



8º Simposio de Ensino de Graduação

ANALISE E PESQUISA DA VARIAÇÃO DE COR GARDNER EM COLOFONIA LIQUIDA TROPICAL

Autor(es)

FERNANDA RUY

Orientador(es)

LAURIBERTO PAULO BELEM

1. Introdução

A colofônia líquida é comercialmente conhecida como breu, e se origina do processo de destilação da goma resina extraída do pinheiro. Os tipos de colofônia são definidas através dos tipos de pinheiro e a região onde as plantações estão localizadas. No Brasil, predomina-se as variações Tropicais (p.ocarpa, p.bahamensis) em Minas Gerais, Sul da Bahia e região de Avaré/SP e Eliotti no Rio Grande do Sul e Paraná, este último considerado como breu mais nobre, por se apresentar com cor mais clara.

Nos processos de resinas e derivados é utilizado como matéria-prima e não existe nenhuma diferença química no processamento, quando se utiliza as colofônias de origem distintas, porém, colofônias tropicais apresentam a cor mais escura que as eliottis. O fato de apresentar a coloração mais escura não afetaria o processo se o material estivesse no limite máximo da especificação aceita.

O material estava apresentando a coloração acima do limite aceitável e impactava diretamente no processo, impossibilitando a comercialização, pois também são utilizados como matéria-prima em processos químicos. As principais resinas produzidas são fúmaricas, maleicas, ésteres de glicerina e ésteres de pentaeritritol e são utilizadas para processos de adesivos, colas de fraldas e absorventes, goma de mascar, ceras de frutas, ceras depilatórias, tintas, entre outros. Alguns desses processos, principalmente os adesivos e colas, requerem ésteres com coloração bem clara.

1.1 GOMA RESINA

Os breus são definidos por fonte: goma resina obtida através do pinheiro; resina de madeira, da extração de solvente orgânico de troncos de pinheiro virgem e resina de tall oil, obtida pela destilação de tall oil, subprodutos obtidos sob a forma de sabões de extração alcalina da madeira durante o processo Kraft. Todos os três tipos de goma resina consistem principalmente de C20 diterpenos monocarboxílicos. O termo "ácidos resínicos" é genérico, incluindo ácidos terpênicos não voláteis, encontrados em resinas vegetais em geral (incluindo a madeira, o córtex, pinheiros e outras coníferas).

Além dos ácidos resínicos, o breu contém materiais neutros e outros componentes ácidos (ácidos graxos no breu de tall oil), cuja composição depende do método de transformação empregado. O conteúdo dos outros componentes de resina não-ácido (neutros) pode variar de 5% a 15% ou mais e apresentam cerca de 2% de material volátil.

1.2 A Química do breu

Os ácidos resínicos são diterpenos monocarboxílicos, o mais comum deles apresentam fórmula molecular C₂₀H₃₀O₂. Com muito poucas exceções, os ácidos resínicos do pinheiro pertencem a três classes básicas: abiéticos, pimáricos e isopimáricos.

Os quatro ácidos abiéticos são: abiético, neoabiético, palaustrico, e levopimárico, diferem apenas na localização de suas duas duplas ligações. Todas as ligações duplas são endocíclicas exceto o ácido neoabiético que são exocíclicas.

Os ácidos pimáricos e isopimáricos diferem apenas no C13. O ácido isopimarico e ácidos sandaracopimaricos são classificados na mesma família, mas diferem na localização de uma ligação dupla.

1.3 Oxidação do breu

A instabilidade do breu à oxidação está relacionada principalmente ao sistema de dupla ligação conjugada dos ácidos abiéticos. Este tipo de estrutura presta-se às reações de oxigênio, as reações de isomerização, hidrogenação e desidrogenação ao passo que as estruturas de ácido não-conjugados de resina são menos reativos. O breu pode ser estabilizado pela remoção da insaturação conjugada através de reações de hidrogenação e desidrogenação.

Os sistemas de ligações duplas conjugadas dos ácidos abiéticos, oferecem sítios reativos para preparar os derivados de breu, são também responsáveis pela cor, um dos problemas mais preocupantes com a resina. O amarelecimento ou descoloração da resina é atribuído à oxidação, que pode ocorrer quando o breu ou seus derivados são expostos ao oxigênio atmosférico durante períodos prolongados, ou a temperaturas elevadas na presença de ar, como em alguns processos de refino.

A estabilidade oxidativa dos breus foi estudada por vários processos. Uma abordagem à questão é medir o ganho de peso resultante da captação de oxigênio. Numa das investigações, descobriu-se que o breu isomerizado ainda quente e no estado em pó ganhou 6-8% em peso em 90 dias e 11-13% em cinco anos. Breus mostram aumento no peso na oxidação, que se correlacionam com o teor de ácido abiético; o ácido abiético puro dá um ganho de peso de 23,5% após a exposição ao ar durante cinco anos. A rapidez da oxidação do ar nas condições ambientes é demonstrada por cromatografia gasosa (utilizando uma metodologia adequada) do breu.

A caracterização de breus e derivados de breu à suscetíveis oxidações podem ser feito por métodos mais rápido, incluindo a medida do consumo de oxigênio (índice de peróxidos) ou através de determinação de exotérmicas de alta pressão, calorimetria de varredura. Os ácidos palaútricos, levopimáricos e ácidos neoabiéticos não oxidam quando expostos ao ar, mas o ácido abiético ganha peso rapidamente e se torna colorido. A autooxidação do ácido abiético deve ser mostrada para proceder principalmente por um mecanismo em cadeia de radicais livres e é acompanhada por isomerização e descarboxilação oxidativa.

1.4 A Química da Cor

Nenhuma das pesquisas relatadas em ácidos resínicos ou de breu oxidado lidou especificamente com a química de formação de cor. O único relato de ácidos resínicos colorido é que, para o n-dione amarelo, 7,11 oxiabiético-8-n-18-enoate de metila, obtido pela oxidação do 13?-abietico-8-enoate, com terc-butilcromato, sua presença ainda não foi demonstrada no breu. A partir da discussão anterior, é óbvio que a fotoquímica e a fotossensibilização das reações estão envolvidas na autooxidação com catálise provável de metal e fotossensibilizadores acidentalmente presentes. Tem sido demonstrados pelos efeitos de contaminantes de ferro no tratamento de "goma resina" e da constatação de que a adição de um extrato de pinheiro iso-octano aumentou consideravelmente a taxa de ácido levopimárico oxidado. A questão da cor é ainda mais complicada por reações de componentes não ácidos, como o metoxi-tibenes e contaminantes fenólicos. Melhorias na tecnologia de fracionamento tem proporcionado uma cor mais clara de breus de tall oil. Outras propostas para a remoção de cor de resina envolve, por exemplo, a absorção, em carbono, redução, reação com ácidos de Lewis, uso de inibidores de oxidação e solventes, enxofre orgânicos, têm sido relatados para limitar a formação de cor durante a esterificação. Apesar destas melhorias, a cor do breu e produtos derivados permanece como problema crítico. Um esforço de pesquisa sobre a química fundamental da formação de cor é extremamente necessário. Existem pesquisas relacionadas a qualidade dos pinheiros e a variação de cor realizadas pelas Universidade de São Paulo. Segundo Brito, Barrichelo e Gutierrez (1980),

Em estudo sobre a qualidade do breu e terebentina de pinheiros tropicais, o breu obtido de *Pinus insularis*, foi o que apresentou melhores valores para cor e ponto de amolecimento., porém ofereceu terebentina de pior qualidade, devido ao baixo teor de alfa e beta pineno nela existentes. As resinas de *Pinus elliotti* e *Pinus Caribaea* produziram derivados com qualidade razoável para uma exploração comercial. Analisado a cor do breu das diferentes espécies, obteve-se os resultados: cor sete para os breus originados do *pinus elliotti* e *pinus oocarpa*, cor seis para *pinus* de origem *caribaea* e *bahamensis* e cor oito para *pinus* de origem *kesiyya*. De um modo geral, quanto a qualidade dos breus em relação à cor, observa-se que com exceção do *Pinus Caribaea* var. *bahamensis* os demais se apresentaram bastante claros, com valores acima de X (Metodologia: Cor Gardner).

2. Objetivos

O trabalho teve como objetivo analisar e pesquisar através de métodos laboratoriais quais os possíveis fatores que alteram a cor gardner em colofônia líquida tropical e através dos resultados propor melhorias no processo para evitar a oxidação do material, evitando o impacto no produto final.

3. Desenvolvimento

A metodologia utilizada para o acompanhamento do estudo, consistiu na retirada de amostras de final de processo, durante o trajeto,

na descarga em tanque de armazenamento do destino e antes de ser utilizado no processamento de resinas. Os seguintes testes foram realizados: Estabilidade Térmica – O tratamento térmico é realizado em estufa em temperaturas e tempo definido. Tem como objetivo avaliar se o material sofre oxidação térmica nas condições de temperaturas propostas.

Cor Gardner – É uma unidade de medida de cor, representada por padrões que recebem numeração de acordo com uma escala (Fig. 1). É realizado através de preparo de solução e visualizado através de um colorímetro.

Índice de Hidroperóxidos – Determina o índice de peróxidos por iodometria em óleos e gorduras, através de uma reação de oxidação-redução, sendo o iodeto oxidado a iodo e posteriormente titulado com tiosulfato de sódio. Concentração por Cromatografia Gasosa - A metodologia para ácidos resínicos é baseada na pirólise que ocorre dentro do vaporizador do cromatógrafo à gás do sal tetrametilamonio gerando o ester metílico dos ácidos resínicos os quais serão identificados no cromatograma.

4. Resultado e Discussão

Os testes de Estabilidade Térmica mostraram que as amostras não oxidam com baixas e altas temperaturas. A variação que ocorre em um ponto na escala Gardner, é um parâmetro aceitável, pois considera-se que após o descarregamento do material, a cor varia até um ponto no máximo.

Índice de Hidroperóxidos

Os testes apontaram que as amostras de descarga de processo e após a estabilidade térmica não apresentam oxidação, ou seja, o material não está oxidado por variação de temperatura. Os valores apresentados durante o trajeto e no local do descarregamento apresentaram índices altos de oxidação, já os valores obtidos com as amostras do tanque de armazenamento, não apresentaram diferença significativa nos índices. O problema de oxidação no material inicia-se a partir do descarregamento e durante o trajeto. Quando descarregado e armazenado, pode-se dizer que os índices permanecem constantes.

Análise de Concentração de Ácidos Resínicos por Cromatografia Gasosa

Considerando que todos os lotes que foi recebido são de origem tropical e as mudas de pinheiro 100% caribea, solicitamos uma amostra de goma resina bruta para averiguar as concentrações dos ácidos resínicos antes do processamento.

Comparando os resultados das concentrações dos ácidos resínicos para a goma bruta da literatura e do lote de goma que foi utilizado antes do processamento da colofônia líquida lote 009, verificamos que não existe oxidação da goma. As concentrações estão muito próximas do ideal.

O ácido resínico de interesse para nosso processo é o Ácido Abiético, conforme literatura é o grupo de ácidos que sofre a oxidação diretamente.

Comparando os valores de referência e os valores obtidos em análise, verifica-se para todos os lotes que na descarga do processo o teor de ácido abiético está bem próximo do ideal.

As amostras analisadas após estabilidade térmica em estufa com variações de temperatura, também apresentaram desvios mínimos, ou seja, variações térmicas nessa escala não alteram as características do produto.

Os valores alterados de concentração são percebidos entre a descarga do material e transporte. As concentrações mantêm-se após a descarga e tanque de armazenamento, não ocorrendo variação.

Diante de todo o exposto, a hipótese de oxidação térmica foi descartada. Iniciou-se então um trabalho de averiguação em relação a oxidação pelo ar atmosférico.

Em visita ao processo da empresa fornecedora da colofônia líquida tropical, constatou-se uma falha de processo em relação ao armazenamento do material antes da descarga.

Conforme fluxograma e instrução de processo, a colofônia líquida tropical deve ser descarregada em tanques de armazenamento (balança ou pulmão) dependendo do seu uso. Esse sistema de processo é utilizado na planta de Salto que também é produtora de colofônia.

A descarga do material não é realizada em tanques- pulmão, é utilizado caixas de inox abertas, ou seja, o material está exposto ao ar atmosférico e conseqüentemente é esse o fator que está deteriorando a colofônia. O tempo que o material fica armazenado nessas caixas, até o embarque em carretas isotérmicas, é o suficiente para oxidar.

O caminhão que transporta o material é sempre o mesmo, e cada lote é sobreposto na carreta sem uma limpeza adequada, esses resíduos de material oxidado e cristalizado que ficam impregnados no fundo do caminhão, acabam contaminando os lotes seguintes, o que acelera o processo de oxidação desse material.

5. Considerações Finais

Como solução imediata do problema nos processamentos de resinas de breu, foi sugerido que os materiais oxidados fossem mantidos

segregados e somente fossem utilizados para processar resinas com cor gardner mais escura (acima de 9).

Para corrigir definitivamente o problema, foi sugerido uma melhoria no processo de colofônia tropical, através da implantação na unidade de produção, de tanques pulmão, com o objetivo de evitar a entrada de ar atmosférico e conseqüentemente evitar a oxidação do material.

Relativamente ao transporte do material, sugeriu-se que a cada novo carregamento, seja feita manutenção de limpeza na carreta, através da elevação de temperatura, e se necessário, que seja aplicado vapor, para evitar que o resíduo de material continue impregnado. Por meio desse tratamento, os resíduos vão ser eliminados e não contaminarão os lotes que serão carregados posteriormente.

Referências Bibliográficas

BRITO, J.O; BARRICHELO, L.E.G; GUTIERREZ, L.E; TREVISAN, J.F. Resinagem e qualidade de resinas de pinheiros tropicais. Disponível em:<<http://teses.usp.com.br>>. Acesso em 05 mar. 2009.

ZINKEL, Duane F.; RUSSELL, James. Naval Stores Production Chemistry Utilization,. 2. ed. New York, Pulp Chemicals Association, 1989.