



CIRCULAR TÉCNICA Nº 39

PBP/3.1.4

SEMINÁRIO: “*Resina de Pinus Implantados no Brasil*”

IPEF – INSTITUTO DE PESQUISAS E ESTUDOS FLORESTAIS
Depto. De Silvicultura – Curso de Engenharia Florestal – ESALQ-USP
Seção de Química, Celulose e Papel

Piracicaba – SP 11 e 12 de maio de 1978.

DESTILARIA PILOTO DE RESINAGEM

Rosely Maria Viegas Assumpção.
IPT – Centro Técnico em Celulose e Papel – São Paulo

IPEF – 10 ANOS DE INTEGRAÇÃO UNIVERSIDADE - EMPRESA

DESTILARIA PILOTO DE RESINA

Rosely Maria Viegas Assumpção

I. Introdução

O Instituto de Pesquisas Tecnológicas iniciou, por volta de 1968, estudos relativos a resina de Pinus spp tanto em, escala de laboratório quanto em escala piloto, em vista do potencial de matéria prima que deveria estar disponível nas próximas décadas, proveniente das áreas plantadas com essas espécies, através das leis governamentais de incentivo ao reflorestamento.

Inicialmente foram realizadas algumas experiências em escala de laboratório utilizando amostras de resinas, proveniente de estudos de resinagem que vinham sendo realizados pelo Instituto Florestal.

Os resultados foram animadores pois tanto o breu, quanto a terebintina obtidos eram de boa qualidade e poderiam vir a satisfazer as necessidades tanto do mercado interno quanto externo⁽¹⁾. Os ensaios de laboratório, no entanto, davam informações apenas quanto a qualidade e composição da resina bem como do breu e terebintina não permitindo levantar dados de processo necessários para avaliações de viabilidade técnico-econômica para implantação de unidades industriais.

De acordo com ⁽²⁾ um projeto, no seu sentido amplo, é o conjunto de antecedentes que permitem estimar as vantagens e desvantagens econômicas que decorrem da utilização de certos recursos de um país para a produção de determinados bens e serviços e sua realização significa introduzir na economia do país um elemento dinâmico que provoca repercussões em todo sistema. Assim, consta de várias etapas desde a sua elaboração até a sua realização final. Entre as várias fases existe uma denominada "engenharia de projeto", e como parte desta, estudos preliminares das características tecnológicas do projeto, em maior ou menor grau, incluindo-se entre eles, experimentos em escala piloto para demonstrar a possibilidade de se utilizar materiais ou procedimentos determinados e em que condições essa utilização é possível.

Encarando a introdução da indústria de "provisões navais" no Brasil como um projeto dentro da sua conceituação mais ampla, o Instituto de Pesquisas Tecnológicas decidiu montar uma usina piloto para destilação de resina de pinus spp com o objetivo de levantar dados fundamentais e dominar essa tecnologia de forma a apoiar projetos de instalações industriais.

II. A usina piloto - Processo semi-contínuo

II.1. Processo

Historicamente a extração de terebintina de resina bruta remonta a época pré-Colombiana, existindo no museu de Antropologia na cidade do México, um exemplar de um alambique a fogo direto. O processo de destilação da resina, a fogo direto foi utilizada até 1940 pela maior parte dos produtores e, nesse processo, a qualidade do breu era muito prejudicada, assim como também a terebintina saía contaminada com produtos de pirólise.

A utilização de vapor de água como fonte de aquecimento e para arraste da fração volátil melhorou sensivelmente a qualidade do breu e terebintina produzidos.

Na década de 1950 iniciaram estudos para utilização de colunas de destilação contínua para separação de breu e terebintina objetivando melhorar a eficiência do processo. Particularmente o aumento e diversificação do consumo de breu obrigaram a um aprimoramento da técnica de destilação a fim de que se conseguisse retirar, tanto a parte fixa como a volátil de melhor qualidade.

O processo contínuo desenvolvido em Ollustee - Florida, utilizando coluna de enchimento com anéis de Raschig^(3, 4), havia dado bons resultados e foi adotado como processo base para instalação de uma usina piloto no IPT (Fluxograma I).

Nesse processo a resina bruta proveniente, das áreas de resinagem e despejada num tanque reservatório que alimenta um tanque pré-aquecedor, sendo aquecida com vapor direto e indireto. Nesse estágio é adicionado ácido oxálico para precipitação do ferro contido na resina e terra diatomácea que vai agir como auxiliar de filtração. Atingida a temperatura desejada, a carga é transferida para o tanque de fusão onde é acrescentada terebintina para diluição da resina até um teor de 30-35% de terebintina na carga. A solução aquecida é filtrada a quente com auxílio de pressão de vapor e o filtrado recolhido num tanque de lavagem onde é deixado decantar por 4 a 8 horas numa temperatura de aproximadamente 80°C. Findo o tempo de decantação a solução lavada e filtrada é bombeada através de um pré-aquecedor tubular e introduzida no topo de uma coluna contendo anéis de Raschig, em contra corrente com os vapores ascendentes. Dessa forma a terebintina é separada do breu, saindo pelo topo de coluna e passando por um separador para que sejam retiradas as partículas de breu eventualmente arrastadas. Os vapores efluentes da coluna passam por condensador refrigerado a água e o condensado é recolhido num separador onde se efetua a separação da água e da terebintina. Esta, passa por um desidratador contendo sal de rocha. O breu, por sua vez, escoou pela base da coluna.

A instalação que serviu de base para a usina montada no IPT processava cerca de 7,5 toneladas por dia de resina bruta trabalhando praticamente em escala industrial. Considerando a disponibilidade de matéria prima e o custo da instalação, quando do início do projeto, foi escolhida uma produção bem inferior aquela da literatura, correspondente a 20 kg de resina bruta/hora. O material selecionado para os tanques, tubulações e acessórios em contato direto com a resina ou mesmo terebintina foi aço inoxidável tipo 304, em virtude da corrosão provocada por esses produtos.

Para o dimensionamento dos equipamentos foi adotado como hipótese que não havia perdas de terebintina durante os períodos de aquecimento e borbulhamento; também foi admitido que a quantidade de água dissolvida era constante. Na tabela I estão representadas as composições teóricas da resina nos vários estágios de processo.

II.2. Resultados e discussão

No projeto original havia um tanque de aquecimento de resina (blow-case). Como as cargas eram pequenas verificou-se, durante as operações que a resina poderia ser aquecida no tanque de fusão (melter) sem que houvesse necessidade desse tanque para aquecimento.

O tempo necessário para aquecimento no melter era de aproximadamente 15 min.

Na filtração utilizava-se como meio filtrante papel de filtro Horus para líquidos viscosos com gramatura de 800 g/m². A pressão de vapor para filtração era de 30-60 psig.

Os rendimentos obtidos na coluna de destilação e no processo como um todo estão indicados na tabela II. As composições porcentagens e em peso, na base de 20 kg/h, nas várias etapas processamento estão descritas na tabela III.

Os produtos obtidos, breu e terebintina, foram analisados segundo as normas da ASTM e seus resultados estão nas tabelas IV e V.

A usina piloto fundamentalmente constava de duas partes uma descontínua, correspondente às operações de aquecimento, filtração e lavagem e que trabalha a uma pressão máxima de 50 psig e uma outra contínua correspondente a destilação propriamente dita, produzindo breu como resíduo fixo e terebintina. A coluna de destilação era alimentada com material decantado no tanque de lavagem. Inicialmente supôs-se que dois tanques seriam suficientes para alimentar a coluna; pois enquanto o material de um deles era destilado, o outro recebia cargas novas havendo tempo suficiente para filtração. Observou-se entretanto que isso não era possível, pois, os tanques de lavagens, previstos para conter 5 cargas de 20 kg (100 kg) e alimentar a coluna durante 5 horas, não podiam fazê-la, pois parte do espaço útil é ocupado por vapor condensado utilizado no transporte de material nas fases procedentes, mesmo trabalhando com a válvula de respiro aberta. Por outro lado o tempo total para carga, aquecimento e filtração de uma carga de 20 kg era aproximadamente 30 minutos, o que levava a um total de 2 horas e 30 minutos para filtrar 5 cargas, caso coubessem no tanque, e portanto tinha-se um tempo total mínimo de filtração e decantação de 6 horas e 30 minutos. Vê-se, portanto, que com apenas 2 tanques não se consegue alimentar coluna necessitando-se de pelo menos mais um tanque, ou então, de tanques maiores. O aumento de dimensões dos tanques, no entanto trizeria problemas de aquecimento do material, necessitando-se então de um sistema de aquecimento interno com serpentina.

A eficiência apresentada pelos condensadores deixou a desejar principalmente devido ao pequeno número de tubos perfazendo a área calculada. Desta forma os condensadores foram colocados em série, a fim de melhorar a condensação dos vapores efluentes da coluna. Como decorrência houve a obrigatoriedade de se fazer uma comunicação entre a linha de respiro e a linha de saída da coluna. Isso não é conveniente, pois quando se está procedendo à destilação, não se pode utilizar os condensadores para recuperação da terebintina das fases de aquecimento e filtração concomitantes. Dessa forma, numa usina de maior porte, ter-se-á uma perda razoável de terebintina pela linha de respiro. Mesmo no caso de se utilizar processo descontínuo de destilação, isso deve ser evitado. A condensação dos vapores da linha de respiro deve ser totalmente independente da linha de saída da coluna.

Dada a exiguidade do espaço disponível para a montagem da usina houve necessidade de se colocar as tubulações, particularmente para transporte de resina com muitos acidentes (cotovelos e curvas) o que não é de bom alvitre, quando se trabalha com material que tende a formar incrustações e a provocar entupimentos com facilidade. Deve-se evitar curvas e pontos onde haja possibilidade de acumular material, pois quando há necessidade de paradas, pode haver obstruções nas linhas. As válvulas da linha de resina de um modo geral não apresentaram problemas, exceção feita a duas válvulas de retenção, que entupiam com facilidade sempre que havia necessidade de paralizações. Esse tipo de válvulas deve, portanto ser evitado.

O aço inoxidável empregado para os tanques não apresentou nenhum problema de contaminação para os produtos.

No projeto original o tanque de aquecimento (melter e blow tanque) foram colocados em plano mais elevado, pois a idéia era aproveitar-se a ação da gravidade para efetuar-se a transferência da carga para o tanque de fusão e, também, para auxiliar na filtração evitando-se pressões muito altas. Entretanto observou-se que isso não é necessário pois a pressão de 50 psig é suficiente para efetuar a filtração sem que esta se torne muito demorada e, também, o papel empregado resiste razoavelmente. Verificou-se, também, que como as cargas eram pequenas a diluição com terebintina podia ser feita antes do carregamento e o aquecimento no tanque de fusão era suficiente para que se atingisse a temperatura desejada para filtração. Com isso o tanque de aquecimento pode ser eliminado, embora numa usina maior ele deva existir. Pode, no entanto, ser colocado numa posição mais baixa facilitando sobremaneira o carregamento que em maior escala pode-se tornar um problema sério.

O rotâmetro da linha de vapor não apresentou problema algum, entretanto o primeiro rotâmetro de medida da vazão de resina não teve um bom desempenho. Deveria ser substituído por um tipo Varea-Meter, com indicador magnético, leitura em mostrador, com camisa de vapor para aquecimento, a fim de se evitar esfriamento da resina e frequentes entupimentos. Observou-se que rotômetros de leitura direta pela altura do flutuador não devem ser utilizados, pois há serias dificuldades em se localizar a posição deste, uma vez que a cor e a pouca transparência da resina dificultam a execução da leitura.

Devido, porém, à baixa vazão no rotâmetro e à alta viscosidade do material a firma fornecedora não teve condições de construir um rotâmetro de leitura indireta, conforme havia sido solicitado, enviando, então, um outro modelo dotado de serpentina interna de aquecimento, o qual apresentou um bom desempenho permitindo que se fizesse as leituras da Vazão de alimentação da coluna.

Uma outra dificuldade encontrada foi a alimentação da coluna utilizando-se a bomba de engrenagem adquirida. A vazão da bomba era muito alta causando desequilíbrio na coluna, sendo necessário utilizar-se pressão de vapor para transporte do material até o topo da coluna. Isso levou um gasto alto de vapor, não sendo possível estimar o seu consumo por kg de resina destilada.

Os produtos obtidos, conforme se pode observar nas tabelas IV e V, foram de qualidade razoável. O breu continha umidade elevada mas isso foi consequência da insuficiência de aquecimento da base da coluna, permitindo o acúmulo do vapor condensado nos estágios superiores da mesma. O breu se moeu trave friável e quebradiço, praticamente não contendo material volátil. A terebintina algumas vezes saiu mais escura, avermelhada devido a sujeiras existentes na linha de condensação e arraste de breu devido a dificuldades em controlar as vazões de resina e de vapor.

Em vista das dificuldades em conseguir atingir um estado de equilíbrio na coluna de destilação principalmente por causa das dimensões da usina decidiu-se modificar o sistema de destilação passando-se a operar em regime descontínuo.

III. Usina piloto - Processo descontínuo

III.1 O processo

A usina piloto foi, então, modificada substituindo-se a coluna de enchimento por um tanque de destilação aquecido internamente com serpentina de vapor, e possuindo uma entrada direta de vapor.

O fluxograma II representa o novo sistema.

O tanque de destilação foi construído em aço inox na parte em contacto com a resina.

Nesse processo descontínuo a destilação era feita em bateladas de 80 kg cada uma. Cada carga levava cerca de 45 min para destilar e isso era controlado através da retirada de amostras de vapor condensado e terebintina na saída do condensador. Quando o vapor condensado não continha mais gotículas de terebintina, parava-se a introdução de vapor. Descarregava-se o breu pela parte inferior tanque, após 10 min, aproximadamente, de aquecimento indireto.

Nessa instalação, foi mantido o pré-aquecedor com o objetivo de diminuir o tempo de aquecimento da resina proveniente do tanque de lavagem a 80°C para 140°C no tanque de destilação.

III.2 Resultados e discussão

O breu produzido nesse processo por bateladas não se apresentava emulsionado com água como ocorria, na maior parte das vezes, durante os ensaios com coluna de enchimento.

O rendimento médio de breu foi 95% sobre o valor obtido laboratório para a mesma resina e o rendimento de terebintina ordem de 75%. Esse menor rendimento em terebintina em ambos os casos pode ser explicado pois havia perdas pela linha de respiro dos tanques de lavagem e do próprio tanque de fusão durante o aquecimento por borbulhamento direto de vapor.

O rendimento de breu foi superior que no caso de destilação com coluna de enchimento além da qualidade também ser melhor, conforme mostram os dados a seguir:

COR	WW e WG
Ponto de amolecimento	69 – 74°C
Índice de saponificação	172
Índice de ácido	142

As propriedades físicas da terebintina foram semelhantes aquelas da tabela V embora neste caso se apresentasse bem mais clara e transparente que no caso anterior.

Algumas dificuldades foram encontradas neste caso relacionadas com o separador água: terebintina. Isso foi devido ao fato que esse equipamento havia sido projetado para uma vazão de processo a 20 kg/h de resina e passou a trabalhar com uma vazão de processo correspondente a 80 kg/h de resina. A decantação para efeitos de cálculos de rendimento, era então realizada em tambores de maior dimensão.

Os condensadores, que já haviam se mostrado pequenos no caso anterior, também aqui não foram eficientes na condensação dos vapores, tendo sido necessário conectar um condensador de vidro auxiliar. Ainda assim a mistura terebintina-água saía a temperatura elevada, da ordem de 70°C o que dificultava ainda mais a separação.

IV. Conclusões

Em ambos os processos estudados observou-se que a utilização de vapor direto quer para aquecer a resina no tanque de fusão e auxiliar a diluição da mesma com terebintina

quer para criar a diferença de pressão necessária para filtração, conforme proposto no processo Olustee, não é uma boa solução.

O borbulhamento de vapor direto no tanque de diluição faz com que parte da terebintina, acrescentada para diminuir a viscosidade e densidade da massa, seja destilada juntamente com o vapor que sai pela linha de respiro.

Com isso fica difícil controlar o teor de terebintina na massa para que se tenha a viscosidade e densidades desejadas.

Essas duas propriedades influem na velocidade de filtração. Além disso há também condensação de vapor no tanque de fusão. O condensado tende a se acumular no fundo do tanque uma vez que a temperatura de filtração (60°C) é inferior a temperatura de vapor (120°C). Com isso, quando se inicia a filtração o papel utilizado como meio-filtrante fica úmido, tem sua resistência bastante diminuída, rasga com facilidade e deixa passar as impurezas que irão comprometer a qualidade do breu.

Foram feitos alguns ensaios com lona filtrante tentando diminuir os problemas resultantes do molhamento do papel. Os resultados foram bons entretanto a limpeza das lonas para posterior reuso é muito difícil.

Outro problema que surge quando se utiliza vapor direto para passagem da resina através do filtro, é que no final da carga há sempre uma certa quantidade de vapor que vai junto para o tanque de lavagem. Isso provoca uma emulsificação da massa com água dificultando a separação. Esta ainda é prejudicada pelo fato que os vapores que saem pelas linhas de respiro levam terebintina e a densidade da massa aumenta chegando a valores próximos aos da água. Alguns estudos feitos no Laboratório (6) mostraram que a densidade da resina com 40% de terebintina é da ordem de 0,932 g/cm³ e com 20% de terebintina é de 0,974 g/cm³.

Para diminuir os problemas de separação de fases recomenda-se colocar cloreto de sódio na água de lavagem para aumentar sua densidade e melhorar as condições de separação. Nesse caso, no entanto, se os tanques forem revestidos em aço inox haverá maiores problemas de corrosão devido a presença dos ions cloreto. Em instalações maiores nesse caso recomenda-se usar tanques de alvenária.

Esses estudos mostraram que embora as operações utilitárias do processo de destilação sejam simples (diluição, filtração, lavagem - separação de fases e destilação por arraste com vapor) muitos problemas são encontrados devido a natureza da matéria prima que é extremamente viscosa, fácil de causar incrustações e entupimentos e sensível a temperaturas elevadas.

Com base nos resultados dessas duas etapas o IPT está modificando a instalação na qual a diferença de pressão necessária para filtração será dada por uma bomba; será eliminado o vapor direto no tanque de fusão; o condensador de terebintina terá uma superfície de troca maior e será em aço-carbono.

Cabe observar que é também muito importante a qualidade de resina recebida. Resinas endurecidas com baixo teor de terebintina são difíceis de dissolver, tendem a cristalizar e isso causa problemas na filtração.

Resinas com alto teor de ácido sulfúrico proveniente de excesso de aplicação na coleta, além de produzirem breu mais escuro, também dão terebintina mais avermelhada e de qualidade inferior. Isso é causado pelo aparecimento de compostos coloridos provenientes da polimerização de alguns dos seus compostos na presença de ácido sulfúrico, os quais não são facilmente removidos na lavagem sendo destilados com vapor, impurificando o produto final.

BIBLIOGRAFIA

1. Mollam, T., R., M. e Assumpção, R., M., V., Relatório no 5046 IPT, São Paulo, 1968.
2. Melnik, J. Manual de Projetos de Desarrollo Econômico, Nações Unidas, no S.58 II.G5, 1958.
3. Sheron Jr., W., H. – Ind. Eng. Chem., 40, 1695, 1948.
4. _____, Ind. Eng. Chem., 42 (11), 18A, 1950.
5. Smith, W., C. – Ind. Eng. Chem, 28 (4), 408, 1936.
6. Assumpção, R., M., V. e Jordão, M., C., S, Publicação nº 1015, IPT, São Paulo, 1974.

TABELA I

Composição do material nos vários estágios do processo

	Resina a (25°C)		Resina a (60°C)		Resina a (80°C-90°C)		Resina a (80°C)		Resina a (80°C)		Resina a (150°C)	
	%	kg/20kg	%	kg/20kg	%	kg/20kg	%	kg/20kg	%	kg/20kg	%	kg/20kg
Breu	77,00	15,40	65,80	15,40	66,20	15,40	66,35	15,40	66,35	15,40	66,35	15,40
Terebintina	18,00	3,60	29,80	7,00	30,03	7,00	30,10	7,00	30,10	7,00	30,10	7,00
Impurezas	1,00	0,20	0,85	0,20	0,17	0,04	-	-	-	-	-	-
Água	4,00	0,80	3,45	0,80	3,50	0,80	3,55	0,80	3,55	0,80	3,55	0,80
Ácido oxálico	-	-	0,05	0,012	0,05	0,012	-	-	-	-	-	-
Terra diatomacea	-	-	0,05	0,012	0,05	0,012	-	-	-	-	-	-
Total	100,00	20,00	100,00	23,424	100,00	23,408	100,00	100,0	100,00	23,20	100,00	22,40
Densidade (g/cm ³) t°C	-	1,02	-	0,97	-	0,96	-	-	-	0,96	-	0,93*

* Valores da literatura, acima de 100°C foram extrapolados (5)

Resina A – Matéria prima – resina bruta

Resina A1 – Material introduzido no tanque de fusão

Resina B – Material introduzido no filtro

Resina C – Material filtrado

Resina D – Material filtrado e lavado

Resina E – Material filtrado, lavado e aquecido introduzido na coluna

TABELA II

Rendimentos de Breu e Terebintina (% em peso)

RENDIMENTOS	BREU		TEREBINTINA
	Seco	Úmido	
da coluna	73,5	81,3	77,0
do processo	71,8	79,4	75,0

TABELA III

Consortiação da Resina durante as várias etapas do processamento, levando-se em conta nas perdas

	Resina A		Resina B		Resina C		Resina D	
	%	peso/carga	%	peso/carga	%	peso/carga	%	peso/carga
Teor de voláteis	18,0	3,60	29,70	6,83	30,70	6,31	30,70	6,31
Parte fixa	74,0	14,80	63,70	14,80	69,30	14,46	69,30	14,46
Impurezas	2,6	0,52	2,30	0,52	-	-	-	-
Água	5,4	1,08	4,30	1,08	-	-	-	-
Total	100,0	20,00	100,00	23,23	100,00	20,77	100,00	20,77

Resina A – resina bruta original.

Resina B – resina bruta (A) diluída com terebintina na proporção de 3,751 para 20 kg de resina.

Resina C – resina (B) após aquecimento com vapor direto e indireto, a filtração. Consideradas as perdas:

- material retido no tanque de fusão = 244g
- material retido no filtro prensa = 287,5g
- resina perdida na filtração = 500g
- terebintina recuperada no borbulhamento: 312 ml ($d = 0,86 \text{ g/cm}^3$)

Resina D – resina decantada e pré-aquecida, introduzida na coluna.

Obs.: considerou-se que a água destilou com a terebintina durante o aquecimento com vapor e borbulhamento.

TABELA IV

Propriedades Físico-Químicas do Breu obtido na Usina Piloto – Coluna de enchimento

Cor	Mínima	Máxima
	M	N
Índice de saponificação	164	171
Índice de ácido	170	186
Ponto de fusão (°C)	51	56
Ponto de amolecimento (°C)	51	61
Índice de refração a 25°C	1,3632	1,3662
Cinzas (%)	0,2	0,3
Umidade (%)	10	12

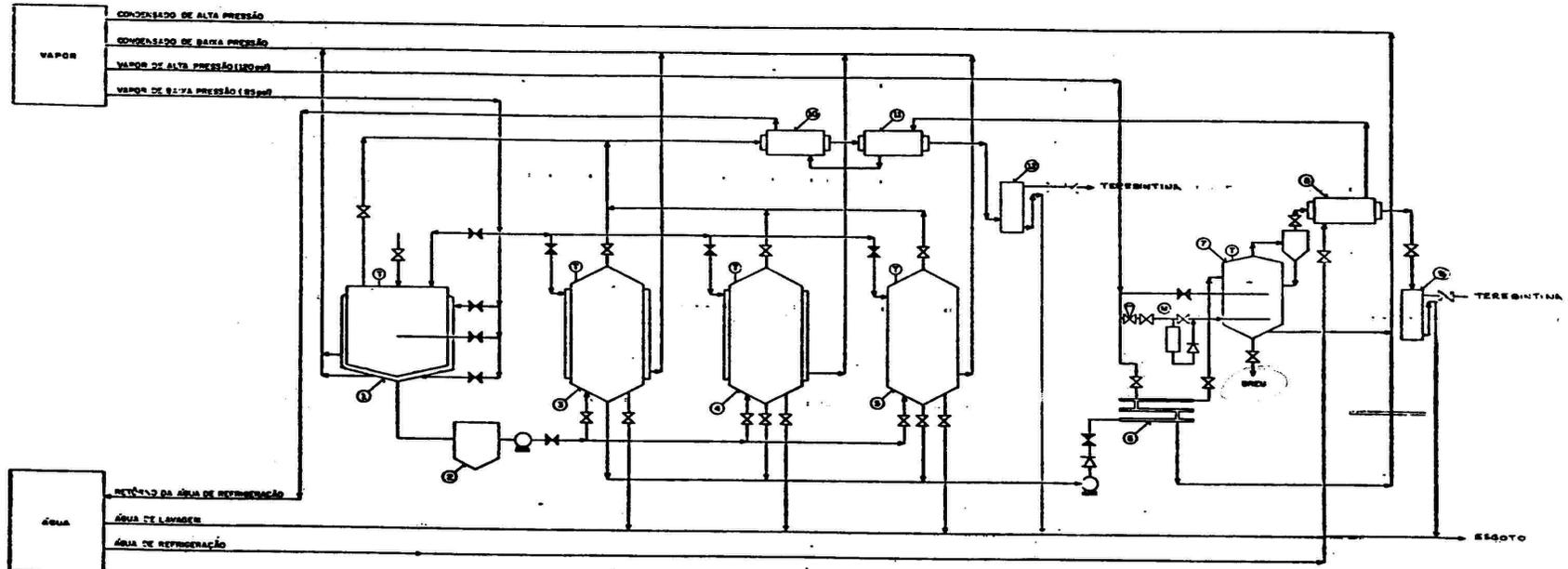
TABELA V

Propriedades Físicas da Terebintina obtida na Usina Piloto – Coluna de enchimento

	Mínimo	Máximo
Índice de refração a 25°C	1,4587	1,4587
Peso específico a 20°C	0,8530	0,8630

Fluxograma II

USINA PILOTO DE BREU E TEREBINTINA



LEGENDA

- | | |
|-------------------------------|------------------------------------|
| 1 - TANQUE DE FUSÃO DA RESINA | 7 - DESTILADOR |
| 2 - FILTRO "SPARKLEN" | 8 - CONDENSADOR MULTI-TUBULAR |
| 3 - TANQUE DE LAVAGEM | 9 - SEPARADOR DE TEREBINTINA-ÁGUA |
| 4 - TANQUE DE LAVAGEM | 10 - CONDENSADOR |
| 5 - TANQUE DE LAVAGEM | 11 - CONDENSADOR |
| 6 - TROCADOR DE CALOR | 12 - SEPARADOR DE TEREBINTINA-ÁGUA |

Processo: DESTILAÇÃO POR ARRASTE COM VAPOR

Capacidade: 80 kg resina/h



DESENHISTA PLANEJTE (02/00/75)