrifiants) na Europa classificaram os óleos básicos em 4 tipos principais: grupo I - apresenta índice de viscosidade de 85 a 95 e teor de enxofre (% massa) $\geq 0,3$; grupo II - com índice de viscosidade de 96 a 119 e teor de enxofre (% massa) $\leq 0,3$; grupo III - com índice viscosidade de 126 a 135 e teor de enxofre (% massa) $\leq 0,3$; grupo IV- colocados todas as polialfaolefinas. A qualidade de um lubrificante só é comprovada após aplicação e avaliação de seu desempenho em serviço, este se encontra diretamente ligado a composição química do lubrificante, resultante do refino ou rerrefino de matéria prima, dos aditivos e do balanceamento da formulação.

Essa combinação de fatores dá ao lubrificante certas características físicas e químicas que permitem um controle da uniformidade e nível de qualidade. O óleo básico produzido no

Brasil ainda é considerado de baixa qualidade para a produção de óleo lubrificante acabado de alto desempenho, pois apenas são produzidos os básicos do grupo I, os quais apresentam alto teor de enxofre, baixo teor de saturados e baixo índice de viscosidade o que torna este tipo de estudo vantajoso para o avanço da indústria e consequentemente desta tecnologia.

Os principais ensaios de caracterização para monitoramento da qualidade de óleos lubrificantes automotivos são a viscosidade dinâmica pelo CCS, a viscosidade cinemática, o índice de viscosidade (IV), a determinação de alguns elementos (Ca, Mg, P e Zn), o índice de acidez total (IAT), o índice de basicidade total (IBT), ponto de fluidez, ponto de fulgor, corrosão a lâmina de cobre e a análise qualitativa pela espectroscopia.

2. Justificativa

Este trabalho trata-se de um estudo vantajoso para o avanço da pesquisa e da indústria petrolífera, levando em conta a pouca informação que se tem sobre atividade de rerrefino de óleo lubrificante usado ou contaminado (oluc), e por ser um processo industrial que transforma o óleo usado em óleo básico novamente que evita o descarte errôneo de resíduos perigosos no meio ambiente, levando em conta que este setor é um dos que mais geram impactos significativos, buscando de tal forma seguir o caminho da sustentabilidade, fechando o ciclo de vida do produto conferindo aos mesmos características de óleos básicos, que atende às especificações técnicas da Agência Nacional do Petróleo - ANP, conforme legislação específica.

Uma das etapas cruciais deste processamento trata-se do controle de qualidade, onde é possível certificar as características destes óleos podendo assim esclarecer melhor esta atividade que é pouco conhecida no país e a qual as refinarias especializadas acabam por enfrentar grandes barreiras no mercado consumidor, por terem seus produtos considerados como inferior quando comparada aos óleos de primeiro refino, apesar de ser muito incentivada por ser a única forma de destinação e tratamento de resíduos perigosos.

O objetivo principal deste estudo consiste em demonstrar a funcionalidade da operação deste processo em uma planta física de uma empresa especializada em destinação de resíduos, localizada na cidade de Manaus – Amazonas, onde será exposta cada etapa por qual passa o óleo até chegar ao seu objetivo final o óleo básico rerrefinado, que tem como base o método ácido argila com termo craqueamento e ocorre nas seguintes etapas: termo craqueamento a vácuo, sulfonação, neutralização e clarificação, filtração, desaeração, correção de viscosidade, ultrafiltração e análise de controle de qualidade. Nessa modalidade de tecnologia, predomina a obtenção de óleo básico do tipo neutro médio ou neutro pesado.

3. Objetivo

Demonstrar a produção de óleo lubrificante básico a partir do rerrefino em uma empresa na cidade de Manaus – AM.

3.1. Objetivo Específico

- Revisar Bibliografia
- Descrever as etapas do funcionamento do rerrefino
- Analisar o controle da qualidade do óleo produzido
- Comparar a funcionalidade do óleo básico rerrefinado com o de primeiro refino

4. Fundamentação Teórica

O petróleo é uma complexa mistura de compostos orgânicos e inorgânicos, em que predominam os hidrocarbonetos, sua importância como um produto tende a grandes escalas, principalmente no contexto atual o qual é a maior fonte de energia mundial, muitos setores dependem diretamente ou indiretamente desta matéria prima sejam eles indústrias farmacêuticas, indústrias de plásticos e derivados, químicas e petroquímicas dentre tantas outras.

Além de toda sua complexidade estrutural é certo afirmar de que nenhum petróleo é igual ao outro e isto influencia de forma direta na destinação, nas frações que serão retiradas, no rendimento e consequentemente na qualidade dos produtos finais. Para que ele tenha seu potencial energético plenamente aproveitado, bem como sua utilização como fonte de matérias-primas, é importante que seja realizado seu desmembramento em cortes, com padrões pré - estabelecidos para determinados objetivos, que são as denominamos frações as quais podem ser vistos na tabela abaixo:

Tabela 1- Frações típicas do Petróleo

Derivados	Uso Principal
COMBUSTÍVEL	
Gasolina	Combustível Automotivo.
Óleo Diesel	Combustível Automotivo.
Óleo Combustível	Indústria Naval, geração de eletricidade.
Gás Liquefeito de Petróleo (GLP)	Cocção.
Querosene de Aviação	Combustível Aeronáutico.
Querosene Iluminante	Iluminação.
INSUMO PETROQUÍMICO	
Parafina	Velas, indústria alimentícia.
Nafta	Matéria-prima petroquímica.
Propeno	Matéria-prima para plástico.
OUTROS	
Óleos Lubrificantes	Lubrificantes de óleos e motores.
Asfalto	Pavimentação.

Fonte: Thomas (2004).

Levando em conta o acentuado crescimento populacional e de consumo, o número de meios de transportes como automóveis, ônibus, caminhões, motocicletas vem aumentando e acarretando no maior consumo de combustíveis e lubrificantes. Atualmente, é possível substituir a gasolina e o óleo diesel para mover os veículos tanto leves quanto pesados, mas não se conhece ainda de onde tirar o óleo lubrificante e sem ele todos os veículos chegam à iminência de parar.

À medida que se busca obter os derivados do petróleo e os torná-los utilizáveis, o óleo cru precisa ser processado e transformado da melhor maneira possível, para que se obtenha uma boa quantidade de produtos com alta qualidade e valor comercial, sendo esse o objetivo de uma refinaria.

As técnicas para obtenção dessas propriedades são largamente padronizadas. Praticamente todas as propriedades físico-químicas do petróleo e derivados, salvo algumas propriedades termodinâmicas como a temperatura e a pressão críticas, são determinadas por métodos analíticos padronizados (RODRIGUES 2010).

4.1. O Refino

As características distintas do petróleo tem total influência sobre a técnica adotada para o processo, isso faz com que os esquemas de refino sejam distintos de uma refinaria além de que mercado de uma dada região é variado de acordo com o tempo. A constante evolução na tecnologia dos processos faz com que surjam alguns de alta eficiência e rentabilidade, enquanto outros, de menor eficiência ou com maiores custos operacionais, tornam-se obsoletos. Os processos de refino não são estáticos e definitivos, e sim dinâmicos num horizonte de médio e longo prazo.

Segundo PETROBRAS (2002), os processos em uma refinaria podem ser classificados em quatro grandes grupos: processos de separação, processos de conversão, processos de tratamento e processos auxiliares, que funcionam da seguinte maneira:

- **Processos de Separação:** são sempre de natureza física e têm por objetivo desdobrar o petróleo em suas frações básicas, ou processar uma fração previamente produzida, no sentido de retirar dela um grupo específico de compostos. Como exemplos deste grupo de processos, podem ser citadas: destilação (em suas várias formas), desasfaltação a propano, desaromatização a furfural, desparafinação/desoleificação a solvente (MIBIC), extração de aromáticos e adsorção de N-parafinas.
- **Processos de Conversão:** são sempre de natureza química e visam transformar uma fração em outra(s), ou alterar profundamente a constituição molecular de uma dada fração, de forma a melhorar sua qualidade, valorizando-a. Isto pode ser conseguido através de reações de quebra, reagrupamento ou reestruturação molecular. Como exemplo destes processos, podem ser citados o craqueamento catalítico, o hidrocraqueamento (catalítico e catalítico brando), a alcoilação, a reformação e a isomerização, todos catalíticos. Dentre os não

catalíticos, pode-se citar processos térmicos tais como: o craqueamento térmico, a viscorredução, o coqueamento retardado ou fluido.

- Processos de Tratamento: têm por finalidade principal eliminar as impurezas que, estando presentes nas frações, possam comprometer suas qualidades finais garantindo, assim, estabilidade química ao produto acabado. Dentre as impurezas, os compostos de enxofre e nitrogênio, por exemplo, conferem às frações propriedades indesejáveis, tais como, corrosividade, acidez, odor desagradável, formação de compostos poluentes, alteração de cor, etc. Os processos de tratamento podem ser classificados em duas categorias: processos convencionais e hidroprocessamento.

Uma refinaria de petróleo ao ser planejada e construída pode destinar-se a dois objetivos básicos: produção de combustíveis e matérias-primas petroquímicas e produção de lubrificantes básicos e parafinas. O primeiro objetivo constitui a maioria dos casos, uma vez que a demanda por combustíveis é maior que a de outros produtos (destinada à obtenção de GLP, gasolina, diesel, querosene e óleo combustível, dentre outros). O segundo grupo, de menor expressão, constitui-se num grupo minoritário, cujo objetivo é a maximização de frações básicas lubrificantes e parafinas. Estes produtos têm valores agregados cerca de duas a três vezes muito maiores que os combustíveis e conferem alta rentabilidade aos refinadores, embora os investimentos sejam também maiores.

Diferente do que ocorre com os combustíveis, os lubrificantes não tem seu consumo utilizado 100%. Desta forma o lubrificante é contaminado e degradado de modo a tornar-se um perigo ao meio ambiente por possui substâncias orgânicas e metais tóxicos. O despejo desse óleo denominado óleo usado e/ou contaminado (OLUC) de forma errônea é um problema ambiental de extrema gravidade devido a rapidez que este pode gerar impactos a rios, córregos, lagos e ao lençol freático de difícil recuperação.

Devido o OLUC conter ainda características e propriedades de óleo básico inalterado, viu-se a necessidade de desenvolver técnicas que pudessem vir a reciclar e recuperar este material, completando assim a cadeia produtiva do óleo até sua destinação final e gerando assim óleo lubrificante do tipo básico de qualidade semelhante ao de refino de petróleo, essas técnicas são denominadas rerrefino.

4.2. O OLUC

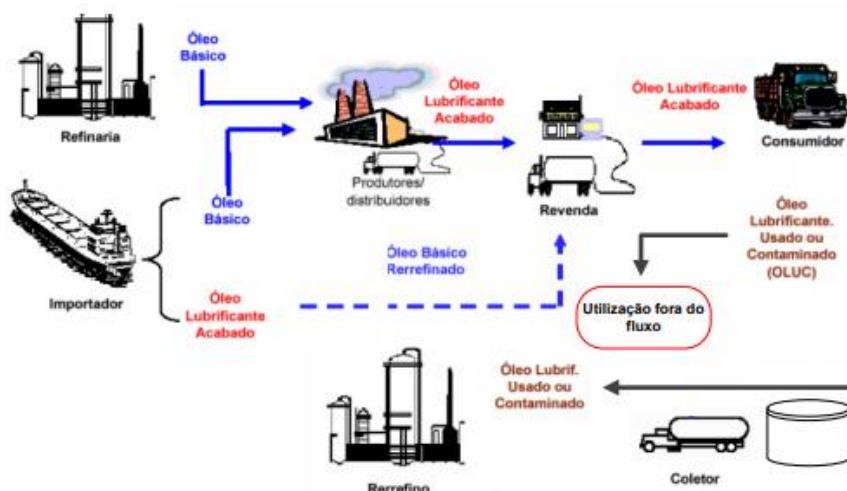
De acordo com a portaria ANP 125/99 e a resolução Conama 09/93, óleo lubrificante usado ou contaminado é o óleo lubrificante que, em função do seu uso normal ou por motivo de contaminação, tenha se tornado inadequado à sua finalidade original. Os óleos lubrificantes, após certo período de uso, perdem suas características iniciais, tornando-se necessária sua substituição, para garantir melhor desempenho e uma vida útil mais longa.

Este óleo usado nunca perde suas qualidades lubrificantes, apenas se suja com o uso e tem suas propriedades afetadas. A análise de um óleo lubrificante usado demonstra que as impurezas representam 20 a 35% de seu volume. (AMBIENTEBRASIL, 2003).

Os contaminantes geralmente presentes nos óleos já utilizados são:

- Água: normalmente proveniente da condensação de umidade presente no ar ou de uma infiltração; fica retida em suspensão como defesa dos equipamentos lubrificados.
- Produtos voláteis: consistem dos combustíveis líquidos, tais como a gasolina e o óleo diesel. As causas da diluição do óleo lubrificante pela incorporação dessas frações leves são, entre outras, as misturas ricas de combustíveis, partidas repetidas com motor a frio, possíveis folgas nos cilindros, vazamento ou má combustão.
- Partículas sólidas: carvão (fuligem), poeira, fragmentos metálicos (decorrentes do atrito), entre outros, que são insolúveis no óleo.
- Compostos insolúveis: aditivos degradados, podendo gerar sulfatos de chumbo, óxidos de chumbo, etc.
- Compostos solúveis: aditivos não degradados, decompostos devido ao calor, com geração de hidrocarbonetos insaturados, oxigenados e poli insaturados. Estes tendem a polimerizar formando resinas, verniz, gomas, outras matérias asfálticas, e altos polímeros, além de compostos halogenados, fenóis, entre outros.

Figura 1 - Representação esquemática da logística do OLUC



Fonte: Adaptado de SINDIRREFINO (2015).

Apesar do crescente consumo de óleo lubrificante no Brasil, no ano de 2014 foi estimado que apenas 35,5% de todo o óleo lubrificante usado é coletado (ANP, 2014). Desta fração, antes da aplicação nos processos de rerrefino, há ainda uma perda devido aos obstáculos logísticos de pelo menos 3%. No Brasil, apenas 19 empresas são regulamentadas pela ANP (dados fevereiro de 2014) para a realização de atividades de rerrefino de OLUC (MMA, 2014). Destas, 16 empresas são localizadas nas regiões sul e sudeste, sendo as demais (3 empresas) nas regiões norte e nordeste. A região centro-oeste do país sofre com sérias dificuldades para cumprir as metas estabelecidas pela resolução 362/05 do CONAMA, de coleta e rerrefino de OLUC (SINDICOM, 2015). Devido a isto, a portaria interministerial n. 59 de 2012 estabelece metas rígidas com o objetivo de padronizar os centros de coleta e rerrefino por todo o país, distribuindo de forma equitativa a capacidade de logística reversa (MMA, 2014)

4.3. Legislação para Coleta

Atualmente está vigente a Resolução Conama 362/2005 (vide Resolução completa em ANEXOS), que torna severa a punição pelo descumprimento das normas relativas ao gerenciamento, coleta, transporte e rerrefino dos óleos usados. Caso o descarte for realizado de qualquer outra forma, o responsável estará cometendo crime ambiental por lei (PROLUMINAS, 2010).

Pontos a serem destacados dessa Resolução são: “Art. 1º Todo óleo lubrificante usado ou contaminado deverá ser recolhido, coletado e ter destinação final, de modo que não afete negativamente o meio ambiente e propicie a máxima recuperação dos constituintes nele contidos, na forma prevista nesta Resolução.

“Art. 2º Para efeito desta Resolução serão adotadas as seguintes definições: I - coletor: pessoa jurídica devidamente autorizada pelo órgão regulador da indústria do petróleo e licenciada pelo órgão ambiental competente para realizar atividade de coleta de óleo lubrificante usado ou contaminado; II - coleta: atividade de retirada do óleo usado ou contaminado do seu local de recolhimento e de transporte até a destinação ambientalmente adequada;”

“Art. 3º Todo o óleo lubrificante usado ou contaminado coletado deverá ser destinado à reciclagem por meio do processo de rerrefino.”

“Art. 5º O produtor, o importador e o revendedor de óleo lubrificante acabado, bem como o gerador de óleo lubrificante usado, são responsáveis pelo recolhimento do óleo lubrificante usado ou contaminado, nos limites das atribuições previstas nesta Resolução.”

“Art. 6º O produtor e o importador de óleo lubrificante acabado deverão coletar ou garantir a coleta e dar a destinação final ao óleo lubrificante usado ou contaminado, em conformidade com esta Resolução, de forma proporcional em relação ao volume total de óleo lubrificante acabado que tenham comercializado.”

Em relação ao volume de coleta, a atual Portaria 127/99 da ANP (outubro de 2001), determina que pelo menos 30% do volume de óleo comercializado seja coletado e destinado ao rerrefino. Além disso, como descrito anteriormente, as empresas de coleta e rerrefinadores de óleos lubrificantes devem ser cadastradas na Agência Nacional do Petróleo (ANP) - antigo Departamento Nacional de Combustíveis (DNC), conforme exigência das Portarias 125, 127 e 128 da própria Agência Nacional do Petróleo, respeitando normas de recolhimento, coleta, transporte e destinação final (MMA, 2010).

Portanto, como a maioria das empresas que realizam a coleta também são responsáveis pelo rerrefino, uma empresa de coleta de óleo lubrificante deve estar credenciada para atividade de rerrefino por meio de Licença de Funcionamento, estar registrada na ANP para atender às Portarias 125, 127 e 128, como coletor, rerrefinador de óleo lubrificante e produtor

de óleos básicos rerrefinados e deve ser certificada por órgãos fiscalizadores através de emissões de licença de operações.

4.4. Rerrefino

O óleo lubrificante usado ou contaminado, apesar de ser um resíduo, é rico em hidrocarbonetos estáveis possuindo em sua composição importantes frações de óleo básico de petróleo, que foi utilizado na formulação de óleo lubrificante original e que pode ser resgatado através do rerrefino. Suas moléculas comportam sucessivas reciclagens através deste processo, que livra o óleo usado dos contaminantes indesejáveis obtendo um óleo básico com características técnicas iguais ou melhores aos básicos de primeiro refino e em condições de ser empregado como matéria prima do processo produtivo de lubrificantes (Sindilub, 2011).

É importante ressaltar que o processo de rerrefino é muito mais complexo do que uma simples recuperação ou reciclagem, pois consiste de uma série de processos físico-químicos que removem todos os contaminantes incluindo água, partículas sólidas, produtos de diluição, produtos de oxidação e os aditivos químicos previamente incorporados ao óleo básico (Moreira, IBP).

Em busca de se estabelecer uma política nacional para o OLUC, o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) definiu pela resolução nº 09 de 1993 que todo óleo usado deve ser recolhido e destinado a reciclagem por meio de rerrefino. Em casos, os quais esse processo não pudesse ser aplicado, esta matéria prima deve ser destinado à combustão de aproveitamento energético ou incineração, conforme legislações ambientais específicas. Contudo, esta resolução foi substituída pela CONAMA 362 de 2005, que estabelece que todo OLUC deve ser recolhido e destinado ao rerrefino e que a combustão e a incineração não são formas de destinação adequado

Os óleos lubrificantes usados e/ou contaminados precisam passar por tratamentos especializados a fim de assumir características de óleo reutilizado, reciclado ou regenerado. Desta forma, na Tabela 2 podem ser vistas as definições referentes a esses tratamentos considerando tais conceitos básicos:

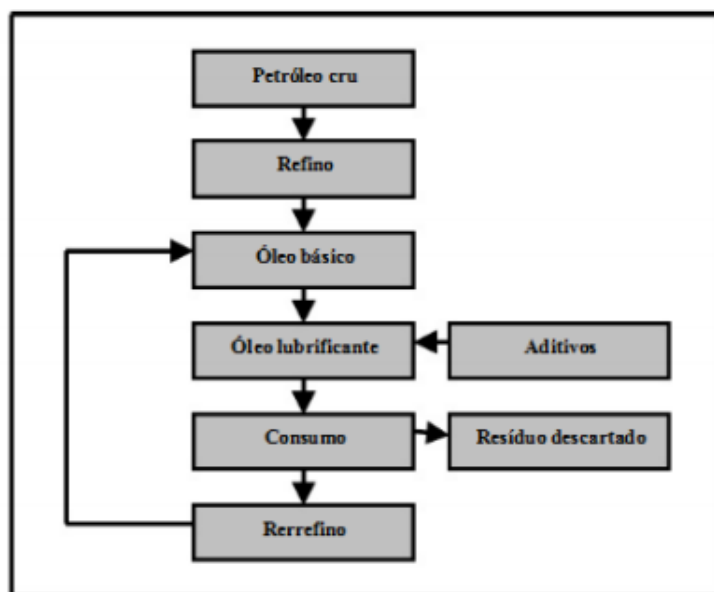
Tabela 2 - Tipos de tratamentos para os óleos lubrificantes usados

Tratamento	Conceito	Entrada do processo	Saída	Exemplo
Reuso	Reutilização do resíduo, sem que haja tratamento para transformar suas características, físicas ou físico-químicas.	Resíduo	Produto final ou matéria prima	Queima de óleo usado com aproveitamento energético, utilização do óleo usado na produção de asfaltos.
Reciclagem	Tratamento do resíduo de modo a possibilitar seu reaproveitamento.	Resíduo	Matéria prima	Rerrefino de óleos lubrificantes usados.
Regeneração	Tratamento do resíduo até a restauração do produto original	Resíduo	Produto final	Rerrefino de óleos lubrificantes usados e produção de óleos acabados.
Rerrefino	Processo de obtenção de óleos lubrificantes básicos	Resíduos	Matéria prima	Rerrefino através de ultrafiltração por membrana e adsorção, ácido argila.

Fonte: AMBIENTE BRASIL (2003).

Pode-se então definir o rerrefino como sendo um processo de obtenção de óleos básicos, através de uma sequência de processos (métodos de limpeza), Figura 2, que remove todos os contaminantes, incluindo água, partículas sólidas, produtos de diluição, produtos de oxidação e os aditivos previamente incorporados ao óleo básico, tornando o óleo adequado para uso posterior, como mostra a figura que segue (RALDES, et al., 1981)

Figura 2 - Ciclo de rerrefino do óleo lubrificante



Fonte: Tristão, et al. (2011).

O rerrefino propriamente dito é o uso, após passarem pelos métodos acima, de processos básicos de refino em óleos usados para produzir óleos básicos de alta qualidade. Pode incluir destilação, hidrotratamento e/ou tratamentos empregando ácido sulfúrico, soda cáustica, solvente, argila e/ou produtos químicos.

Existem muitos processos para rerrefino de óleos lubrificantes onde os principais são: extração seletiva a propano com tratamento ácido, processo de Destilação-Hidrogenação (Kinetics Technology International – KTI), processo evaporador de filme, ultrafiltração por membranas e adsorção, processo clássico ácido argila, onde este último trata-se do processo o qual a refinadora em estudo produz seu óleo básico e desta forma será melhor explorado. A diferença entre estes métodos podem ser vistas na tabela abaixo:

Tabela 3 - Comparação dos processos do rerrefino.

Processo	Pré-Tratamento	Etapa Principal	Acabamento
Ácido Argila	Decantação e desidratação	Tratamento com ácido sulfúrico	Tratamento com Argila
Extração por Solvente	Desidratação e remoção de contaminantes leves	Extração com propano	Tratamento com Argila
Processo de Destilação – Hidrogenação	Decantação e desidratação	Destilação fracionada à vácuo e tratamento com hidrogênio	Tratamento com vapor e destilação
Evaporador de Filme	Desidratação e Remoção de Contaminantes leves	Destilação em evaporador de película	Clarificação e neutralização
Ultrafiltração por membrana e adsorção	Decantação e desidratação	Ultrafiltração por membrana e adsorção	Tratamento com Argila

Fonte: MIYAMURA, et al. (2011).

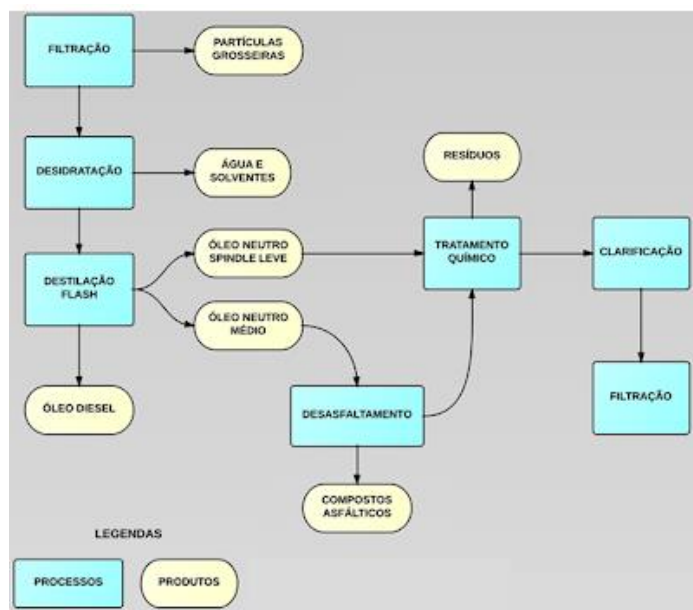
4.5. O método ácido argila

Este processo foi desenvolvido na Alemanha por Bernd Meiken e compreende as seguintes etapas: decantação, desidratação, pré-tratamento térmico, tratamento ácido, decantação da borra ácida, neutralização, tratamento com argila ativada, destilação a vácuo e filtração, este é um método clássico de rerrefino adotado mundialmente. No Brasil ainda é um processo muito utilizado, e que já está em desuso nos países mais desenvolvidos. Os inconvenientes são o alto custo de produção, uma vez que há maior consumo de ácido sulfúrico, argila ativada, neutralizantes e clarificantes. Além disso, há geração de maior quantidade de borra ácida (poluente de difícil eliminação) e rendimento em torno de 75%. As vantagens são a possibilidade de poder tratar pequenas quantidades de óleo usado e as instalações requererem menores investimentos iniciais. (MOREIRA, 1980)

O processo tem seu início através da decantação do OLUK para extração de materiais grossos e aquecimento em pressão atmosférica até 160°C para separação de água e materiais voláteis, posteriormente o óleo é resfriado e acidulado com ácido sulfúrico concentrado, gerando o que é conhecido como borra ácida, que é retirada e o óleo são neutralizados e percolados em argila como Kaolinita ou Terra Fuller® permite a retirada de impurezas, como colóides, ácidos orgânicos e demais resíduos de degradação do óleo lubrificante, o produto resultante é destilado a vácuo para serem retiradas as frações do óleo básico.

Segundo Garcia (2014) argilas utilizadas neste processo são facilmente encontradas, sendo que no Brasil há pelo menos 3 principais fornecedores: Brasilminingsite®, Brasilminas® e Mineração Varginha®. Elas são classificadas como alumino ou magneto silicatos (motmorilonítico 2:1) ou argilas de porcelanas. Possuem o nome comercial da Atapulgita (magnésio) ou Kaolinita (alumínio).

Figura 3 - Fluxograma técnico do Processo.



Fonte: SINDIRREFINO.

4.6. Óleos Básicos

As bases lubrificantes são os principais constituintes dos lubrificantes. Geralmente originárias do petróleo as bases são combinadas com aditivos especiais que lhes conferem propriedades físicas ou químicas adicionais. Estas são essencialmente obtidas do refino de

petróleo cru, os chamados óleos básicos minerais e da síntese de compostos relativamente puros com propriedades adequadas para o uso como lubrificantes, chamadas bases sintéticas.

Segundo a norma norte americana ASTM D 6074 que caracteriza óleos básicos lubrificantes hidrocarbonetos, determina que óleo básico seja uma base *stock* ou uma mistura de duas ou mais bases stocks usados para produzir óleo lubrificante acabado, usualmente em combinação com aditivos. Sendo assim o óleo básico é o principal constituinte do óleo lubrificante, podendo ser um derivado de petróleo obtido pelo processo de refino ou substâncias sintéticas geradas por reações químicas.

Por se tratar de processo operado por terceiros, muitas variáveis contribuem para que não se tenha nas refinarias produtos quimicamente idênticos com isso a *Association Technique de L'industrie Europeenne des Lubrifiants (ATIEL)* e o *American Petroleum Institute (API)*, adotaram um sistema de classificação levando em conta teor de enxofre, saturados e índice de viscosidade como base, especificados na tabela abaixo:

Tabela 4 - Classificação ATIEL/API para óleos básicos.

Grupo I	Grupo II	Grupo III
Saturados < 90%	Saturados > 90%	Saturados > 90%
Enxofre > 0,03 %	Enxofre > 0,03 %	Enxofre < 0,03 %
80 < IV < 120	80 < IV < 120	IV > 1 20
Grupo IV	Grupo V	Grupo VI
Polialfaoleofinas PAOS	Naftênicos, estere silicones, etc.	Polinternaoleofinas PIOS

Fonte: Carreteiro (2006).

Os básicos do grupo I são os minerais parafínicos obtidos pela rota de solvente, os do grupo II e III aqueles obtidos por hidrorrefino como hidrotratamento catalítico e hidrocrackeamento catalítico. Os do grupo IV são as polialfaolefinas, primeiros sintéticos de lubrificantes, os do grupo V todos os demais (naftênicos e demais sintéticos) e o grupo VI que são as polinternaoleofinas.

4.6.1 Óleos Básicos Minerais

Segundo Quelhas, óleos básicos minerais são aqueles que são obtidos através do petróleo, constituído de hidrocarbonetos parafínicos (alcanos) e naftênicos (cicloalcanos), com menor proporção de aromáticos, produzidos a partir de gasóleo da destilação à vácuo ou de óleos desasfaltados, originários de petróleos específicos.

A forma que estes podem ser classificadas vai então varias de acordo com o hidrocarboneto predominante na molécula: básicos naftênicos e básicos parafínicos, suas diferenças podem ser vistas na tabela abaixo:

Tabela 5 - Comparação característica de óleos básicos parafínicos e naftênicos

Propriedades	Parafínicos	Naftênicos
Índice de Viscosidade	Alto	Baixo
Ponto de Fluidez	Alto	Baixo
Volatilidade	Baixa	Alta
Resistência a Oxidação	Boa	Média
Carbo Naftênico, % típico.	20	40

Fonte: Quelhas, (2011)

4.6.2. Óleos Básicos Sintéticos

Segundo relatório técnico da ANP, no que diz respeito a sua composição os óleos básicos representa o componente mais importante e constituem mais de 75% da mistura. Como representam uma quantidade elevada da composição do óleo lubrificante, a qualidade do óleo básico está diretamente ligada ao desempenho do lubrificante e, conforme sua composição é alterada, muda-se, por conseguinte, sua aplicabilidade em máquinas e equipamentos mais modernos. Algumas das especificações mais modernas têm limites tão severos que o uso de básicos superiores passa a ser obrigatório

Embora ainda sejam utilizados básicos minerais, cresce em todo o mundo a demanda por óleos com características específicas de qualidade e que atendam determinados mercados. Dessa forma, é cada vez maior o uso de produtos sintéticos, tais como as polialfaolefinas, que possuem maior resistência a altas temperaturas, maior estabilidade oxidativa e menores variações de viscosidade com a variação de temperatura (maior índice de viscosidade). (ANP, 2016).

4.6.3. Óleos Básicos Vegetais

Levando em conta a questão ambiental e a crescente demanda de gasto populacional, a fim de buscar novos investimentos o mercado tem exigido a utilização de novas fontes de energia, mais baratas, limpas e renováveis. A substituição de derivados de petróleo por produtos de base vegetal (biomassa) tem um papel crucial, dada sua natureza renovável, menor toxicidade, biodegradabilidade e uma disponibilidade relativamente ampla. Essa

realidade, bastante perceptível para os combustíveis, não é diferente para os óleos lubrificantes.

Os biolubrificantes surgem como alternativas aos compostos tradicionais derivados do petróleo, uma vez que são provenientes de fontes renováveis e apresentam excelente lubricidade. A demanda de biolubrificantes no mundo, em 2011, foi de 505.600 toneladas. Correspondente a uma participação de 1,4% do mercado global, estimado em 35 milhões de toneladas e com a expectativa de atingir, no ano de 2018, uma demanda de 785.000 toneladas, o que representaria um crescimento de 6,6% durante os anos de 2013 a 2018.

De acordo com Rizvi, além de serem biodegradáveis, os óleos vegetais apresentam vantagens como lubricidade, boa relação propriedades como viscosidade e temperatura, baixa volatilidade, não são tóxicos e não carcinogênicos. Contudo apresentam a desvantagem de possuir baixa estabilidade oxidativa e propriedades a baixa temperatura.

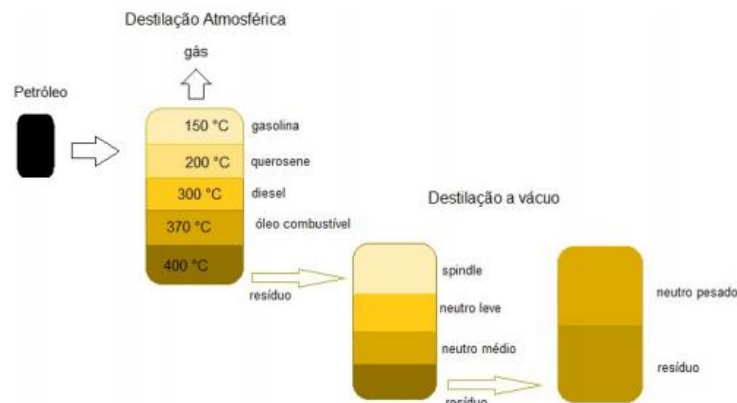
4.7. Mecanismos de Refino

Como já mencionado é a partir do tipo de petróleo utilizado e da qualidade requerida para o produto final é possível decidir as medidas para refino, sendo possível a adoção de uma das medidas mencionadas abaixo, onde são mais comuns à rota convencional e o hidrefino.

4.7.1. Destilação atmosférica

O objetivo da destilação atmosférica em uma refinaria de lubrificantes é a preparação da carga (matéria – prima) para as demais etapas. O petróleo é destilado, onde são gerados combustíveis e resíduos atmosféricos, este ultimo passa por destilação á vácuo sendo extraídas na primeira fase as frações de interesse: *spindle*, neutro leve e neutro médio e na próxima torre o neutro pesado. O resíduo de vácuo da segunda torre é encaminhado para desasfaltação a propano.

Figura 4 - Esquema da destilação a vácuo



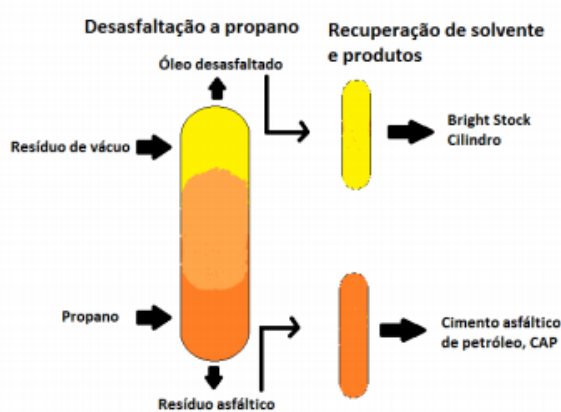
Fonte: Melo (2015).

4.7.2. Desasfaltação a propano.

Este processo tem por objetivo extrair, por ação de um solvente (propano líquido em alta pressão), um gasóleo, que seria impossível obter por meio da destilação. Como subproduto de extração, obtém-se o resíduo asfáltico, que, conforme o tipo de resíduo de vácuo processado e a severidade operacional pode ser enquadrado como asfalto ou como óleo combustível ultraviscoso.

Quando o objetivo é a produção de lubrificantes, então o óleo desasfaltado irá gerar, em função de sua viscosidade, o óleo básico Brightstock ou o óleo de cilindro. O cimento asfáltico de petróleo, CAP, é um subproduto obtido pela recuperação do solvente, estes lubrificantes inacabados irão passar por outros processos para melhoria de qualidade.

Figura 5 - Esquema da desasfaltação a propano



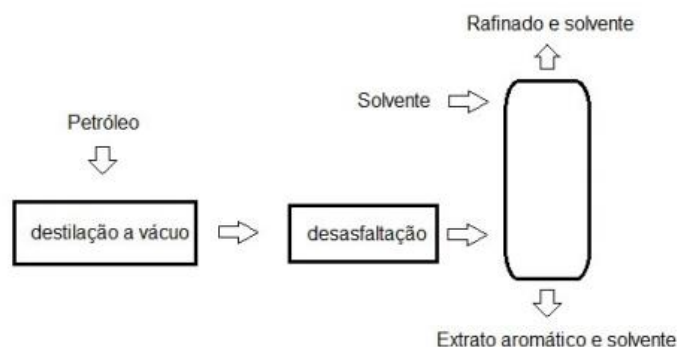
Fonte: Melo (2015).

4.7.3. Desaromatização a furfural

A desaromatização a furfural, como o próprio nome sugere, consiste na extração de compostos aromáticos polinucleados de altas massas molares por meio de um solvente específico, no caso o furfural. Um óleo lubrificante pode trabalhar em condições de alta e baixa temperatura, esperando-se dele um comportamento o mais uniforme possível em relação à viscosidade. Sabe-se que os compostos causadores das maiores flutuações de viscosidade são justamente os aromáticos. Assim sendo, quando os aromáticos são retirados de um corte lubrificante, assegura-se uma menor variação da viscosidade com a temperatura.

A propriedade que mede o inverso da variação da viscosidade com a variação da temperatura é chamada de índice de viscosidade (IV). Quanto maior o IV, menor a variação da viscosidade com a temperatura. A desaromatização a furfural tem, então, por objetivo aumentar o índice de viscosidade de óleos lubrificantes. O subproduto desse processo é o extrato aromático, um óleo pesado e viscoso, que pode ser utilizado como óleo extensor de borracha sintética, ou pode ser adicionado ao “pool” de óleo combustível da refinaria. O produto principal, o óleo desaromatizado, é estocado para seu posterior processamento, na unidade de desparafinação a Metil-Isobutil-Cetona (MIBC).

Figura 6 - Esquema representativo da desaromatização



Fonte: Melo (2015).

4.7.4. Desparafinação.

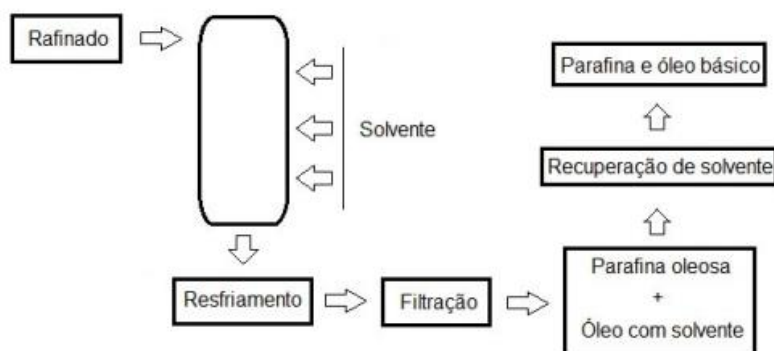
Um lubrificante colocado num equipamento, inicialmente opera em condições ambientais de temperatura, ou em alguns casos em baixas temperaturas, uma vez que a máquina, em geral, não é aquecida. O óleo deve ter, então, em tais condições, possibilidades de escoamento adequado para que a lubrificação não fique comprometida, necessitando, em função disto, apresentar baixo ponto de fluidez. Para que esta característica seja alcançada,

deve-se remover as cadeias parafínicas lineares, uma vez que estas são responsáveis pela baixa fluidez do óleo.

A remoção das n-parafinas é feita com o auxílio de um solvente que, em baixas temperaturas, solubiliza toda a fração oleosa, exceto as parafinas, que permanecem em fase sólida. Em face da baixa viscosidade reinante no meio, em função da grande quantidade de solvente presente, é possível fazer-se uma filtração, separando-se. O óleo desparafinado é enviado à estocagem intermediária, de onde seguirá para o processo de hidroacabamento, enquanto a parafina oleosa será também estocada, podendo ter dois destinos.

Caso exista no conjunto de lubrificantes uma unidade de desoleificação de parafinas, ela deve ser aí processada, com o propósito de produzir parafinas comerciais. Se essa opção não existir, o destino será sua adição ao gasóleo, que será processado no craqueamento catalítico.

Figura 7 - Esquema representativo da desparafinação.



Fonte: Melo, 2015.

4.7.5. Hidroacabamento

O óleo obtido após desaromatização e desparafinação ainda possui alta corrosividade, devido a compostos de enxofre, e baixa estabilidade, devido à presença de olefinas e compostos contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre. O hidroacabamento visa remover esses compostos por meio da adição de H₂.

O óleo é submetido a uma corrente de hidrogênio na presença de um catalisador sob temperatura e pressão controladas. Após a reação, o excesso de hidrogênio é retirado por arraste e os gases H₂S e NH₃ por injeção de vapor de água. O óleo sofre, então, uma secagem a vácuo.

A produção de óleos básicos por hidrorrefino se baseia na conversão das moléculas indesejáveis presentes no petróleo cru em outras mais adequadas à finalidade do produto pela adição de hidrogênio na presença de um catalisador. Uma das vantagens do hidrorrefino é a baixa dependência que este possui em relação à origem do petróleo cru processado.

Figura 8 - Esquema geral da rota convencional.



Fonte: Melo (2015).

4.8. Propriedades físico – químicas dos óleos lubrificantes.

A qualidade de um lubrificante é atestada após aplicar e avaliar o seu desempenho através de bancada que fazem simulações da realidade de operação e testes onde são desenvolvidos vários ensaios laboratoriais produzem informações necessárias para determinar o desempenho dos óleos, denominado de especificação do produto, onde serão abordados e descritos aqui os principais testes baseado em Normas Brasileiras Registradas (NBR), dos métodos da *American Society for Testing and Materials (ASTM)* e da *Deutsche Norm (DIN)*. (Portaria nº 129 da ANP, 1999).

Também é a partir das características físico químicas do óleo básico que podem ser definidos em que tipo de lubrificante acabado eles podem ser utilizados, existindo diversos parâmetros a serem avaliados. Dentre estes se destacam as propriedades descritas a seguir:

4.8.1. Viscosidade

A viscosidade do óleo tem importância fundamental na lubrificação hidrodinâmica, que vem a ser a capacidade de formar uma película protetora entre as partes móveis de uma máquina ou equipamento. Essa propriedade que determina o valor de sua resistência ao cisalhamento e dá-se primariamente devido à interação entre as moléculas do fluido. (Carreteiro, 2006).

Esta propriedade é a que determina o valor da resistência desse óleo ao cisalhamento, que vem a ser a tensão gerada por duas ou mais forças atuando na mesma direção e em sentido igual ou oposto. A viscosidade de um fluido depende da temperatura em que ele se encontra e, que, portanto, ao se reportar um valor para esta propriedade é necessária que fique claro em qual temperatura a medida foi obtida. A variação da viscosidade com a temperatura é um fator a ser avaliado, visto que é desejável que a lubrificação de um determinado sistema seja a mesma em todas as condições de operação. Existem diversas formas de expressar o comportamento da viscosidade em função da temperatura, sendo a mais usual na indústria o índice de viscosidade.

Na indústria de petróleo, é muito utilizada a viscosidade cinemática (ν) conforme Equação 1 que é definida como sendo a relação entre a viscosidade absoluta (η) e a massa específica (ρ), cuja unidade é mm^2/s ou centistokes (cSt) em homenagem a George Stokes:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (\text{Equação 1})$$

A viscosidade é determinada em aparelhos denominados viscosímetros. Os viscosímetros normalmente são divididos em três tipos:

- Viscosímetros capilares: são baseados na taxa de fluxo de um fluido através de um capilar de pequeno diâmetro. A taxa de cisalhamento pode ser variada numa faixa desde próximo de zero a $10^6 \text{ segundos}^{-1}$ mudando o diâmetro do capilar e a pressão aplicada.
- Viscosímetros rotativos: o torque aplicado a um eixo em rotação é a medida da resistência de um fluido ao fluxo.
- O simulador de partida a frio, o viscosímetro mini-rotativo e o viscosímetro *brookfield*: são viscosímetros rotativos. A taxa de cisalhamento pode ser alterada mudando as dimensões do rotor, a folga entre o rotor e estator e a velocidade de rotação.
- Outros tipos de viscosímetros: viscosímetro *saybolt*, *engler*, *redwood*, *hoppler* etc. (Runge et al, 1994).

4.8.2 Índice de Viscosidade

A sensibilidade da viscosidade à temperatura é importante nos óleos lubrificantes. Geralmente, é desejável uma pequena alteração de viscosidade com a temperatura. O método

mais utilizado para avaliar a relação viscosidade versus temperatura usa um número empírico denominado índice de viscosidade ou IV. Esse método foi desenvolvido por Dean e Davis, em 1928 (Figura 2.2). Um alto IV indica uma relativamente pequena alteração da viscosidade com a variação da temperatura. O índice de viscosidade descreve o comportamento viscosidade versus temperatura de um óleo em relação a um sistema de dois óleos hipotéticos, ambos com valores arbitrariamente escolhidos, zero e cem. Os óleos hipotéticos de referência são escolhidos de modo a terem a mesma viscosidade a 100° C do óleo em estudo. São usadas duas equações para determinar o índice de viscosidade:

➤ Para $IV \leq 100$:

$$IV = \frac{L-U}{L-H} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

➤ Para $IV > 100$:

$$IV = \frac{\text{anti log } N-1}{0.00715} \quad (\text{Equação 3})$$

$$IV = \frac{10^{n-1}}{0,00715} \quad (\text{Equação 4})$$

$$IV = \frac{\text{LOG } H - \text{LOG } U}{\text{LOG } Y} \quad (\text{Equação 5}).$$

Onde:

IV = índice de viscosidade;

Y = viscosidade cinemática (cSt) a 100° C do óleo cujo IV está sendo calculado;

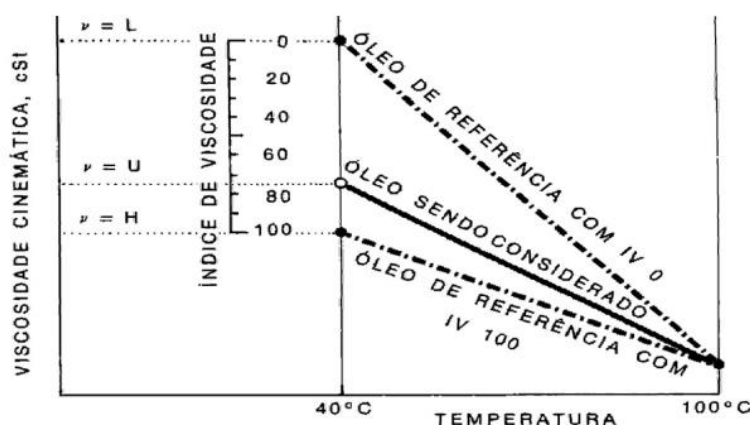
U = viscosidade cinemática (cSt) a 40° C do óleo cujo IV está sendo calculado;

L = viscosidade cinemática (cSt) a 40° C de um óleo cujo IV = 0, tendo a mesma viscosidade cinemática a 100° C que o óleo cujo IV está sendo calculado;

H = viscosidade cinemática (cSt) a 40° C de um óleo de IV 100, tendo a mesma viscosidade cinemática a 100° C que o óleo cujo IV está sendo calculado.

Os valores de L e H , encontram-se tabelados no método ASTM D 2270 (ASTM, 2004)

Figura 9 - Gráfico de índice de viscosidade.



Fonte: Rein, S.W.(1978).

4.8.3. Ponto de Fulgor

Indica possível presença de compostos voláteis e inflamáveis no óleo. É definido como a menor temperatura, sob determinadas condições de teste, na qual o produto se vaporiza em quantidade suficiente para formar com o ar uma mistura capaz de inflamar-se momentaneamente quando se aplica uma chama piloto sobre a mesma. O método mais usual de realizar esta análise é através do método *Cleveland* conforme NBR 11341 (2004). realizado em vaso aberto, confunde-se muito esta análise com ponto de combustão que vem a ser a temperatura na qual os vapores de óleo se queimam de modo contínuo, o resultado desta análise é expresso em °C.

4.8.4. Ponto de Fluidez.

Vem a ser a mínima temperatura pela qual o óleo ainda flui, esta é determinada com ensaio D-97-05, da ASTM por meio de resfriamentos sucessivos de amostra de óleo colocada em frasco de vidro a intervalos de 3 em 3°C, verifica-se se o óleo ainda é capaz de fluir. É uma propriedade muito importante e tem que ser sempre considerada, principalmente quando há possibilidade do lubrificante ser usado em climas frios, pois caso o mesmo chegue a condições de não fluir acarretará em danos ao equipamento.

4.8.5. Índice de Acidez Total

É uma medida da quantidade de substâncias ácidas presentes no óleo e indica a eficiência do processo de neutralização dos resíduos ácidos resultantes do tratamento do óleo, conforme NBR 14248 (2004). O resultado é expresso em mg KOH/g.

O IAT é calculado através da equação:

$$\text{IAT} = \frac{(A-B) \times 5.61}{m} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

A = ml de solução de KOH 0,1 N gastos com a titulação da amostra.

B = ml de solução de KOH 0,1 N gastos com a titulação em branco.

m = massa em gramas da amostra.

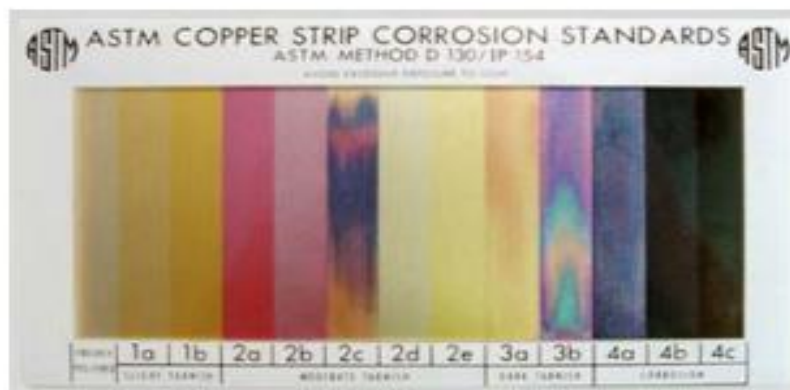
4.8.6. Índice de Basicidade Total (TBN)

O IBT (índice de basicidade total) ou TBN (*total base number*) é a medida da alcalinidade em termos de miligramas de KOH equivalente ao ácido clorídrico gasto para titular pH = 4,0 até de um grama de óleo. Determina a capacidade de um óleo de motor para neutralizar os ácidos formados durante a queima de combustíveis.

4.8.7. Corrosividade

Dá uma indicação relativa do grau de corrosividade do óleo. Esse teste é realizado colocando-se uma lâmina de cobre polida numa amostra de óleo a 100o C, durante 3 horas. O resultado é dado em função da coloração da lâmina de cobre, que é expresso em um número seguido de uma letra. Existe uma tabela de cores fornecida pela ASTM D 130.

Figura 10 - Tabela Comparativa de grau de corrosividade



Fonte: norma ASTM D 130.

4.8.8. Perda por Evaporação (Noack)

Avalia as perdas dos hidrocarbonetos mais leves do óleo, quando submetidos por uma hora a 250° C e pressão de 1,5 mm de Hg. O resultado é expresso em percentagem de perda por evaporação.

4.8.9. Cor

Normalmente esta propriedade indica a uniformidade do produto, assim considera-se uma faixa a qual a cor deve variar para que o produto possa ser identificado pela aparência, através da norma ASTM D-155. As variações de cor em um óleo lubrificante, podem indicar uma possível contaminação ou indícios de oxidação.

4.9. Especificações dos óleos básicos lubrificantes rerrefinados.

O óleo lubrificante básico rerrefinado, podendo ser denominado parafínico neutro médio rerrefinado (“PNMRR”) ou parafínico neutro leve rerrefinado (“PNLR”), possui todas as características necessárias para ser aditivado e voltar ao mercado. Ele deve cumprir com rigorosas especificações que são baseadas nos mesmos métodos utilizados para a caracterização do óleo lubrificante comercial novo, onde as propriedades físico-químicas citadas a cima devem ser atendidas.

Considerando alguns pontos como:

- Que compete à ANP implementar a política nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis, com ênfase na garantia do suprimento de derivados de petróleo, gás natural e seus derivados, e de biocombustíveis, em todo o

território nacional, e na proteção dos interesses dos consumidores quanto a preço, qualidade e oferta de produtos.

- Considerando a grande influência da qualidade do óleo básico no desempenho e características do lubrificante acabado.
- Considerando a necessidade de estabelecer as responsabilidades dos agentes de mercado envolvidos na produção, importação e comercialização de óleos básicos lubrificantes.
- Considerando a necessidade de se regular o mercado de lubrificantes, promovendo no país a permanência de produtos e insumos adequados ao consumidor brasileiro;

A ANP, no uso das atribuições legais que lhe foram conferidas pela Portaria ANP nº 118 de 23 de fevereiro de 2017, tendo em vista as disposições da Lei nº 9.478, de 06 de agosto de 1997, e suas alterações, e com base na Resolução de Diretoria nº 80, de 8 de fevereiro de 2017, estabeleceu padrões para a produção e especificação de óleos básicos

Tabela 6 - Especificação dos principais óleos básicos.

CARACTERÍSTICAS	PNL 30*	PNM 55*	PNP 95*	PBS 30*	PBS 33*
Aparência	Limpido	Limpido	Limpido	Limpido	Limpido
Cor ASTM, máx. ASTM D 1500	1,5	2,5	3,5	8,0	6,5
Viscosidade, cSt a 40° C NBR 10441 ASTM D 445	27 – 33	50 – 62	94 – 102	anotar	anotar
Viscosidade, cSt a 100° C NBR 10441 ASTM D 445	anotar	anotar	anotar	28,5 – 32,7	30,6 – 34,8
Índice de Viscosidade, min. NBR 14358 ASTM D 2270	100	95	95	95	95
Ponto de Fulgor, °C, min. NBR 11341 ASTM D 92	200	220	230	280	280
Ponto de Fluidez, °C, máx. NBR 11349 ASTM D 97	-6	-3	-3	-3	-3
Índice de Acidez Total, mg KOH/g, máx. NBR 14248 ASTM D 974	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Cinzas, % massa, máx. NBR 9842 ASTM D 482	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
Resíduo de Carbono Ramsbottom, % massa, máx. NBR 14318 ASTM D 524	0,10	0,15	0,20	0,90	0,70
Corrosividade ao cobre, 3h a 100° C, máx. NBR 14359 ASTM D 130	1	1	1	1	1
Perda por Evaporação teste NOACK máx. NBR 14157 DIN 51581	16	-	-	-	-

* PNL 30 – Parafínico Neutro Leve 30 *PNM 55 – Parafínico Neutro Médio 55 *PNP 95
Parafínico Neutro Pesado 95

* PBS 30 – Parafínico Bright Stock 30 *PBS 33 – Parafínico Bright Stock 33

Fonte: ANP (2017).

4.10. Mercado de óleos básicos

Todas as tendências apontam para a utilização cada vez maior de óleos básicos de melhor qualidade, ou seja, dos grupos API II e III. As refinarias brasileiras só produzem grupo I e muito pouco do rerrefino oferece grupo II aos formuladores. A produção mundial está com super oferta e os investimentos em novas refinarias no Brasil não saem do papel.

Em estimativa dada pelo portal (Lubes, 2018) o primeiro quadrimestre de 2018 marcou um recorde histórico nas importações de óleos básicos lubrificantes, ao atingir as 200 mil toneladas, correspondentes a cerca de 222 mil metros cúbicos. Esse volume representa um aumento de 111%, em relação ao mesmo período do ano passado, e mais da metade de toda a importação de 2017. O volume importado nesses quatro primeiros meses do ano também superou a produção local das refinarias brasileiras. O maior volume importado, até este ano, pertencia ao ano de 2011, que ultrapassou os 189 mil m³ no mesmo período.

Os números do mercado podem ser vistos na tabela abaixo, disponíveis no portal lubes:

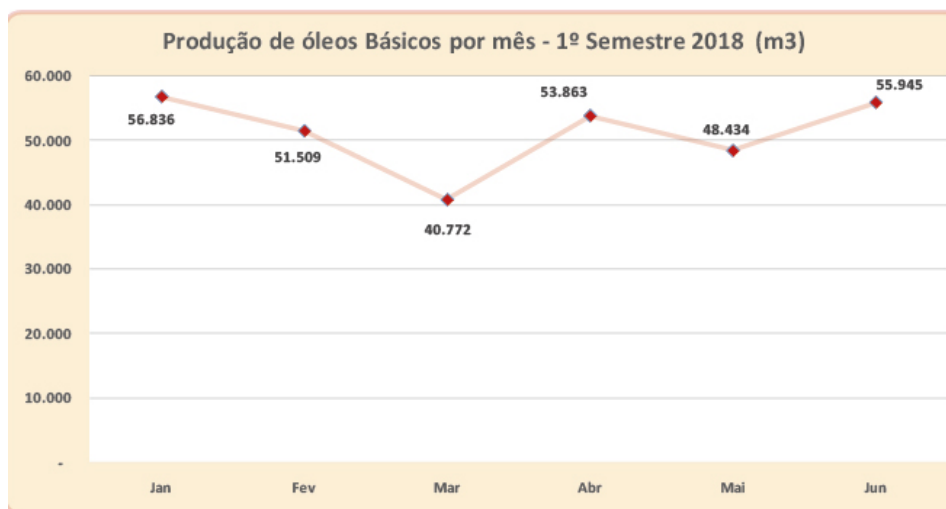
Tabela 7 - Valores de mercado referente a óleos básicos.

Óleos acabados		625.500 m ³
Óleos básicos		700.985 m ³
Produção refinarias	307.359	43,8%
Rerrefino	121.781	17,4%
Importação	273.411	39,6%
Exportação	1.576	0,2%

Fonte: portal Lubes, 2018.

A produção de óleos básicos nas refinarias do Brasil terminou o semestre com um total em torno de 307,4 mil metros cúbicos, significando um aumento de 2,5% com relação ao mesmo período do ano passado. O mês de maio também teve influência na redução dos números finais.

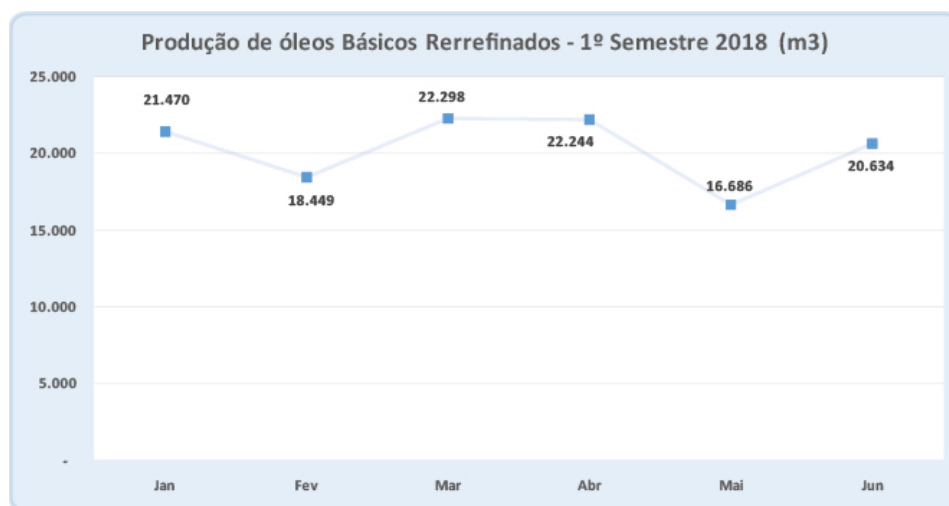
Gráfico 1 - Produção de óleo básico nas refinarias brasileiras.



Fonte: Portal Lubes, 2018.

A indústria do rerrefino colocou no mercado brasileiro, no primeiro semestre de 2018, um total de cerca de 122 mil m³, representando algo como 17,4% do mercado brasileiro total de óleos básicos.

Gráfico 2 - Venda de óleo básico rerrefinado no primeiro semestre de 2018



Fonte: Portal Lubes, (2018).

O mercado de óleos básicos é movimentado pelas indústrias automobilísticas e de fabricação de equipamentos industriais. Pois, estes requerem lubrificantes específicos que necessitam de óleos básicos de qualidade e de aditivos que atendam e melhorem suas performances. Existe a estimativa que 60% dos óleos básicos produzidos no Brasil foram

destinados à fabricação de óleo automotivos, 28% para óleos industriais e o restante outras aplicações como produção de graxas, fluídos de refrigeração e etc.

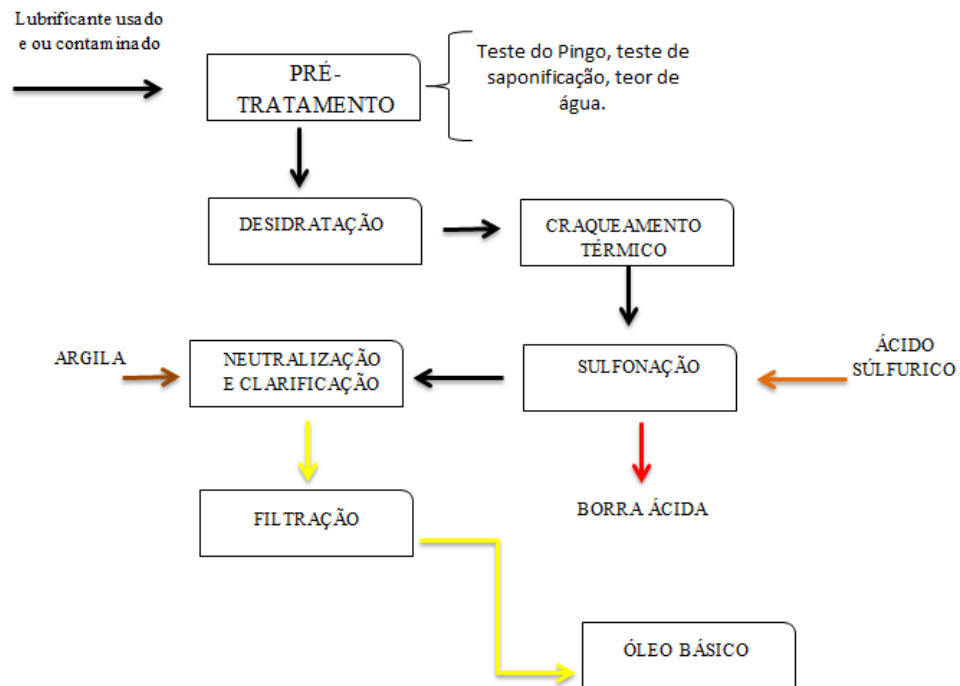
5. Metodologia

A metodologia deste trabalho foi dividida em quatro etapas, sendo: (I) pesquisa bibliográfica em livros e artigos que contemplassem o assunto de processamento de hidrocarbonetos, bem como suas características específicas e funcionalidade, a qual serviu como base para fundamentação teórica; (II) detalhamento das etapas do funcionamento do rerrefino, bem como condições reais de processo; (III) análise do controle da qualidade do óleo produzido baseado em normas regulamentadoras; (IV) comparativo da eficácia e funcionalidade dos óleos rerrefinado com os de primeiro refino.

5.1. Descrição do processo

Todo processo que aqui será sequenciado e demonstrado foi realizado dentro de uma empresa, localizada no pólo industrial da cidade de Manaus-AM, que tem seu princípio o método ácido argila criado por Bernd Meiken desenvolvido na Alemanha Ocidental, muitos rerrefinadores no Brasil usam esse processo. Os inconvenientes são o alto custo de produção, tendo em vista o maior consumo de ácido sulfúrico e argila ativada, geração de maior quantidade de borra ácida. A vantagem é poder tratar pequenas quantidades de óleo usado e as instalações requerem menores investimentos iniciais e compreende as etapas vistas no esquema e descrição abaixo:

Figura 11 - Fluxograma do processo ácido sulfúrico-argila

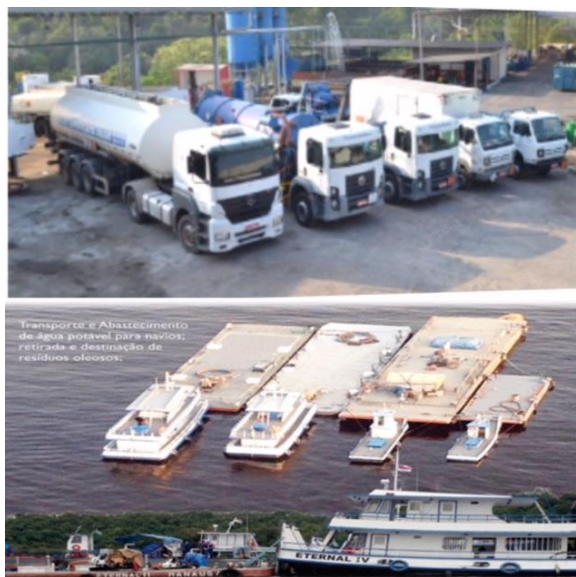


Fonte: autor (2018).

- **Pré - tratamento**

- a.) O OLUC recebido proveniente da coleta é descarregado na caixa receptora através de bomba de engrenagem, a empresa apenas refina os óleos que são coletados por sua própria frota, seja esta via terrestre ou fluvial, pois, desta forma é possível que se assegure a confiabilidade do óleo a ser recebido.

Figura 12 - Frota de coleta de OLUC rodoviária e fluvial regulamentada pela ANP



Fonte: site Eternal (2016).

O óleo contaminado é primeiramente analisado para conferir o teor de água e de leves presentes, além de determinar a presença de material saponificável, isto acontece quando óleo passa através de um filtro de tela, para retirar as impurezas grosseiras e é armazenado num tanque por 24 horas a uma temperatura de 50 °C, cuja finalidade é separar a água livre como também algumas impurezas insolúveis. Considera-se o óleo apto para o processo quando este apresenta teor de água e de leves menor que 20% e quando na análises de saponificação o óleo não apresentar uma consistência pastosa.

O índice de saponificação está relacionado ao teor de óleo vegetal presente no OLUC. Embora não seja permitido, é comum a mistura de óleo de cozinha usado com OLUC o que ocorre principalmente devido ao desconhecimento da população sobre as diferenças entres os resíduos e as formas de tratamento adotadas para cada um deles.

Esta análise consiste em um teste conhecido como o teste da gota ou do pingo e muito assemelha-se a uma cromatografia em papel, onde pinga-se uma gota de OLUC em uma folha de papel de filtro e se observar o padrão de absorção do líquido. Quando é gerado um círculo com cor uniforme, normalmente escura, é indício de que o OLUC está homogêneo, quando se percebe a formação de um círculo claro ao redor do contorno escuro indica a presença de contaminantes como água, combustível ou outro solvente e, quanto maior esta circunferência, maior a quantidade deste tipo de contaminante. Vale ressaltar que esse método não é

padronizado e obrigatório e cada rerrefinador desenvolve os seus padrões de comparação e define o que é aceitável para o seu processo.

- b.) **Unidade de beneficiamento de óleo (UBO):** o óleo com teor de água $\geq$ a 20% é destinada para UBO e então é descarregado na caixa separadora de água e óleo (CSAO) que possui uma malha de filtro, que tem a finalidade de reter todos os contaminantes grosseiros restante no óleo. O volume armazenado temporariamente é controlado realizando-se a drenagem da água separada do óleo e transferindo-se o óleo separado da água para os tanques de armazenamento. Quando o óleo é considerado pronto, inicia-se a operação de filtragem com a finalidade de retirar o particulado presente no óleo. Sendo direcionado para o tanque temporário de armazenamento, quando esse OLUC atinge o teor de água $\leq$ 5%, segue ao processo de desidratação e craqueamento no rerrefino.

Figura 13 - Unidade de Beneficiamento de óleo em uma empresa na cidade de Manaus

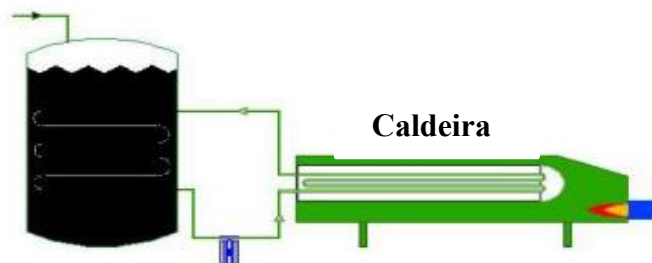


Fonte: autor (2018).

- **Processo**

- a.) **Desidratação térmica:** esta é primeira etapa do processo de rerrefino de OLUC, onde o óleo é circulado continuamente desde o vaso de craqueamento para o aquecedor de passagem e pode variar de uma temperatura de 120 a 160 °C, normalmente nesta planta chega-se 150°C, sob pressão normal com a finalidade de remover o teor de água emulsionado no óleo.

Figura 14 - Sistema de Termocraqueamento

Desidratador

Fonte: Site da IPS (2010).

b.) Craqueamento térmico: nesta etapa as substâncias presentes no OLUC são quebradas em moléculas menores, facilitando as reações que ocorrerão posteriormente. É a fase, a qual o óleo desidratado é aquecido na faixa de 315°C a 330°C, sob pressão negativa (a vácuo) e força centrífuga para retirar constituintes leves em forma de gases. No craqueamento é muito importante o controle da qualidade do vácuo e da temperatura porque dependendo da qualidade deste conseguimos alterar a quantidade de ácido ser adicionado. O controle da abertura da válvula de descarga da bomba do trocador é fundamental e deve ser aberta lentamente. O vácuo no craqueador não deve ter grandes oscilações, caso isso ocorra o fechamento da descarga da bomba do trocador de calor deve ser rápida, e assim que o vácuo recuperar retomar a manobra, com os mesmos cuidados, esse processo deve durar em torno de 3 horas em altas temperaturas. Após atingir a temperatura necessária, o óleo fica em circulação contínua sem aquecimento. Pode ser considerado um dos principais passos, principalmente no que consiste o método ácido-argila, pois aumenta o rendimento total, acabando por reduzir a quantidade de ácido sulfúrico necessário na etapa de sulfonação.

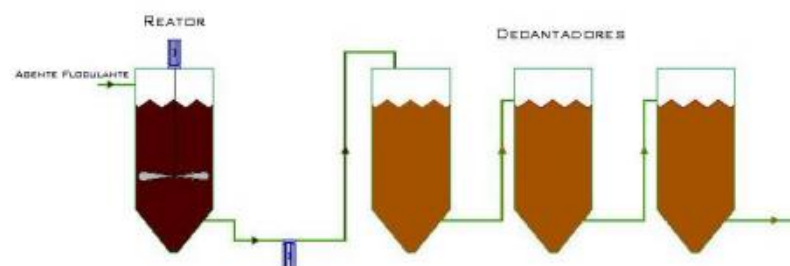
Figura 15 - Tanque de termo craqueamento



Fonte: o autor (2018).

c.) **Processo de Sulfonação e Decantação:** para que se realize a sulfonação o óleo que vem da etapa de craqueamento passa por resfriamento, onde é necessário atingir no reator uma temperatura entre 58 a 68°C e ainda possui algumas quantidades de compostos oxidados a serem separados, por isso é necessário a atuação do ácido sulfúrico, que varia no processo de 9 a 11% do volume de óleo a ser tratado. O óleo sulfonado deve permanecer minimamente 24 horas em repouso para permitir que o ácido sulfúrico oxide e precipite por arraste os contaminantes químicos e metálicos sedimentando-se, formando uma borra ácida (FIGURA 18) no fundo do tanque decantador. Após 24 horas, esse resíduo deve ser retirado para neutralização e é destinado dentro da empresa para queima no incinerador.

Figura 16 - Sistema de Tratamento Ácido.



Fonte: site do IPS (2010).

d.) Processo de Neutralização e Clarificação: após transferência do OLUC sulfonado para o vaso de clarificação é adicionado a argila de terra fuller® com a finalidade de adsorver os produtos de oxidação e efetuar a clarificação. A argila de terra fuller (FIGURA 18) encontra-se acondicionado em sacos de 25 kg e armazenado em container. Nesta etapa o óleo é circulado continuamente entre o vaso de clarificação e o aquecedor de passagem até atingir uma temperatura entre 300 a 330°C, sob pressão negativa, vácuo, sendo este responsável pela fase de neutralização, pois faz o arraste dos constituintes leves bem como busca diminuir a acidez. Após atingir a temperatura necessária, o óleo deve ficar em circulação contínua e com injeção de vapor sem aquecimento durante 3 a 4 horas.

A etapa de clarificação é a qual faz-se uma estimativa do andamento do processo e da qualidade do óleo básico rerrefinado a ser gerado, após as horas de vapor indicada é coletada uma quantidade de amostra para serem analisados ponto de fulgor, índice de acidez total e viscosidade a 40°C, quando aprovado o óleo segue para a próxima fase.

Na etapa de clarificação foram feitos testes quanto ao tempo em que o óleo é submetido a aquecimento e quantidade de horas de vapor, pois, ao serem avaliadas as propriedades físico-químicas destes em laboratório havia uma incidência contínua de reprovações nas análises características que acabavam por atrasar a continuidade do processo e tornando-o conseqüentemente mais custoso.

Figura 17 - Tanque de clarificação



Fonte: o autor, (2018).

e.) Processo de Filtragem e Centrifugação: quando o óleo atinge a temperatura desejada, inicia-se a operação de filtragem, onde este que vem misturado ao agente clarificante passa por um sistema de filtros-prensa e mangas, para a retirada dos particulados, o óleo que sai pelas torneiras do filtro é direcionado para o tanque de armazenamento temporário de neutro médio rerrefinado primário. Pode-se dar início à centrifugação esta etapa é realizada para remover as partículas sólidas que não foram removidas com o filtro prensa (FIGURA 18), para que este agora óleo básico rerrefinado em seu estado final passe por análises laboratoriais que atendam e se enquadrem nos parâmetros internos baseados na resolução da ANP.

Figura 18 - Amostras resultantes de etapas do processo - borra ácida (esquerda), torta do filtro prensa (centro), argila de terra fuller (direita) antes do processo.



Fonte: autor (2018).

A partir desse tratamento dá-se início a terceira etapa da metodologia deste trabalho, a comprovação da qualidade do óleo, o qual na etapa final pode ser denominado de neutro médio rerrefinado ou *spindle*, este ultimo retirado da segunda destilação do processo. A qualidade dada a um óleo lubrificante é atestada a posterior avaliação do seu desempenho em uso, o qual está associado a composição química do mesmo, resultante do petróleo bruto, do refino dos aditivos e do balanceamento da formulação, estes fatores designam aos lubrificantes qualidades físicas e químicas que permitem o controle da uniformidade e qualidade do óleo.

Por isto, faz-se necessário que as amostras passem por ensaios laboratoriais para que sejam simuladas condições de aplicação do lubrificante, que são um conjunto de valores que representa a média de cada característica atendendo a uma faixa de tolerância e limites de enquadramento de cada fabricação, que se denomina especificação onde em sua totalidade obedecem a normas NBR's e ASTM's, estas especificações estão descritas na tabela abaixo, usada como padrão laboratorial:

Tabela 8 - Especificação de óleo básico Grupo I

ENSAIOS	MÉTODO	Clarificação (NMRR - 40)	Clarificação (NMRR - 55)	Clarificação (Spindle)	Neutro Médio Rerrefinado- 40	Neutro Médio Rerrefinado- 55	Spindle Rerrefinado	Bright Stock (PBS 33)
Aparência	-	Limpida	Limpida	Limpida	Limpida	Limpida	Limpida	Limpida
Cor ASTM, máx.	ASTM D1500	-	-	-	3,5	3,5	2,0	5,5
Viscosidade Cinemática, cSt a 40°C	NBR 10441 ASTM D445	Min. 38	Min. 52	Min. 10	36 a 46	50 a 60	8 a 14	Monitorar
Viscosidade Cinemática, cSt a 100°C	NBR 10441 ASTM D445	-	-	-	Monitorar	Monitorar	Monitorar	30,6 a 34,7
Índice de Viscosidade, min.	NBR 14358 ASTM 2270	-	-	-	95	95	90	95
Ponto de Fulgor, °C, min.	NBR 11341 ASTM D92	230	230	164	215	215	155	293
Ponto de Fluidez, °C, máx.	NBR 11349 ASTM D97	-	-	-	-3	-3	-3	-3
Índice de Acidez Total, mg KOH/g, máx.	NBR 14248 ASTM D974	0,07	0,07	0,07	0,05	0,05	0,05	0,05
Corrosividade ao Cobre, 3h a 100 °C, máx.	NBR 14359 ASTM D130	-	-	-	1b	1b	1b	1b
Densidade 20/4 °C	ABNT NBR 7148 ASTM D1298	-	-	-	Monitorar	Monitorar	Monitorar	Monitorar
Perda por Evaporação teste NOACK máx.	NBR 14157 ASTM D5800	-	-	-	Monitorar	Monitorar	-	-
Grau NAS, máx.	NAS 1638	-	-	-	9	9	9	-

Fonte: ANP nº 669/2017.

A última e quarta etapa desta metodologia consistem no comparativo entre os óleos de primeiro refino e do rerrefinado em busca de comprovar que no final de todo o processo teremos óleo básico puro e de alta qualidade.

6.Resultados e Discussão

A seguir, serão relatadas com mais detalhes as etapas de pré-tratamento, tratamento e aperfeiçoamento do OLUC realizadas a fim de analisar os resultados e discuti-los.

6.1. Testes iniciais

O material contido nos caminhões é analisado para adequação dos seus processos, o óleo chega ao laboratório de acordo com a (Figura 19), cor escura, com inúmeros contaminantes e odor característico. Os ensaios realizados como já mencionados são: índice de saponificação, teste de gota ou pingo, e teor de água.

Figura 19 - OLUC recebido na empresa para processo de rerrefino

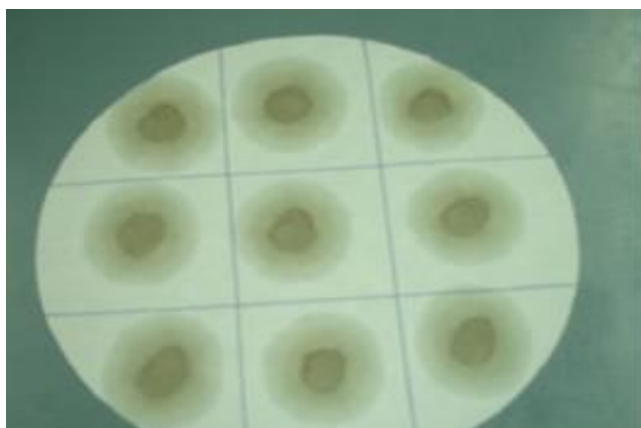


Fonte: o autor (2018).

➤ Teste do pingo

Todo OLUC que dá entrada na empresa passa por essa etapa de teste, cujo objetivo é identificar a homogeneidade deste óleo e a presença ou não de contaminantes. Uma gota do óleo é pipetada para se obter a percolação em papel semipermeável.

Figura 20 - Teste do pingo realizado para caracterizar OLUC



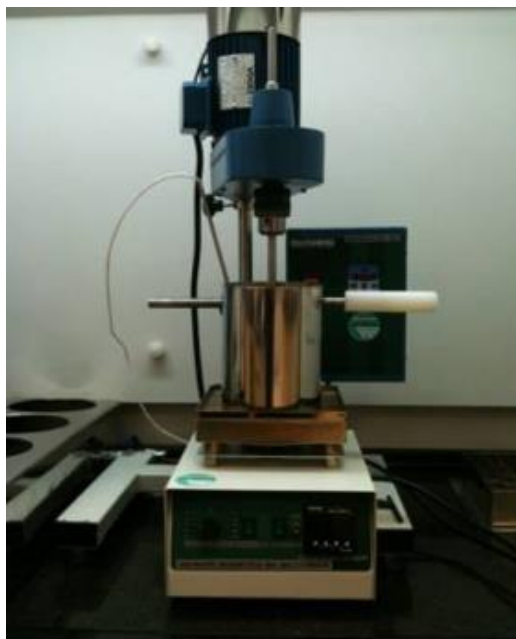
Fonte: autor (2018).

Levando em conta o fato de a coleta ser realizada nas mais diversas condições, não é possível que se tenha um padrão de OLUC recebido para o processo, por isso realizar essa análise se torna uma das etapas para condicionar o padrão do nosso óleo e atestar sua qualidade, dependendo destas condições podemos obter como resultado apenas a avaliação se o óleo é bom ou ruim.

➤ Teste de Saponificação.

Este é o segundo teste realizado na etapa de pré-processo que também é feito para caracterizar a nossa matéria prima buscando identificar material saponificável através de um teste qualitativo por meio do aquecimento e agitação de uma mistura de OLUC, verificação do aumento de viscosidade da mesma. Caso o óleo saponifique este não pode ser utilizado para rerrefino, é destinado para a unidade de beneficiamento do óleo para ser tratado e posteriormente está apto para ser feito novos testes.

Figura 21 - Realização de teste de saponificação do OLUC



Fonte: autor (2018).

➤ Destilação de águas e leves

Essa etapa de análise é de extrema importância, pois, diferente das outras que a obtenção de resultados tende a ser qualitativa, esta nos permite quantificar o teor de água presente no óleo e é a partir desta estimativa que se torna possível destinar o óleo para seu processo específico, sendo rerrefino ou unidade de beneficiamento – UBO. Um exemplo dos resultados desta análise pode ser visto na tabela abaixo, para entrada de óleo referente ao mês de junho de 2018.

Tabela 9 - Dados referentes ao recebimento e destinação de OLUC na empresa durante o mês de junho 2018.

Data de Recebimento	% Água presente	Volume recebido (m3)	Destino
01/06/2018	8	8000	Rerrefino
04/06/2018	5	1850	Rerrefino
04/06/2018	7	1200	Rerrefino
05/06/2018	10	1200	Rerrefino
05/06/2018	5	3400	Rerrefino
06/06/2018	8	11000	Rerrefino
07/06/2018	9	28000	Rerrefino
07/06/2018	20	4700	UBO
08/06/2018	3	13000	Rerrefino
08/06/2018	5	4600	Rerrefino
11/06/2018	20	5000	UBO
12/06/2018	20	13000	UBO
12/06/2018	6	3000	Rerrefino

13/06/2018	8	700	Rerrefino
14/06/2018	5	2000	Rerrefino
15/06/2018	0	2200	Rerrefino
15/06/2018	4	14700	Rerrefino
18/06/2018	5	1700	Rerrefino
19/06/2018	5	2000	Rerrefino
20/06/2018	5	13000	Rerrefino
21/06/2018	8	3200	Rerrefino
22/06/2018	4	2000	Rerrefino
22/06/2018	0	4250	Rerrefino
25/06/2018	10	3300	Rerrefino
25/06/2018	23	11500	UBO
26/06/2018	10	4800	Rerrefino
27/06/2018	10	2450	Rerrefino
28/06/2018	20	12500	UBO
29/06/2018	5	2790	Rerrefino
29/06/2018	12	2800	Rerrefino

Fonte: autor (2018).

Após serem realizados os testes a cima o laboratório junto ao setor do rerrefino liberam para a destinação correta do óleo a depender do seu enquadramento, a partir da Tabela 9 permite-se afirmar que levando em conta um mês com constante volume de óleo recebido apenas cerca de 16.66% destes não atendem as especificações necessárias para serem direcionadas diretamente para o rerrefino, sendo necessário ser encaminhados para a unidade de beneficiamento do óleo. Esses dados são importantes levando em conta que não é possível antes dos testes uma caracterização típica do OLUC recebido, com isso a diferença destes é enorme, visto que nenhum óleo é semelhante ao outro.

6.2. Processo.

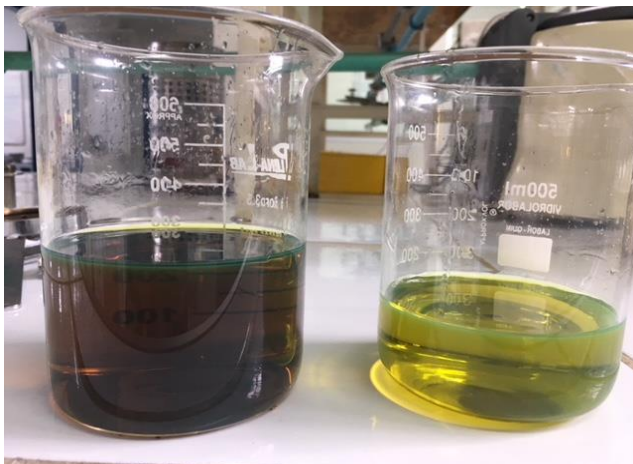
Depois que o processo tem inicio e todas as variáveis como temperatura, pressão abertura e fechamento de bombas e válvulas estão alinhadas para as primeiras etapas que são o craqueamento e sulfonação, tem-se inicio uma das fases mais importantes do processo a clarificação e neutralização, onde o objetivo é a absorção de materiais particulados e outros contaminantes ainda presentes, bem como retirar os leves ainda existentes através do vapor o que caracteriza a neutralização, a argila adicionada no processo é a terra fuller e normalmente no processo é usado 60 sacos que totalizam em 1500 kgs para uma batelada cheia, esse quantidade muda de acordo com o volume de óleo a ser tratado, o processo deve ser submetido a aquecimento por 4 horas a temperatura de até 330 °C, antes de ser retirada uma amostra para análise laboratorial para estimar a qualidade do básico rerrefinado, contudo nesta etapa do processo muitos problemas vinham se repetindo quanto a aprovação deste óleo nas especificações exigidas segundo a tabela 8.

Quanto às análises foi possível identificar pequenas variações quando se compara viscosidades do óleo clarificado com o óleo básico final, foi possível visualizar um decréscimo de cerca de 2 a 4 cSt, o que deve-se diretamente ao processo a qual o mesmo é produzido. Em algumas amostras após 3 ou 4 horas de vapor os mesmos eram reprovados com faixa de viscosidade baixa, cerca de 49 a 51 cSt levando em conta a permitida pela especificação de 52 cSt (TABELA 8), algumas possíveis causas foram identificadas tais como qualidade do vapor e horas de aplicação do mesmo, levando em conta a adequação a faixa de viscosidade mais abrangente instituída pela resolução ANP nº 669/2017, com isto as viscosidades passaram a se enquadrar quase em sua totalidade às especificações.

Outra análise expressiva nesta etapa é o de índice de acidez total, O IAT do óleo foi analisado através de uma titulação, conforme NBR 14248 (2004). IAT é a quantidade de base expressa, em miligramas de hidróxido de potássio, necessária para neutralizar todos os constituintes ácidos presentes em um grama de amostra. As amostras foram pesadas e o reagente de titulação foi adicionado e bem agitadas para uma mistura completa. A titulação foi feita com a solução de hidróxido de potássio 0,1N. Titulou-se até o momento em que a amostra passou da cor laranja para a cor verde, ficando esta coloração por 15 segundos.

Com essa análise obteve-se mais amostras consideradas reprovadas, que passaram de 3 a 4 horas de vapor. Este problema foi solucionado à medida que foi proposto e testado a retirada da amostra com menor tempo de vapor, cerca de 1 hora 30 minutos a 2 horas, e também com menor temperatura. Anteriormente, era coletada para análise a temperatura de 300 a 340°C típica do processo, e foi visto que ao esperar o resfriamento para 170°C (Figura 22) os resultados foram mais eficientes e o numero de amostras aprovadas dentro das especificações foi aproximadamente 100%.

Figura 22 - Amostras de clarificação do OLUC – amostra coletada com temperatura de 300 °C (esquerda) e amostra coletada após mudança do processo para resfriamento a 170 °C



Fonte: o autor (2018).

Na tabela abaixo é possível visualizar um comparativo das análises antes (mês de maio) e depois (mês de junho) das mudanças no processo para adequação dos resultados dentro das especificações. Dentre as três propriedades viscosidade, índice de acidez total e ponto de fulgor, pode-se perceber que a análise de viscosidade atingiu 100% de resultados positivos, quanto ao ponto de fulgor obtivemos um aproveitamento de 85,7%.

Tabela 10 - Dados comparativos as análises de clarificação antes e depois de mudanças no processo

Viscosidade (cSt)		IAT (mgKOH/g)		Ponto de Fulgor	
Antes (maio)	Depois (junho)	Antes (maio)	Depois (junho)	Antes (maio)	Depois (junho)
52,8	55	0,09	0,02	228	234
48,7	52,6	0,08	0,01	230	232
49	53	0,05	0,03	230	234
50,6	56	0,07	0,05	226	230
51,6	54,3	0,09	0,06	230	230
54,3	55,6	0,08	0,05	232	232
53,5	55,2	0,08	0,04	234	236
52,7	54,6	0,07	0,026	230	238
51,8	54,3	0,05	0,03	228	240
55,6	59,2	0,06	0,07	230	232
56,1	58,2	0,06	0,04	232	230
52,2	56,3	0,04	0,04	226	228
49,5	53,9	0,09	0,05	228	228
53,6	57,6	0,08	0,06	228	230
52,9	54,2	0,08	0,07	226	232
49,8	55,6	0,07	0,02	232	234
50,9	57,3	0,06	0,01	230	238
52	54,9	0,03	0,01	232	236

54,5	59,6	0,04	0,01	234	230
55,7	54,3	0,05	0,05	224	228
51,8	56,1	0,05	0,07	230	232
53,2	55,6	0,08	0,08	230	234

Fonte: o autor (2018).

Estes testes foram proveitosos tanto para análise quanto para beneficiamento do processo em si em questão de custo e gasto de vapor e redução do tempo do processo, dessa forma os óleos ao serem aprovados no laboratório são mandados para a troca de calor para passarem pelas últimas etapas do refino que é a filtração, para isso o óleo é resfriado para poder passar pelo filtro prensa (FIGURA 23) onde as últimas partículas contaminantes são retidas.

Figura 23 - Filtro prensa utilizado para reter as ultimas partículas em suspensão no óleo



Fonte: autor (2018).

Na filtração outro resíduo é gerado, a denominada “torta de argila”, que precisa também ser destinada a incineração dentro da empresa, em seguida o óleo que sai pelas torneiras do filtro é direcionado para o tanque de armazenamento temporário de neutro médio rerrefinado - NMRR primário e então passa pela ultima fase de retirada de partículas sólidas ainda restantes depois do filtro, à centrifugação.

Figura 24 - Tanque de armazenamento de neutro médio rerrefinado



Fonte: autor (2018).

No final do processo, após o neutro médio está no tanque de armazenamento é possível que se calcule e estime a eficiência do processo bem como suas perdas durante o tratamento, isto pode ser visto na tabela a seguir:

Tabela 11 - Exemplo de dados referentes à eficiência e perda final do óleo

Data	Eficiência	Perca
sex,01/06/18	60,38%	39,62%
ter, 05/06/18	78,26%	21,74%
qua,06/06/18	67,50%	32,5%
qui,07/06/18	74,11%	25,89%
qui, 07/06/18	75,77%	24,23%
sáb, 09/06/18	65,68%	34,32%
seg, 11/06/18	78,45%	21,55%
ter, 12/06/18	73,05%	26,95%
qua, 13/06/18	67,68%	32,32%
qui, 14/06/18	74,11%	25,89%
seg, 18/06/18	64,19%	35,81%
qui, 21/06/18	66,88%	33,12%
seg, 25/06/18	62,17%	37,83%
qua, 27/06/18	73,75%	26,25%
qui, 28/06/18	62,53%	37,47%

Fonte: autor (2018).

6.3. Controle da Qualidade

Para maior controle dos constituintes e contaminantes ainda existentes do processo que possam afetar a qualidade do óleo lubrificante é realizada a análise dos elementos

químicos através da tecnologia de EDRFX esta análise não é realizada continuamente e nem obrigatória para este tipo de óleo, diferente da viscosidade que é considerado um dos parâmetros fundamentais. Este primeiro é avaliado os teores de cálcio, magnésio, zinco, fósforo que são constituintes dos aditivos e também teor de enxofre que pode ser considerado o contaminante proveniente do processo de rerrefino.

Para que se fosse possível avaliar a qualidades destes e correlacionar assim as características necessárias para com os óleos de primeiro refino, foram analisados seguindo o regimento de portaria 130/99 da ANP, os ensaios realizados de: viscosidade cinemática a 40 °C e 100 °C analisadas obedecendo a NBR 10441 (2007), utilizando o viscosímetro cinemático e capilar atlantic, o índice de viscosidade, perda por evaporação noack, ponto de fulgor, índices de acidez (IAT), índices de basicidade (IBT), cor, densidade e corrosividade à lâmina de cobre. Todos estes ensaios realizados foram baseados em normas ABNT NBR ou ASTM.

Figura 25 - Amostra de neutro médio rerrefinado já em estado final e análise laboratorial de viscosidade, ponto de fulgor vaso aberto e densidade



Fonte: autor (2018).

6.4. Resíduos Gerados

O processo de rerrefino gera resíduos que devem ser destinados de forma correta e que dependem de características específicas. Na desidratação e na destilação onde são extraídos os

hidrocarbonetos leves gera água contaminada com óleo, esta água é direcionada para a estação de tratamento de efluentes, ETE, onde é tratada e retorna para uso dentro da própria planta para resfriamento térmico, enquanto os hidrocarbonetos leves são usados como combustíveis na caldeira.

A etapa de sulfonação com ácido sulfúrico gera borra ácida que é neutralizada e direcionada para incineração ou coprocessamento. Já os resíduos dos filtros prensa que são tortas de argila são encaminhados para coprocessamento.

Figura 26 - Incinerador (a cima) - local de queima de resíduo. ETE (abaixo) - local de destinação de água de desidratação e destilação



Fonte: o autor (2018).

6.5. Refino x Rerrefino

O óleo básico do rerrefino através da comprovação de todos os testes laboratoriais e atendimento a especificações técnicas são capazes de apresentar características similares e até mesmo superiores que as do óleo básico de destilação direta. Isto se explica devido ao cisalhamento das moléculas durante a fase de aplicação do óleo virgem.

No rerrefino além de serem separadas, as impurezas são destruídas. O óleo de primeiro refino contém de 65 a 85% de moléculas estáveis, enquanto o óleo rerrefinado contém de 80 a 95%, possuindo maior teor parafínico e qualidade que pode exceder a do óleo original.

A tabela a seguir apresenta os resultados dos parâmetros obtidos para o óleo básico de primeiro refino, comparando com o que a portaria ANP 129/99 exige dos produtores, bem como, os resultados das análises encontradas na amostra de óleo básico rerrefinado produzido na empresa, comparando com o que a portaria ANP 669/17 exige das empresas de rerrefino.

Tabela 12 - Comparação dos Parâmetros Analisados com as Exigências da ANP

Características	Óleo Básico	Exigência	Óleo Básico	Exigência
	Neutro médio (refino)	ANP 129/99 (Neutro médio)	Neutro médio (rerrefinado)	ANP 669/17 (Neutro médio)
Aparência	Límpida	Límpida	Límpida	Límpida
Cor	3.0	2.5	L. 2.5	4.0
Viscosidade, cSt a 40°C	54.12	50-62	56.98	50 – 60
Viscosidade, cSt a 100°C	7.59	-	7.93	-
Índice de Viscosidade	103	95	101	95
Ponto de Fulgor	224	220	228	215
Ponto de Fluídez	-6	-3	-12	-3
Índice de Acidez Total	0.03	0.05	0.026	0.05
Corrosividade ao cobre	1A	1B	1B	1B

Fonte: do autor comparado com dados da ANP (2018).

7. Conclusão

Por tratar-se de um estudo qualitativo os quais as análises propostas dão se por lotes de meses distintos, a totalidade dos resultados desta metodologia, permitiu visualizar a grande viabilidade e importância do processo de rerrefino para indústria e para o mercado na Amazônia, levando em conta a preocupação deste processo para com o meio ambiente aliados a qualidades dos produtos distribuídos, muito pode ser feito para que a capacidade dos óleos lubrificantes básicos e acabados do Brasil com ênfase na cidade de Manaus se tornem reconhecidos.

Os resultados obtidos indicam que o óleo básico rerrefinado atende as especificações exigidas pela ANP 130/99. Fazendo uma análise comparativa do óleo básico rerrefinado com as especificações exigidas pela ANP 129/99, para o óleo de primeiro refino, o produto só teria não conformidade na cor, pois o limite exigido é 2,5 e o resultado foi 3. As empresas de rerrefino poderiam alcançar cores melhores, porém seria financeiramente inviável, pois aumentaria os custos com insumos do processo. Estes resultados foram possíveis devido ao avanço das tecnologias de rerrefino, que permitem a produção de produtos de qualidade compatíveis aos de primeiro refino, podendo ainda afirmar ser um processo com eficácia de 60% a 79% e perdas pontuais em algumas etapas do processo, principalmente na sulfonação.

Com tais resultados, pode-se afirmar que o rerrefino é o destino legal e mais correto para o OLUC, o qual gera óleo básico rerrefinado que em questões dos parâmetros exigidos pela ANP, de mesma qualidade dos óleos básicos de primeiro refino ou até com propriedades melhores, podendo assim ser utilizado em formulações para óleos lubrificantes de alta qualidade.

Além deste projeto apresentar viabilidade técnica, o que significa poder ser realizado com os procedimentos de engenharia e equipamentos disponíveis e também de viabilidade econômica, também observou-se soluções tecnológicas de ultima geração que buscam otimizar e beneficiar a planta de processo da refinaria, onde todas as medidas foram extremamente eficazes no que diz respeito a qualidade dos óleos lubrificantes produzidos e redução do tempo de rotação de todo o sistema, sem deixar a desejar ou enquadrar nenhuma especificação.

Quanto ao futuro do mercado, é importante ressaltar que a evolução dos óleos para motores automotivos aponta uma tendência de aumento do consumo de óleos básicos sintéticos e do grupo III. Para isto os rerrefinadores precisam investir em mudanças do seu

processo para conseguir adequar-se e acompanhar o mercado e não produzirem apenas o óleo básico grupo I, que como demonstrado no decorrer deste trabalho é o tipo de óleo produzido pela refinaria em questão. De forma clara o rerrefino não representa somente a conservação de um recurso renovável, mas também garante a economia de divisas para o país.

Outro ponto que é alvo de futuros estudos para esta refinaria é gerar menores quantidades de resíduos, esses com menores emissões, podendo ter início com um tratamento melhor da borra ácida através da aplicabilidade de filtração por ultra-membrana, a qual já possui estudos que comprovam sua eficácia para a redução e melhor tratamento deste resíduo.

Referências

AMBIENTEBRASIL. 2003. Reciclagem de Óleos Lubrificantes. Ambiente Brasil. [Online] 2003. [ambientebrasil.com.br/Reciclagem de Óleos Lubrificantes](http://ambientebrasil.com.br/Reciclagem%20de%20Óleos%20Lubrificantes). Acesso em: 15/10/2018.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Resolução ANP número 19, de 18 de Junho de 2009. Artigo primeiro, parágrafo único, 2009.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, portaria número 128, de 30 de Julho de 1999. Estabelece a regulamentação a atividade industrial de rerrefino de óleo lubrificante usado ou contaminado a ser exercida por pessoa jurídica sediada no País, organizada de acordo com as leis brasileiras, 1999.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis portaria número 129, de 30 de Julho de 1999. Estabelece o Regulamento Técnico ANP nº 004/99, que especifica os óleos lubrificantes básicos de origem nacional ou importado para comercialização em território nacional, 1999.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, portaria número 130, de 30 de Julho de 1999. Estabelece o Regulamento Técnico ANP nº 005/99, que especifica os óleos básicos rerrefinados, 1999.

CARRETEIRO, R. P. e MOURA, C. R. S. 1987. Lubrificantes e Lubrificação. s.l. : Makron Books, 1987.

IBAMA-MMA. 2008. Manual de procedimento - Fiscalização das atividades relacionadas a óleos lubrificantes usados ou contaminados. Brasília: s.n., 2008.

LUBES EM FOCO, Rerrefino: Um enfoque ecológico, acesso em 15/10/2018.

MOREIRA, S. C. 1980. Introdução à reciclagem de óleos lubrificantes. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo, 1980.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAIS E COMBUSTÍVEIS. Relatório Técnico CPT nº 96/2013 - Panorama do Rerrefino no Brasil. 2013.

PETROBRÁS. Apresentação sobre o Mercado Nacional de Óleos Lubrificantes Básicos. s.l. : 3º Encontro com o mercado, 2013.

- PETROBRÁS. 1999. Lubrificantes fundamentos e aplicações. Rio de Janeiro: s.n., 1999
- QUELHAS, A. D. et al. Processamento de Petróleo e Gás. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2011.
- RALDES, E. ASSIS, V. P. e ORNELAS, R.B. 1981. Motivo para reflexão; Atualidades. 1981.
- RAY, M.S.1989. Chemical engineering design project. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1989.
- RIZVI,S.Q. A. A Comprehensive Review et Lubricant Chemistry, Technology, Selection and Design. West Conshohocken: ASTM, 2009.
- SINDICOM. 2010. Produção de Lubrificantes. Sindicato Nacional das Empresas Distribuidores de Combustíveis e Lubrificantes (Brasil).
- SINDIRREFINO. 2010. Índices de coleta de óleos lubrificantes. Sindicato Nacional da Indústria do Refino de Óleos Minerais.
- SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE RERREFINO DE ÓLEOS MINERAIS. Acesso em 12/10/2018.
- TRISTÃO, J. A. M., JUNIOR, V. S. e TRISTÃO, V. T. V. 2011. Gestão Ambiental de Resíduos de Óleos Lubrificantes: o Processo de Refino. São Paulo: s.n., 2011