

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Optimização do Processo de Produção de Tall-Oil

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial

Cristina de Oliveira Martins

Portucel Viana - Empresa Produtora de Papéis Industriais, S.A.



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP



Departamento de Engenharia Química

Portucel Viana

Orientador na FEUP: **Professor Adélio Mendes**

Orientador na empresa: **Engenheiro Mário Amaral**

Julho de 2009

*“A Terra não é uma herança dos nossos pais,
mas um empréstimo dos nossos filhos.”*

Antigo refrão índio

Agradecimentos

São muitas as pessoas a quem tenho que agradecer por terem tornado possível este projecto:

Ao Professor Adélio Mendes por tornar possível a concretização deste Projecto e pela disponibilidade para o orientar. Por acreditar e querer sempre o melhor.

Ao Engenheiro Mário Amaral, por permitir a realização do Projecto na Portucel Viana e por todo o apoio prestado durante a realização do mesmo.

Aos Engenheiros Rocha Faria, João Inácio e Raquel Simões por todo o tempo disponibilizado e conhecimento transmitido.

Aos operadores da instalação do *tall-oil* por toda a ajuda e trabalho extra que tiveram com este Projecto.

Aos Engenheiros Delfim Trancoso, Teresa Ferrete e Paula Ferreira por terem cedido os Laboratórios e todo o material que precisei. Pela ajuda e tempo disponibilizados, por confiarem e acreditarem, fazendo com que todas as dificuldades do Projecto fossem ultrapassadas. Ao Engenheiro Eduardo e à Dona Júlia da Estatística Técnica por todos os dados que me facultaram.

À D. Ana Maria, Sr. Morais, Sr. Braz e Joana por fazerem com que os cinco meses do Projecto fossem bem passados. Por me ouvirem, explicarem, apoiarem e acreditaram em mim e no meu trabalho. E porque agora todos sabemos um pouco mais sobre o *tall-oil*.

Aos professores Margarida Bastos, Helena Soares e José Miguel Loureiro por todas as dúvidas que me ajudaram a esclarecer antes, durante e após o projecto.

E finalmente, aos meus pais e irmão por me apoiarem nos momentos mais difíceis, porque sem eles jamais teria finalizado o curso.

Resumo

O *tall-oil* (TO) é um subproduto do processo *kraft* de produção de pasta de papel. É constituído principalmente por ácidos gordos e resinosos os quais, durante o processo de transformação da madeira de pinho em pasta de papel, são recuperados sob a forma de sabões de sódio e transformados em TO através de um processo de acidificação.

Os objectivos deste trabalho incluem a optimização do processo de produção do TO da empresa Portucel Viana. De acordo com o melhor conhecimento fizeram-se simulações laboratoriais alterando variáveis operatórias com vista à maximização do TO produzido. Foi estudado separadamente o efeito da alteração do pH na etapa de neutralização e a acidificação directa do processo de produção do TO. Estas alterações não mostraram melhoramentos significativos mostrando apenas que a melhor separação de fases se deve essencialmente à diferença da massa volúmica das fases líquidas orgânica e inorgânica. Quanto maior a diferença da massa volúmica, melhor a separação do TO e menor o seu teor de humidade.

Foram também realizados balanços mássicos à instalação que mostraram haver perdas significativas de sabão neutralizado na purga da lixívia neutra, cuja recuperação, deverá traduzir-se num aumento de produção de TO de cerca de 350 ton/mês. Por outro lado, verificou-se uma perda significativa de TO nas purgas do tanque de lavagem e secagem na ordem das 170 ton/mês. Optimizando o processo de modo a diminuir as perdas referidas, a empresa poderia ter um aumento de receitas equivalente a € 110 000 por mês.

Palavras-Chave (Tema): *tall-oil*, processo *kraft*, sabões de sódio, licor negro

Abstract

Tall oil (TO) is a byproduct of kraft process of pulp and paper production. Is primarily composed of fatty and resin acids which, during the transformation process of pine wood in pulp and paper, are recovered as tall oil soap and decomposed with sulfuric acid to form tall oil.

The objective of this work is the optimization of Portucel Viana tall oil production process. According to State of Art, several simulations were made in laboratory to maximize the tall oil production by changing operative variables. It was separately studied the effect of neutralization step pH value and the direct acidification in the tall oil production process. These changes didn't show any significant improvements except that the better phase separation is essentially due to the difference of densities between the organic and the inorganic liquid phases. The bigger the density difference, the better the tall oil separation and less moisture content.

Mass balance made to the process show significant losses of soap oil in bicarbonate brine purge, recovering this soap oil may increase the tall oil production in 350 ton/month. On the other hand, there are significant losses of tall oil in tall oil wash and dry tank purge of 170 ton/month. By optimizing the process to decrease losses in tall oil production, the company can increase their revenues in € 110 000 per month.

Keywords: tall oil, kraft process, tall oil soap, black liquor

Índice

Índice.....	i
Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas.....	iv
Notação e Glossário	v
1. Introdução	1
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto	1
1.2 Contributos do Trabalho.....	3
1.3 Organização da Tese.....	4
2. Estado da Arte	5
2.1 Composição química da madeira	5
2.2 Métodos de produção de pasta	5
2.2.1. Processo <i>kraft</i>	5
2.3 Métodos de Produção de <i>Tall-Oil</i>	6
2.3.1. Método de produção de <i>tall-oil</i> da empresa Portucel Viana	6
2.3.2. Revisão bibliográfica da produção de <i>tall-oil</i>	8
3. Descrição Técnica e Discussão dos Resultados	11
3.1 Alteração do valor de pH da etapa de neutralização	12
3.2 Acidificação directa	15
3.3 Efeito da massa volúmica na decantação.....	18
3.4 Balanço mássico à instalação	23
3.4.1. Balanço ao componente <i>tall-oil</i>	26
3.5 Consumos de ácido.....	27
4. Conclusões	29
5. Avaliação do trabalho realizado	30
5.1 Objectivos Realizados.....	30

5.2	Limitações e Trabalho Futuro	30
	Referências	33

Índice de Figuras

Figura 1 - Ácidos do <i>tall-oil</i> : ácidos gordos (A) e ácidos resinosos (B) típicos do <i>tall-oil</i> .	1
Figura 2 – <i>Tall-Oil</i> na folha de pinheiro.	1
Figura 3 - Esquema representativo da organização da tese.	4
Figura 4 – Esquema do processo de produção de <i>tall-oil</i> (Portucel Viana, 1976).	7
Figura 5 – Detalhes da instalação experimental: cozimento do sabão (A) e proveta de decantação do <i>tall-oil</i> , no interior duma estufa (B).	11
Figura 6 - Esquema das várias etapas do cozimento laboratorial.	12
Figura 7 - Sabão neutralizado depois de 30 minutos a decantar.	13
Figura 8 - Volume de <i>tall-oil</i> decantado ao longo do tempo para a alteração de pH.	14
Figura 9 - Esquema das várias etapas do cozimento laboratorial.	15
Figura 10 - Volume de <i>tall-oil</i> decantado ao longo do tempo para a acidificação directa.	16
Figura 11 - Volume médio de <i>tall-oil</i> decantado para pH e acidificação directa.	17
Figura 12 - Esquema de comparação do estudo da massa volúmica.	18
Figura 13 - Volume decantado de <i>tall-oil</i> para pH _D 7,5.	20
Figura 14 - Volume decantado de <i>tall-oil</i> para pH _D 8,5.	20
Figura 15 - Volume decantado de <i>tall-oil</i> para pH _D 8,5.	21
Figura 16 - Volume decantado de <i>tall-oil</i> para pH _D 7,5, 8,5 e acidificação directa.	21
Figura 17: Eficiência de decantação em função da massa volúmica da mistura aos sete minutos.	22
Figura 18 - Teor de humidade do <i>tall-oil</i> em função da massa volúmica da lixívia ácida.	23
Figura 19 - Esquema processual das várias etapas do cozimento.	24
Figura 20 – Balanço mássico global ao processo.	25
Figura 21 - Balanço mássico ao componente <i>tall-oil</i> .	27

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Valores característicos do <i>tall-oil</i> bruto (Ramos, 2007).	2
Tabela 2 - Condições experimentais para a alteração de pH.	13
Tabela 3 - Consumos médios de H ₂ SO ₄ e caracterização do <i>tall-oil</i> .	15
Tabela 4 – Condições experimentais da acidificação directa.	16
Tabela 5 - Consumos médios de H ₂ SO ₄ e caracterização do <i>tall-oil</i> .	17
Tabela 6 - Volume de H ₂ SO ₄ adicionado em cada fase.	17
Tabela 7: Condições experimentais das experiências para o estudo da massa volúmica	19
Tabela 8 - Consumos médios de H ₂ SO ₄ e caracterização do <i>tall-oil</i> .	19
Tabela 9 - Composição das várias correntes do processo.	24
Tabela 9 - Caracterização das correntes de sabão e lixívia neutra.	26
Tabela 10 - Caracterização das correntes de purga.	26
Tabela 11: Caracterização do <i>tall-oil</i> da instalação.	27
Tabela 12 - Caracterização da solução ácida.	27
Tabela 13 - Caracterização das correntes de purga.	28

Notação e Glossário

pH_i	pH inicial
pH_f	pH final
pH_D	pH no estudo do efeito da massa volúmica
AD_D	acidificação directa no estudo do efeito da massa volúmica

Letras gregas

ρ	massa volúmica
μ	viscosidade

Lista de Siglas

TO	<i>tall-oil</i>
AD	acidificação directa
V	volume

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

O tall-oil (TO) é um subproduto do processo *kraft* de produção de pasta de papel, constituído por ácidos gordos, ácidos resinosos, substâncias neutras ou insaponificáveis e água. É produzido durante o processo de transformação a madeira de pinho em pasta de papel. Durante este processo, os ácidos gordos (tipicamente C₁₆-C₁₈ saturados ou insaturados) e ácidos resinosos (tipicamente C₂₀H₃₀O₂) presentes na madeira e principais constituintes do TO, são recuperados sob a forma de sabões de sódio e transformados em TO através de um processo de acidificação.

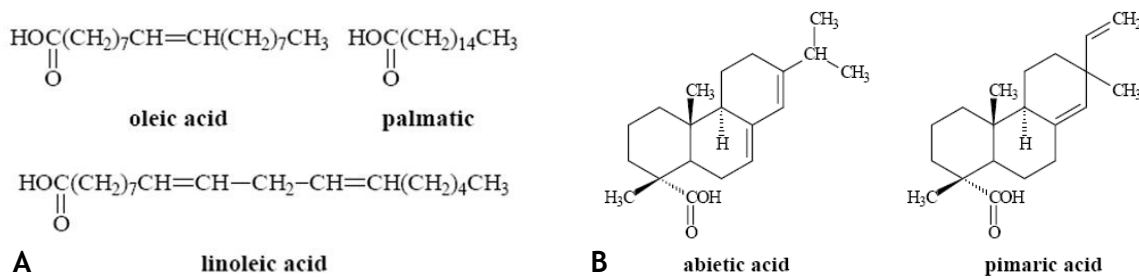
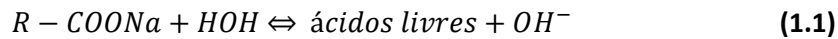


Figura 1 – Ácidos do tall-oil: ácidos gordos (A) e ácidos resinosos (B) típicos do tall-oil

A pH elevado (maior concentração de HO⁻) o equilíbrio (1.1) favorece a existência de sabão. A acidificação com ácido forte baixa o pH para 3,5, deslocando o equilíbrio para a direita e assim originando TO. A Figura 2 ilustra a exsudação de TO através das folhas do pinheiro.



Figura 2 – Tall-Oil na folha de pinheiro

A composição do TO é bastante variada, como se pode observar na **Tabela 1**:

Tabela 1 - Valores característicos do tall-oil bruto (Ramos, 2007).

Características	valores médios
Índice de Acidez (mg KOH/g)	> 150
Humidade (%)	0,80 %
Insaponificáveis (%)	Set-19
Ácidos resinosos (%)	30 - 50
Ácidos gordos (%)	40 - 60

O TO é um produto 100 % natural, renovável e biodegradável. Anteriormente visto como um desperdício da indústria de papel, o TO foi reavaliado, sendo hoje um produto de valor comercial significativo e usado como fonte de energia ideal, graças ao seu elevado poder calorífico.

O TO é também usado na produção de fluidos, lubrificantes para peças metálicas e como inibidor de corrosão quando usado como componente de combustíveis amigos do ambiente. Porém, os principais usos são no fabrico de colas especiais e na indústria de sabões, esmaltes e tintas.

Os ácidos gordos do TO são aplicados na indústria de tintas e vernizes, e na indústria química para produzir ésteres, amidas, dímeros e outros produtos de processamento avançado.

Os ácidos resinosos do TO são usados como suplementos na produção de resinas *alkyd*, para aumentar a dureza e o brilho das tintas de revestimento.

A fábrica de papel Portucel Viana - Empresa Produtora de Papéis Industriais, S.A. com sede em Viana do Castelo, é uma unidade industrial com capacidade anual de produção de 350 000 toneladas de papel *kraftliner*, destinado à indústria de embalagem de cartão canelado, com a denominação comercial de *PORTOLINER*.

Trata-se de uma fábrica integrada que utiliza o processo de produção *kraft*, constituída por uma unidade de produção de pasta virgem a partir de madeira de pinho e eucalipto, uma unidade de reciclagem de papéis velhos, uma unidade de produção de papel e uma unidade de produção de energia.

A produção de TO na Portucel Viana teve início no ano de 1975, com uma capacidade de produção de projecto de 7,4 ton TO/cozimento. O número de cozimentos diários depende sempre da quantidade de sabões disponíveis. A produção máxima atingida foi de 537,5 ton/mês em Março de 2009, sendo vendido a € 246/ton.

1.2 Contributos do Trabalho

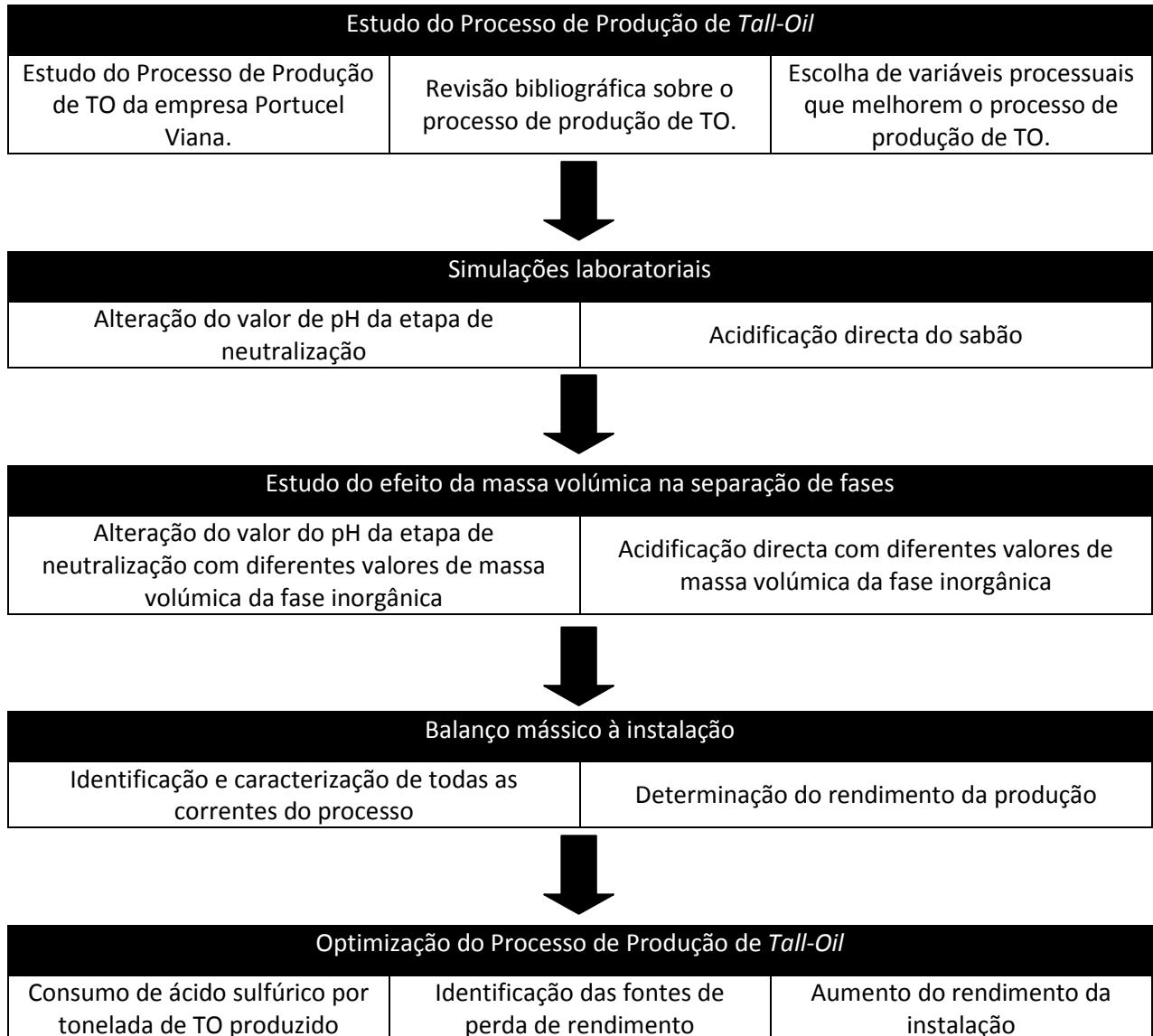
Este projecto tem como objectivo otimizar a produção do TO. Neste projecto pretendeu-se:

- **Estudar o processo de produção de TO e as variáveis processuais:** depois de estudados os vários processos de produção de TO, e o Estado actual da Arte, escolheram-se variáveis como o valor de pH na neutralização ou a supressão da neutralização para avaliar os seus efeitos nos consumos de ácido e qualidade do TO.
- **Simulação laboratorial do processo de produção de TO variando os parâmetros processuais:** escolhidas as variáveis processuais a estudar, iniciou-se uma fase de simulação laboratorial. Eram recolhidas amostras de sabão e, em laboratório, fixando as variáveis processuais que não eram objecto de estudo, foram reproduzidos os cozimentos da instalação. Depois de obtido o TO, foi analisado para estudar a sua qualidade.
- **Realizar balanços à produção de TO identificando e caracterizando todas as correntes do processo:** na fase final do projecto foram caracterizadas todas as correntes do processo, e recolhidas amostras de todas as correntes de entrada e saída. Foi analisado o rendimento da instalação assim como as perdas de sabão e TO durante as purgas.
- **Optimização do processo de produção do TO, menores consumos de ácido e identificação de perdas que levem a um aumento do rendimento da instalação:** todas as simulações laboratoriais foram realizadas sabendo as massas de sabão iniciais, consumos de ácido e massas de TO obtidas. Assim, será possível determinar quando são obtidos os menores consumos de ácido (massa de H_2SO_4 por massa de TO) e analisar a qualidade do TO aquando da variação processual.

1.3 Organização da Tese

A **Figura 3** apresenta uma exposição esquemática do trabalho que irá ser apresentado.

Figura 3 - Esquema representativo da organização da tese.



2 Estado da Arte

2.1 Composição química da madeira

A madeira é actualmente utilizada de forma quase universal no fabrico de pasta de papel. As propriedades que a tornam especialmente indicada para este fim são a sua estrutura porosa que permite a penetração da água e dos reagentes químicos; heterogeneidade química, que permite remover selectivamente uns constituintes em detrimento de outros; presença de células com estrutura porosa que, uma vez separadas, a sua agregação segundo matrizes controladas, dá origem, por exemplo ao papel (Amaral, 1995). As árvores podem ser divididas em dois grupos: coníferas ou resinosas (*softwood*) ao qual pertence o pinho e as folhosas ou não resinosas (*hardwood*) ao qual pertence o eucalipto.

A madeira é composta quimicamente por componentes macromoleculares conjuntamente com pequenas quantidades de componentes de baixo peso molecular. Os componentes macromoleculares são a celulose (40-50%), hemicelulose (20-35%) e lenhina (20-30%) (Sousa, 2007). Esta composição varia mediante a espécie, idade, localização geográfica e flutuação sazonal. Os componentes de baixo peso molecular são compostos orgânicos lipofílicos e hidrofílicos, designados por extractáveis.

2.2 Métodos de Produção de Pasta

As fibras de madeira encontram-se “cimentadas” umas às outras através de uma substância rica em lenhina que funciona como um esqueleto. Assim, para o fabrico do papel, é necessário individualizar as fibras através da destruição ou remoção desse esqueleto, sendo o principal objectivo de uma instalação de produção de pasta. Existem três processos de fibrilizar a madeira, um mecânico, um semiquímico e um químico. Dentro dos processos químicos, existe um processo “à soda” e o processo “ao sulfato”, ou *kraft*. (Amaral, 1995)

2.2.1 Processo *kraft*

O processo de produção de papel *kraft* (palavra alemã significando “resistente”), inventado em 1879 pelo químico alemão Dahl, utiliza como reagente químico para o cozimento alcalino da madeira uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaHO) e sulfureto de sódio (Na₂S), chamada lixívia branca (Amaral, 1995). O NaHO e o Na₂S dissociam-se completamente de acordo com as seguintes equações:





Os iões OH^- e HS^- são os reagentes inorgânicos chave na deslenhificação *kraft*. A presença do sulfureto de sódio acelera a deslenhificação da madeira, o que permite efectuar a reacção a temperatura mais baixa resultando uma pasta de muito maior resistência. Os iões HO^- e HS^- são os reagentes chave na deslenhificação (Amaral, 1995).

No processo são normalmente utilizados 70 % de madeira de pinho e 30 % de madeira de eucalipto. Os extractáveis da madeira, ácidos gordos do eucalipto e do pinho e ácidos resinosos do pinho, na presença do hidróxido de sódio, originam, através de uma reacção de saponificação, sais de sódio ou sabões que passam para a lixívia do cozimento. Esta lixívia sofre alterações profundas ao longo do processo, arrastando matéria orgânica, componentes solubilizados da madeira e os sabões, passando a ter uma coloração quase negra – lixívia negra conhecida por licor negro.

A lixívia negra é extraída do digestor na zona denominada de “extracção”, seguindo para dois ciclones de expansão. No segundo ciclone, são libertadas substâncias voláteis que, depois de condensadas, originam a terebintina – subproduto do processo *kraft*. De seguida, a lixívia é alimentada ao IV efeito da bateria de evaporadores, saindo no VI efeito com um teor de sólidos de cerca de 27 %. A lixívia é conduzida para dois tanques intermédios, onde os sabões se separam por diferença de massa volúmica e a lixívia negra volta ao sistema de evaporação. Os sabões são a matéria-prima de produção de TO - outro subproduto do processo *kraft*. Os sabões de sódio são separados da lixívia negra e de acordo com a sua qualidade podem transportar maior ou menor quantidade de lixívia negra. Eles são armazenados num tanque cónico para continuar a ocorrer decantação. Nesta fase, o pH normal dos sabões deverá estar entre 10,5 e 11.

2.3 Método de Produção de *Tall-Oil*

2.3.1 Método de Produção de *tall-oil* da empresa Portucel Viana

A **Figura 4** ilustra o processo de produção de TO na empresa Portucel Viana.

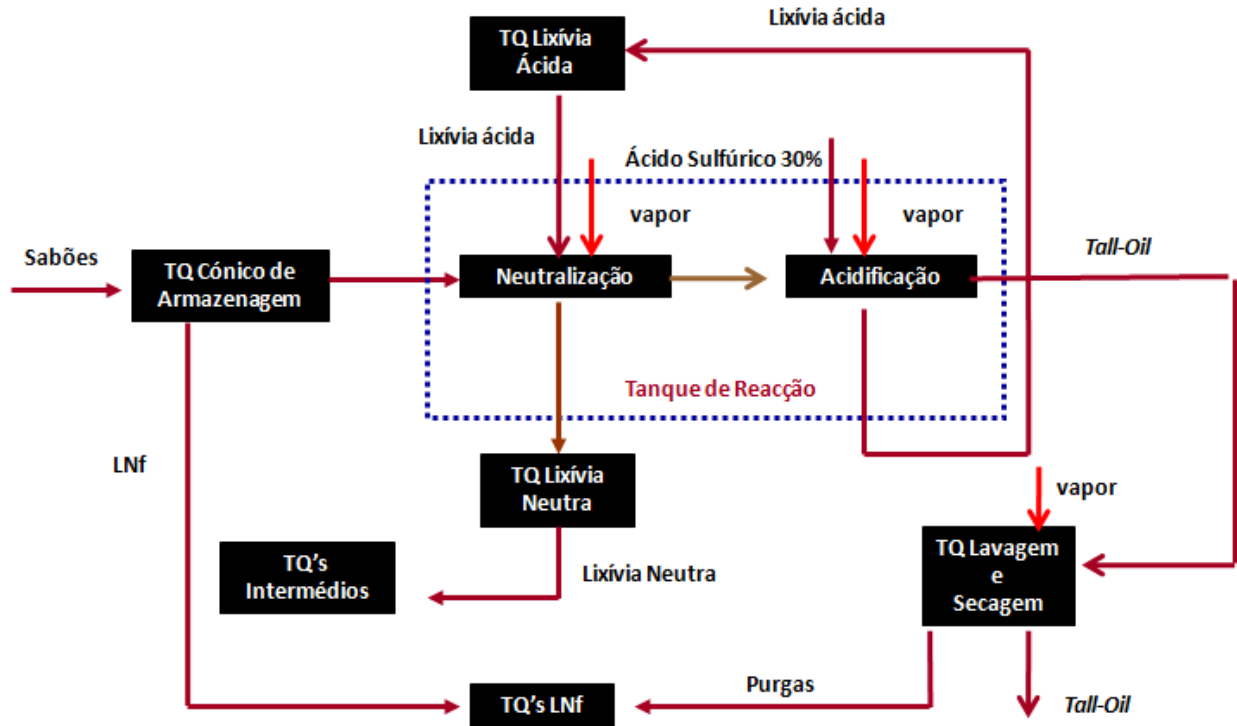


Figura 4 – Esquema do processo de produção de tall-oil (Portucel Viana, 1976).

Do tanque de armazenagem, com um volume de 200 m^3 , são transferidos cerca de 10 m^3 de sabão para o tanque de reacção, o qual já tem lixívia ácida resultante da acidificação anterior. A mistura é aquecida com vapor directo até uma temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e recircula durante aproximadamente 15 minutos. Quando o sabão entra em ebulição termina-se o aquecimento e deixa repousar-se durante cerca de 20 minutos para se obter a separação do sabão neutralizado da lixívia neutra, rica em Na_2SO_4 , para poder ser purgada. O sabão neutralizado tem agora um pH entre 8 e 9. Ao tanque de reacção é adicionada uma solução de ácido sulfúrico a 30 % (m/m) que vai reagir com o sabão neutralizado, inicia-se o aquecimento com vapor directo a $103 \text{ }^\circ\text{C}$; mantém-se a ebulição por 45 minutos. No fim da acidificação o pH deve estar a cerca de 1,5; a solução ácida é adicionada em excesso para garantir lixívia ácida suficiente para a neutralização seguinte. O TO fica a repousar durante 60 minutos para permitir a separação das fases: a camada superior de TO, uma intermédia de lenhina e a camada inferior de lixívia ácida. Neste momento o pH do TO deve estar entre 3 e 4. A camada superior é retirada e transferida para o tanque de lavagem e secagem. As camadas de lenhina e sulfato de cálcio são purgadas pelo fundo do tanque e a lixívia ácida fica para reagir com o sabão do cozimento seguinte.

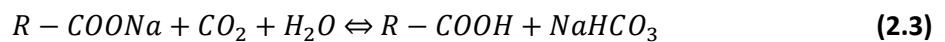
A lavagem é efectuada a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 horas, durante as quais são efectuadas várias purgas para retirar a lixívia ácida que continúa a separar-se do TO – agora denominada lixívia fraca pois o seu teor de H_2SO_4 é cada vez menor. De seguida inicia-se a secagem com aumento progressivo da temperatura até $115 \text{ }^\circ\text{C}$, durante cerca de 4 horas, efectuando novamente purgas para retirar a restante lixívia fraca. No

fim deste período o TO repousa 3 horas. Findo o repouso, o TO é transferido para o tanque de armazenamento onde é mantido a 90 °C para facilitar a carga e transporte.

2.3.2 Revisão bibliográfica da produção de tall-oil

Na década de 20, ainda antes de surgir o nome TO, os sabões podiam ser recuperados do processo de produção de pasta para serem tratados com ácido clorídrico, ácido sulfúrico ou hidrogenossulfato de sódio mas, como este processo era tão satisfatório quão caro, não teve sucesso comercial, sendo os sabões destruídos por queima para serem recuperados os sais de sódio. (Bent, 1932)

Bills (1975) descreve um processo no qual o sabão, ao qual se junta água, é neutralizado com dióxido de carbono (CO₂) à temperatura e pressão ambiente até um pH 7-8 seguido de acidificação com ácido sulfúrico até pH 3-4. A quantidade de água a adicionar terá que ser entre 75 a 200 % da quantidade de sabão adicionada, abaixo desta quantidade a viscosidade da mistura será elevada.



Em menos de uma hora, 40 % do sabão é convertido em ácidos livres, com agitação constante e a temperatura inferior a 40 °C.

No entanto, Vardell *et al.* (1978) defende que em vez de água aquando da neutralização com CO₂ seja usado um líquido imiscível em água – hidrocarbonetos alifáticos, hexano ou nafta, na razão de 1:2 solvente/sabão. Sendo os ácidos livres mais solúveis neste líquido do que no sabão, irão libertar-se permitindo que a posterior neutralização com CO₂ seja superior à esperada, 55 a 60 % do sabão é convertido em ácidos livres, em contraste com os 40 % de Bills (1975). Este aumento na dissociação dos ácidos livres leva a reduções na ordem dos 50 % de ácido sulfúrico gasto na etapa seguinte, acidificação até um pH de 3,5. É dito que o processo ocorre satisfatoriamente a pressão atmosférica, ocorrendo no entanto uma melhor dissociação dos ácidos livres se o processo ocorrer a uma pressão mais elevada, até 35 bar.

Huibers *et al.* (1994) demonstra a importância da pressão na neutralização e separação de fases - líxivia neutra do sabão neutralizado, pois, a elevadas pressões, entre 3 e 20 bar, a dissociação de sabão em ácidos livres é mais eficaz, pois a pressão desloca a reacção (1.1) para o lado direito. Assim, torna-se desnecessário o uso de um solvente na neutralização, tornando o processo mais económico e menos agressivo para o ambiente. Assim, tem-se redução nos consumos de H₂SO₄ da etapa seguinte de acidificação na ordem dos 67 % quando a neutralização com CO₂ ocorre a 10 bar e reduções de 97 % quando a neutralização com CO₂ ocorre a 20 bar.

Varila *et al.* (1999) relata um método para melhorar a separação de fases na etapa de neutralização. Quanto melhor a separação, ou seja, quanto menos água o sabão neutralizado contiver, menos H_2SO_4 será gasto na etapa de acidificação. É sugerido que a neutralização seja efectuada até um pH 8,5 na presença de CO_2 e, posterior a isso, seja usado H_2SO_4 até se atingir um pH entre 7,2 e 7,6, para estes valores de pH, é possível obter uma melhor separação de fases, podendo purgar-se mais água e lixívia neutra, assim sendo, a etapa seguinte de acidificação com H_2SO_4 até um pH de 3,5 ocorrerá com menor quantidade de ácido envolvida. No seguimento deste método, em Aitta *et al.* (1999) é chama a atenção para o abaixamento em excesso do pH, que pode libertar ácidos gordos em excesso, funcionando como emulsionante prejudicando a separação de fases. Assim, sugere que o ajuste seja feito não com H_2SO_4 mas por exemplo com uma solução residual contendo H_2SO_4 – lixívia ácida. É sugerido também que o ajuste do pH seja feito com uma solução de bissulfito de sódio, pois este vai aumentar a massa volúmica da fase aquosa, facilitando a sua separação do sabão neutralizado.

Sarasto (2002) refere, relativamente às patentes anteriormente mencionas, o factor temperatura. A etapa de neutralização deve ser realizada entre os 90 e 98 °C. Quando o sabão é neutralizado com CO_2 na presença de calor, os gases dissolvidos no sabão são libertados. Além disso, a temperatura vai facilitar a acidificação: esta etapa vai precisar de menos tempo, e será usado menos ácido sulfúrico. Facilita também a separação final de fases, lenhina do TO.

De todas as patentes anteriores, tudo que foi melhorado foi em relação à etapa de neutralização, sendo em todas a acidificação comum a todos e sem melhoria. Assim, Sellerholm (2007) focou-se na etapa da acidificação. Começa por ser relatado o facto de que há diferenças entre acidificar o sabão e acidificar o sabão neutralizado. Assim, suprimindo a etapa de neutralização, passo em que o sabão era pré-acidificado até um pH de cerca de 8,5, partindo-se directamente para a acidificação do sabão, o rendimento da reacção vai ser superior, o TO tem melhor qualidade e a separação da fase aquosa – lixívia ácida, ocorre melhor. É também dito que o aquecimento promove uma melhor reacção entre os três componentes da mistura, sabão, ácido e água. Fazer reagir o ácido com o sabão a temperaturas superiores a 100 °C, especialmente acima de 105 °C, melhora a velocidade da reacção e, mais uma vez, a velocidade de separação de fases e a qualidade do TO.

A empresa de consultadoria Pöyry (2009), com base em estudos recentes sobre produção de TO, refere que a acidificação do sabão deve ocorrer com ácido sulfúrico ou ácido residual do processo. As condições óptimas de operação são a 95-100 °C até um pH 3-3,5. A produção pode ser em contínuo ou por partidas. O processo por partidas é o mais antigo, possuindo menos automatização que o contínuo. No entanto, o contínuo tem outros problemas, sendo mais sensível aos depósitos de lenhina e sulfato de cálcio. Finalmente, para garantir uma melhor qualidade do TO, este deve ser armazenado a temperaturas inferiores a 65 °C. Apesar do método descrito em cima ser o praticado, é dito que com

vista a diminuir os consumos de H_2SO_4 , pré-acidificar o sabão com CO_2 diminui os consumos de H_2SO_4 em cerca de 30 %.

3 Descrição Técnica e Discussão dos Resultados

Na primeira fase deste trabalho, foram realizadas simulações laboratoriais com o objectivo de reproduzir os resultados descritos no Estado da Arte com vista a melhorar o processo fabril. Foi recolhido sabão na instalação e tentou reproduzir-se os cozimentos da instalação.

As experiências foram realizadas em laboratório, na *hotte*: foi usada uma placa de aquecimento para garantir as temperaturas da neutralização e da acidificação do sabão, um agitador de pás para uniformizar a solução e um medidor de pH para controlar o pH como se pode ver na **Figura 5 (A)**. Foi utilizada lixívia ácida recolhida na instalação para a etapa de neutralização e, para a etapa de acidificação, preparou-se ácido sulfúrico a 30 % - solução ácida.



Figura 5 – Detalhes da instalação experimental: cozimento do sabão (A) e proveta de decantação do tall-oil, no interior duma estufa (B).

Terminada a acidificação, a mistura é transferida para uma proveta graduada que é colocada na estufa e controlado o tempo de separação de fases e respectivo volume **Figura 5 (B)**. A mistura separa-se então, pela respectiva ordem em TO, lenhina, lixívia ácida e por vezes sulfato de cálcio (CaSO_4).

3.1 Alteração do valor de pH da etapa de neutralização

De acordo com Varila *et al.* (1999), neutralizar a pH inferior a 8,5 melhora a separação de fases na etapa de neutralização, como consequência, será gasto menos H_2SO_4 na etapa de acidificação, também é dito que a qualidade do TO é superior.

Foram colocados 300 g de sabão no gobelé (1), de seguida adicionou-se lixívia ácida (2) até se obter um pH de 8,5 numa primeira fase e 7,5 na seguinte. Atingido os valores de pH em cada um dos ensaios o sabão neutralizado era transferido para uma proveta (3) ficando a decantar na estufa. Depois de 20 minutos na estufa, o sabão neutralizado é transferido novamente para o gobelé (4) e começa a adicionar-se solução ácida (5) até atingido um pH de 1,5. O TO é então transferido para uma proveta (6) e fica a decantar na estufa. A **Figura 6** ilustra a sequência de etapas descritas.

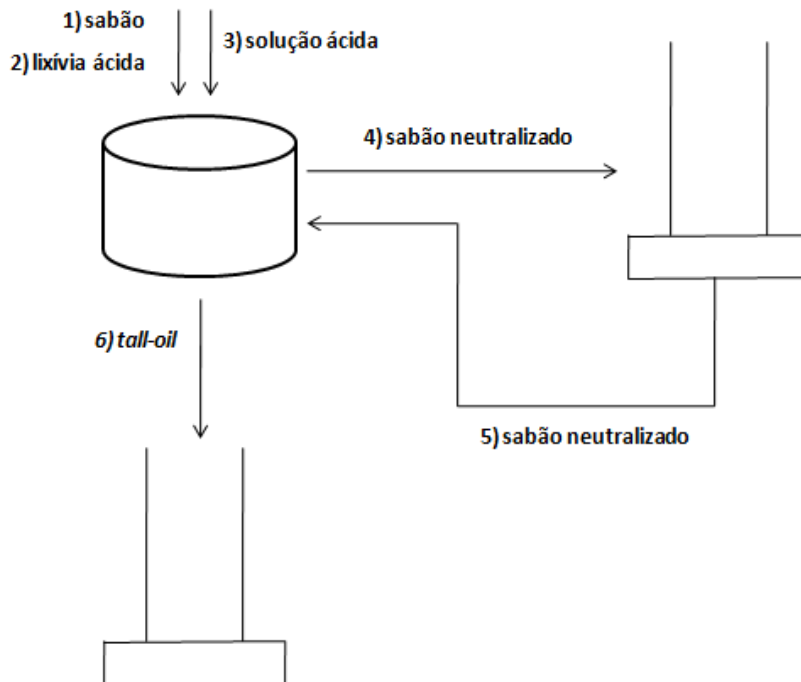


Figura 6 - Esquema das várias etapas do cozimento laboratorial.

Foram realizados seis ensaios, três brancos levando a etapa da neutralização até pH 8,5 e três levando a etapa da neutralização até pH 7,5. Todos os tempos de decantação final foram registados, assim como os respectivos volumes e os consumos de ácido na etapa final da acidificação. As condições experimentais estão registadas na **Tabela 2**.

Tabela 2 - Condições experimentais para a alteração de pH.

pH 8,5 (ensaio 1)			pH 7,5 (ensaio 1)		
	Neutralização	Acidificação		Neutralização	Acidificação
T (°C)	100	103	T (°C)	100	103
pH _i	11,54	8,57	pH _i	11,48	7,56
pH _f	8,57	1,41	pH _f	7,56	1,46

pH 8,5 (ensaio 2)			pH 7,5 (ensaio 2)		
	Neutralização	Acidificação		Neutralização	Acidificação
T (°C)	100	103	T (°C)	100	103
pH _i	11,40	8,52	pH _i	10,97	7,57
pH _f	8,52	1,48	pH _f	7,57	1,44

pH 8,5 (ensaio 3)			pH 7,5 (ensaio 3)		
	Neutralização	Acidificação		Neutralização	Acidificação
T (°C)	100	103	T (°C)	100	103
pH _i	11,4	8,52	pH _i	11,13	7,58
pH _f	8,52	1,47	pH _f	7,58	1,51

Nos dois primeiros ensaios para pH 8,5, como se pode verificar pela imagem da **Figura 7**, não houve qualquer separação entre o sabão neutralizado e a lixívia neutra. O aspecto do sabão neutralizado no final da etapa da neutralização era uniforme, sem qualquer fase líquida, tanto nas experiências de pH 7,5 como pH 8,5.



Figura 7 - Sabão neutralizado depois de 30 minutos a decantar.

Assim, os terceiros ensaios de cada uma das experiências de abaixamento de pH foram realizados sem a etapa de decantação na neutralização.

Durante as duas etapas do cozimento ocorrem perdas que não aconteceriam na instalação e necessitam, por isso, ser contabilizadas para que a massa final de TO seja a mais correcta possível. Essas perdas não são uniformes nos cozimentos para pH 8,5 e 7,5. A pH 7,5 as perdas são menores porque a quantidade de lixívia ácida adicionada é superior, o que torna o sabão neutralizado mais líquido do que a pH 8,5 e assim mais fácil de transferir para a proveta. A maior quantidade de líquido também se nota na acidificação, e também aí as perdas no gobelé são menores.

Assim, a proveta da neutralização é tarada, e no fim pode determinar-se a quantidade de sabão neutralizado que não voltou ao gobelé. Este sabão neutralizado iria originar TO pela razão:

$$\frac{\text{massa de TO produzido}}{\text{sabão neutralizado}} \tag{3.1}$$

O gobelé também é tarado e no final a quantidade de mistura (TO + lenhina + lixívia ácida) que não passou para a proveta de decantação também é determinada pela razão:

$$\frac{\text{massa de TO retirada}}{\text{massa mistura}} \tag{3.2}$$

Sabendo no fim a massa de TO obtido e todas as massas perdidas nas duas etapas, é possível determinar a quantidade de TO realmente produzido. Assim, os volumes decantados podem ser corrigidos para uniformizar as perdas tornando-os comparáveis. Na **Figura 8** é possível verificar que os ensaios 3 são os que apresentam maior volume de TO decantado em cada um do pH. Não se verifica que a facilidade da decantação é muito mais significativa quando a neutralização é levada até um pH inferior.

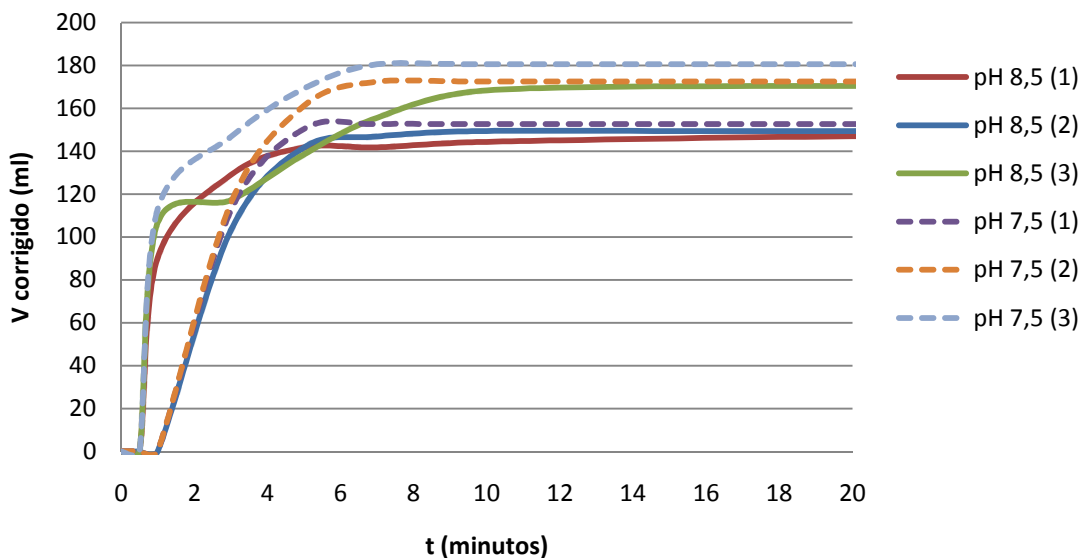


Figura 8 - Volume de tall-oil decantado ao longo do tempo para a alteração de pH.

A lixívia ácida utilizada foi caracterizada para ser contabilizada a quantidade de H_2SO_4 gasto. A lixívia ácida obtida, após separação de fases, também foi caracterizada, podendo assim contabilizar-se a quantidade de H_2SO_4 recuperado para a seguinte neutralização.

Como se pode ver na **Tabela 3**, os consumos de H_2SO_4 não são menores para pH 7,5. Quanto à qualidade do TO obtido, para 7,5 o teor de humidade é mais baixo e o índice de acidez mais elevado mas não o suficiente para se poder considerar um TO de melhor qualidade.

Tabela 3 - Consumos médios de H_2SO_4 e caracterização do tall-oil.

	pH=8,5	pH=7,5
kg H_2SO_4 neutralização/ton TO seco	14,43	29,51
kg H_2SO_4 acidificação/ton TO seco	192,30	189,34
kg H_2SO_4 neutralização + acidificação/ton TO seco	206,72	218,85
kg H_2SO_4 recuperado/ton TO seco	37,46	36,50
kg H_2SO_4 /ton TO seco	169,26	182,35
teor de humidade (%)	3,80	3,29
índice de acidez (mg KHO / g)	160,91	161,35

3.2 Acidificação directa

De acordo com Sellerholm (2007), a qualidade do TO é inferior quando efectuada a neutralização com lixívia ácida. Além disso, efectuando uma acidificação directa, a separação final de fases – lixívia ácida do TO, ocorre melhor.

Foram colocados 300 g de sabão no gobelé (1), de seguida adicionou-se solução ácida (2) até se atingir um pH de 1,5. O TO é então transferido para uma proveta (3) e fica a decantar na estufa, como está esquematizado na **Figura 9**.

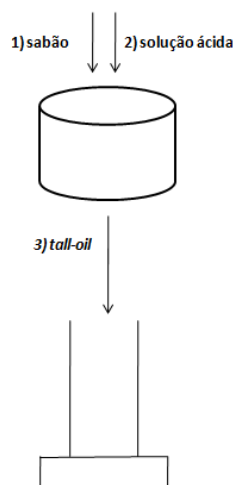


Figura 9 - Esquema das várias etapas do cozimento laboratorial.

A experiência foi realizada em duplicado nas condições indicadas na **Tabela 4**:

Tabela 4 – Condições experimentais da acidificação directa.

Acidificação (ensaio 1)	
T (°C)	103
pHi	11,35
pHf	3,50
Acidificação (ensaio 2)	
T (°C)	103
pHi	11,40
pHf	3,52

Neste caso, a balança usada nas pesagens é tarada apenas com o gobelé e no final a quantidade de mistura (TO + lenhina + lixívia ácida) que não passou para a proveta é determinada através da equação **(3.2)**, podendo assim calcular-se um volume corrigido e apresentá-lo em função do tempo, **Figura 10**:

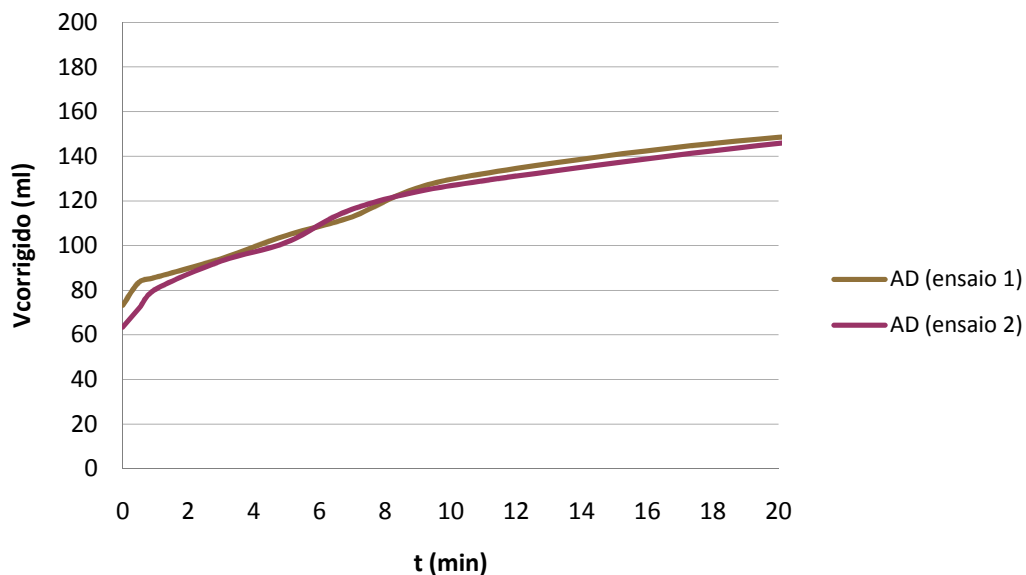


Figura 10 - Volume de tall-oil decantado ao longo do tempo para a acidificação directa.

Da **Figura 9** é possível verificar que, em 20 minutos, decantaram apenas 150 ml de TO, enquanto nas experiências de alteração do pH da etapa de neutralização foi possível obter volumes superiores – **Figura 7**.

Os consumos de H₂SO₄ são equivalentes aos consumos das experiências de pH. Em relação à qualidade do TO, o teor de humidade deu mais baixo mas o índice de acidez foi equivalente às experiências anteriores, como está registado na **Tabela 5**.

Tabela 5 - Consumos médios de H_2SO_4 e caracterização do tall-oil.

Acidificação Directa	
kg H_2SO_4 / ton TO seco	179,37
teor de humidade (%)	2,97
índice de acidez (mg KHO / g TO)	161,21

Depois de realizadas as experiências a pH mais baixo e da acidificação directa é então possível comparar os resultados, **Figura 11**:

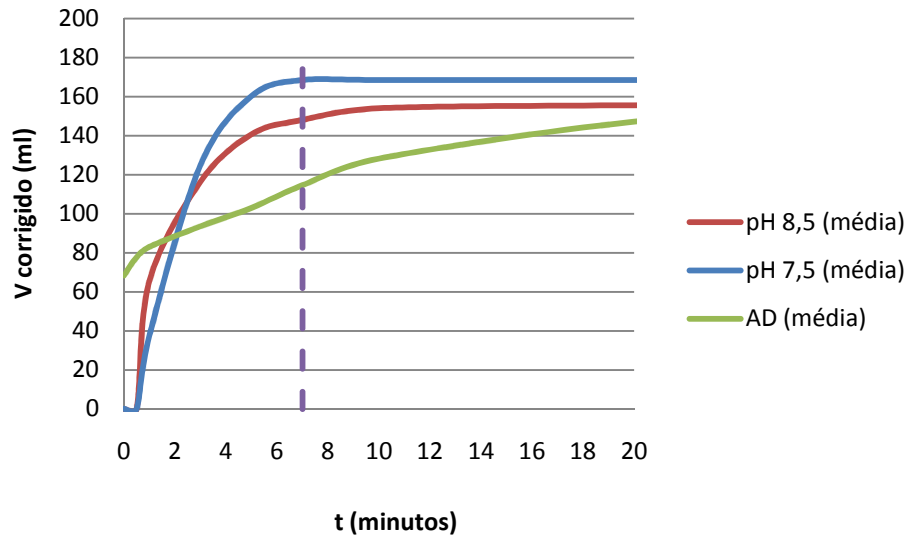


Figura 11 - Volume médio de tall-oil decantado para pH e acidificação directa.

Da **Figura 11** conclui-se que a acidificação directa não tem qualquer vantagem na decantação final de fases. Em 7 minutos cerca de 95% do TO a pH 7,5 e 92% a pH 8,5 já estavam decantados enquanto na acidificação directa, apenas 64%.

Pode então tentar perceber-se se a melhoria da decantação está relacionada com o valor de pH a que é levada a neutralização, ou até mesmo se há melhorias acidificando o sabão directamente com H_2SO_4 em vez da lixívia ácida residual, ou se esta melhoria está relacionada com o meio. Como se pode ver na **Tabela 6**, os mesmos 300 g de sabão, reagem na presença de quatro vezes mais líquido entre a acidificação directa e a experiência de pH 7,5. Este líquido, lixívia ácida residual é uma mistura de água e H_2SO_4 , então, a melhor decantação poderá dever-se à diferença da massa volúmica das fases TO e lixívia ácida.

Tabela 6 - Volume de H_2SO_4 adicionado em cada fase.

Volumes adicionados (ml)	Neutralização	Acidificação	Total
pH 7,5	178,33	54,67	233,00
pH 8,5	86,67	49,00	135,67
Acidificação Directa		53,20	

3.3 Efeito da massa volúmica na decantação

Depois do estudo da diferença de pH na neutralização e da acidificação directa, realizou-se um estudo da influência da massa volúmica na decantação.

Assim, a cada experiência, no final da acidificação foi adicionada água quente para fazer diminuir a massa volúmica da lixívia ácida, e assim poder-se tirar conclusões. Depois de adicionada água, de uma maneira uniforme entre ensaios, passou a ser possível compará-los.

Foram realizados três ensaios até um pH 7,5. O primeiro foi um ensaio branco, ao segundo foram adicionados 100 ml de água e ao terceiro 200 ml de água. Depois disso realizaram-se quatro ensaios até pH 8,5, havendo um primeiro branco e outros três aos quais foi adicionada água para que o volume de líquido (lixívia ácida + água) fosse igual ao pH 7,5 correspondente e o mesmo procedimento para a acidificação directa. A **Figura 12** esquematiza as experiências realizadas com vista a determinar a influência da massa volúmica na decantação do TO.

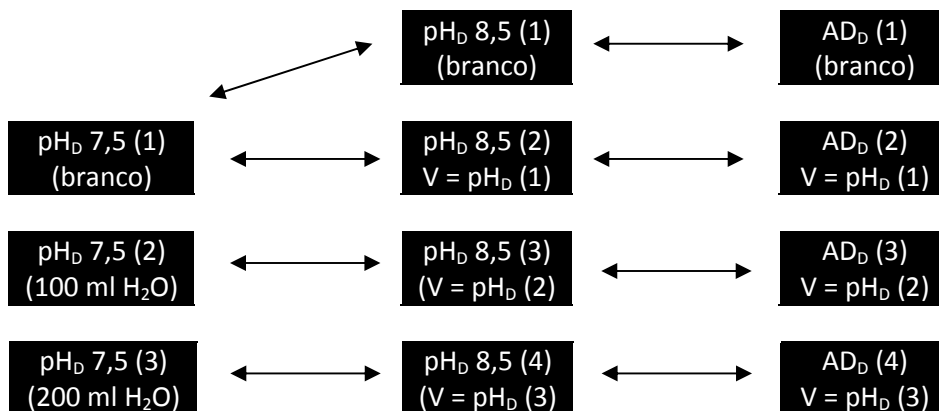


Figura 12 - Esquema de comparação do estudo da massa volúmica.

Na **Tabela 7** estão registadas as condições experimentais das várias experiências para o estudo do efeito da massa volúmica na decantação final de fases. A **Tabela 8** mostra os consumos de H_2SO_4 e a caracterização do TO obtido.

Tabela 7: Condições experimentais das experiências para o estudo da massa volúmica.

pH_D 8,5 (ensaio 1)			pH_D 7,5 (ensaio 1)			AD_D (ensaio 1)	
	Neutralização	Acidificação		Neutralização	Acidificação		
T (°C)	100	103	T (°C)	100	103	T (°C)	103
pH_i	10,35	8,50	pH_i	11,20	7,47	pH_i	11,89
pH_f	8,50	1,55	pH_f	7,47	1,52	pH_f	3,48

pH_D 8,5 (ensaio 2)			pH_D 7,5 (ensaio 2)			AD_D (ensaio 2)	
	Neutralização	Acidificação		Neutralização	Acidificação		
T (°C)	100	103	T (°C)	100	103	T (°C)	103
pH_i	10,37	8,47	pH_i	11,15	7,50	pH_i	11,32
pH_f	8,47	1,50	pH_f	7,50	1,55	pH_f	3,52

pH_D 8,5 (ensaio 3)			pH_D 7,5 (ensaio 3)			AD_D (ensaio 3)	
	Neutralização	Acidificação		Neutralização	Acidificação		
T (°C)	100	103	T (°C)	100	103	T (°C)	103
pH_i	11,20	8,48	pH_i	10,84	7,59	pH_i	11,02
pH_f	8,48	1,62	pH_f	7,59	1,58	pH_f	3,51

pH_D 8,5 (ensaio 4)			AD_D (ensaio 4)	
	Neutralização	Acidificação		
T (°C)	100	103	T (°C)	103
pH_i	10,68	8,45	pH_i	10,39
pH_f	8,45	1,58	pH_f	3,49

 Tabela 8 - Consumos médios de H₂SO₄ e caracterização do tall-oil.

	pH=8.5	pH= 7.5	Ac. Directa
kg H ₂ SO ₄ neutralização/ton TO seco	19,28	28,42	
kg H ₂ SO ₄ acidificação/ton TO seco	195,03	212,05	
kg H ₂ SO ₄ gastos/ton TO seco	214,31	240,47	195,95
kg H ₂ SO ₄ recuperado/ton TO seco	25,08	41,31	
kg H ₂ SO ₄ /ton TO seco	189,23	199,15	195,95
teor de humidade (%)	3,58	3,58	3,48
índice de acidez (mg KHO/g TO)	162,34	162,22	161,18

O método de produção do TO utilizado no estudo da influência da massa volúmica foi exactamente igual aos ensaios realizados anteriormente. Mais uma vez, o maior gasto de ácido ocorreu nas experiências realizadas a pH 7,5, seguido de acidificação directa, e o menor gasto ocorreu nas experiências realizadas a pH 8,5. O TO voltou a ser de boa qualidade, com elevado índice de acidez. O teor de humidade foi relativamente mais elevado, pois adicionou-se mais água antes de se iniciar a decantação.

Da **Figura 13** é possível verificar que o volume decantado até aos 20 minutos vai diminuindo com o aumento da quantidade de água adicionada.

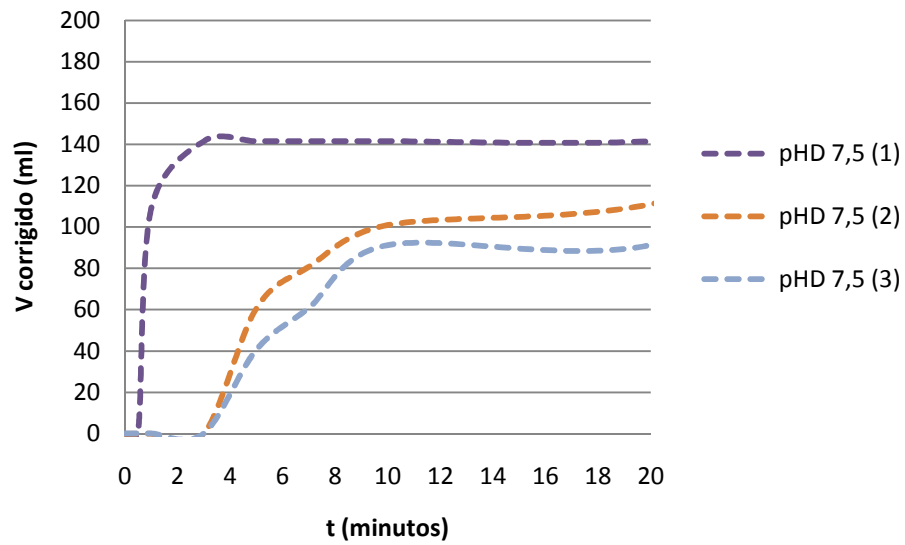


Figura 13 - Volume decantado de tall-oil para pH_D 7,5.

O mesmo se verifica para pH 8,5 e acidificação directa **Figura 14 e 15**.

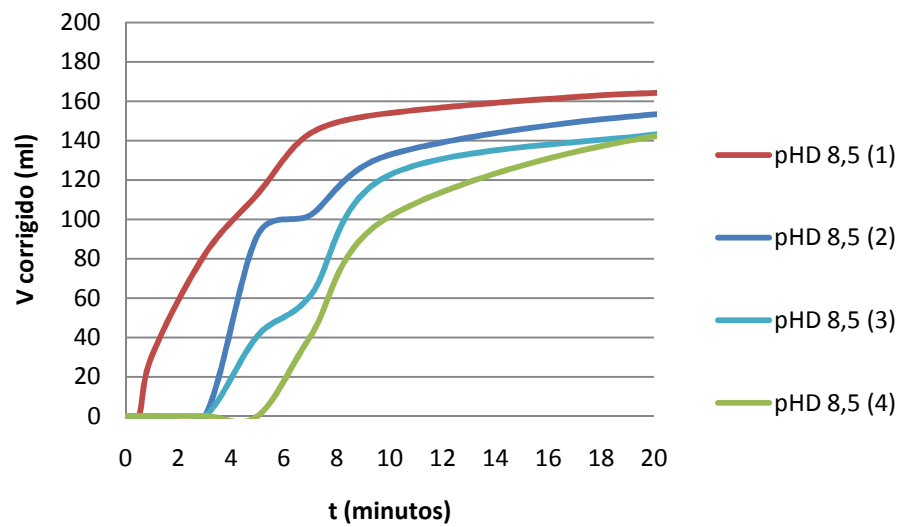


Figura 14 - Volume decantado de tall-oil para pH_D 8,5.

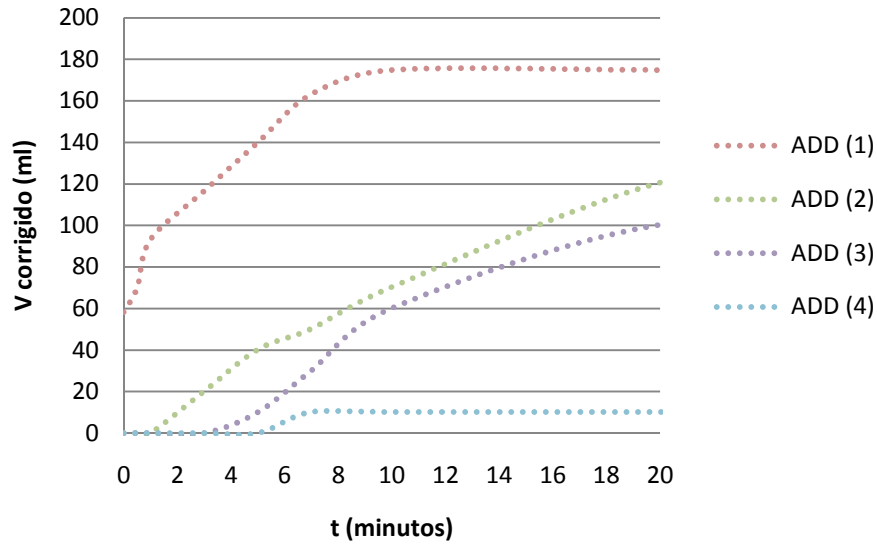


Figura 15 - Volume decantado de tall-oil para pH_D 8,5.

Colocando todos os ensaios na mesma figura, **Figura 16**, é possível verificar que passa a haver decantações a pH 8,5 melhores que pH 7,5 e as decantações da acidificação directa pioram consideravelmente.

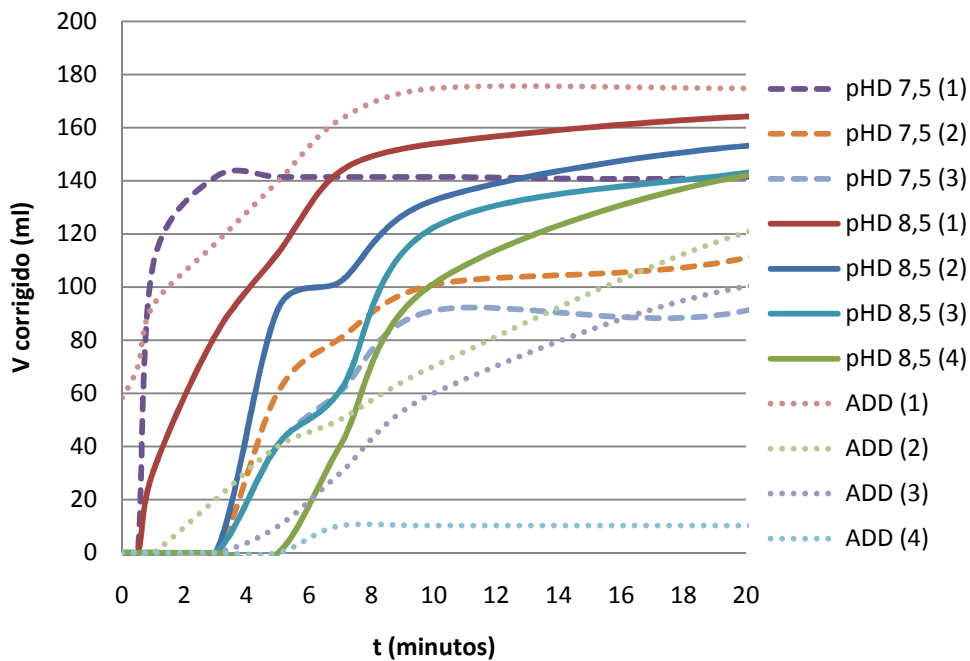


Figura 16 - Volume decantado de tall-oil para pH_D 7,5, 8,5 e acidificação directa.

Pode então concluir-se que não é o valor do pH da etapa de neutralização ou se o sabão é acidificado directamente, que vai melhorar ou piorar a decantação final de fases. Como se adicionou diferentes

quantidades de água em cada ensaio de cada pH, as propriedades das fases vão ser diferentes, em especial da fase inorgânica.

Procedeu-se então à análise da fase líquida, lixívia ácida. Além da análise já realizada anteriormente à quantidade de ácido sulfúrico recuperado, pode também determinar-se a sua massa volúmica, e assim tentar perceber as diferenças de decantação vistas nesta fase. Da **Figura 17** são apresentados os valores da eficiência da decantação aos 7 minutos em função dos valores da massa volúmica da lixívia ácida.

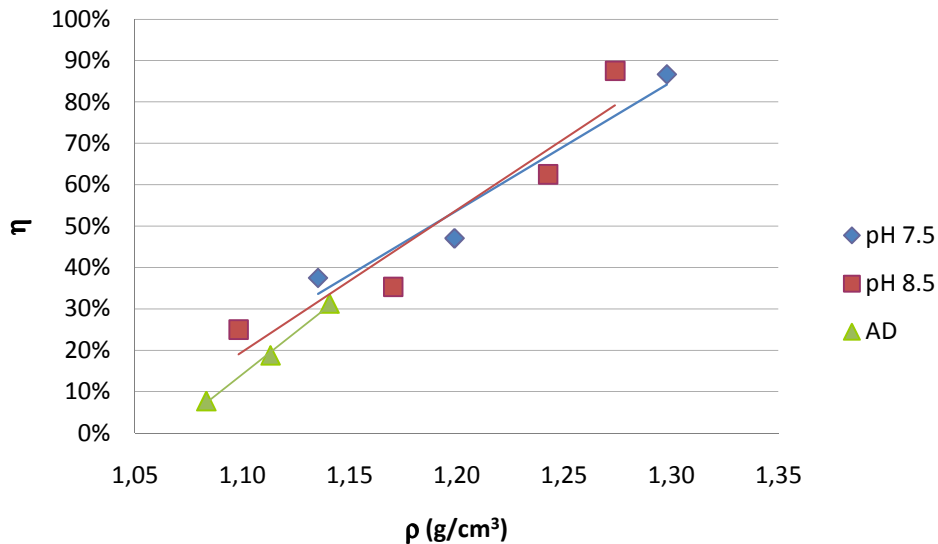


Figura 17: Eficiência de decantação em função da massa volúmica da mistura para tempo de 7 minutos.

Esta figura mostra que se podem relacionar os valores da eficiência da decantação e a massa volúmica da lixívia ácida, isto é, quanto maior a diferença da massa volúmica entre o TO ($\rho = \pm 0,98$) e a fase inorgânica, mais rapidamente estas se separam. Ao adicionar-se água, está a diminuir-se a massa volúmica da lixívia ácida de valores próximos de 1,3 para valores próximos de 1,1. Assim, é possível afirmar que o valor a que se baixa o pH da neutralização não influencia a eficiência da decantação final.

Pode também relacionar-se o teor de humidade presente no TO com a massa volúmica da lixívia. Quanto mais elevada a massa volúmica (melhor a separação de fases), menor o teor de humidade do TO, como se pode ver na **Figura 18**.

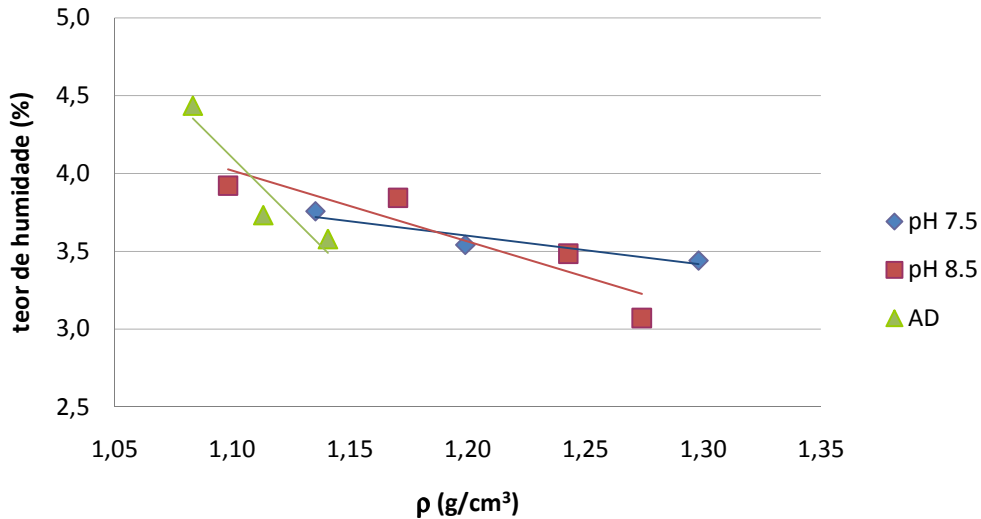


Figura 18 - Teor de humidade do tall-oil em função da massa volúmica da lixívia ácida.

3.4 Balanço mássico à instalação

Finalizadas as simulações laboratoriais, procedeu-se ao balanço material da instalação.

Como são necessários cinco cozimentos para encher o tanque de Lavagem/Secagem, o balanço foi efectuado a uma bateria de cinco cozimentos, seguindo o esquema da **Figura 19**.

1. Em cada cozimento entram cerca de 6 % (do volume do tanque de armazenamento do sabão) de sabão. Dentro do tanque tem lixívia ácida do cozimento anterior, como permanece no tanque para o cozimento seguinte, e o tanque só é limpo no fim de cada 5 cozimentos, não é possível determinar a quantidade de lixívia ácida para os balanços.
2. O sabão e a lixívia ácida vão reagir, depois do repouso são purgados 30 % (to tanque de reacção de lixívia neutra).
3. Para a acidificação entram 48 % de solução ácida a 30 %.
4. Finda a acidificação e o repouso, o TO de cada um dos 5 cozimentos é transferido para o tanque de lavagem/secagem, onde são efectuadas diversas purgas.
5. Depois de entrar no tanque o TO referente a cinco cozimentos, é iniciada a lavagem durante 4 horas com 3 horas de repouso, seguido da secagem durante 4 horas com 3 horas de repouso. Finalmente o TO é transferido para o tanque de armazenamento.

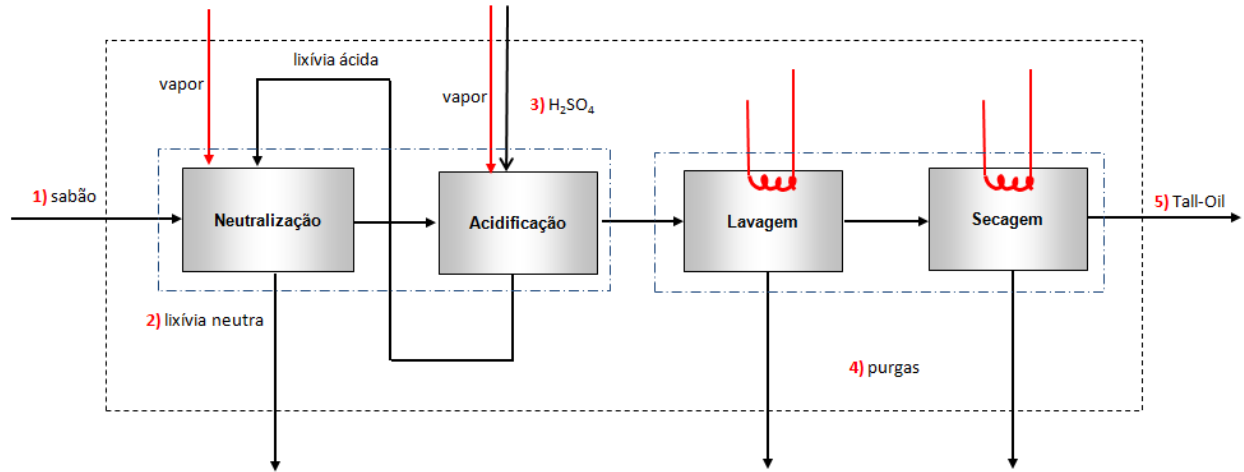


Figura 19 - Esquema processual das várias etapas do cozimento.

Na **Tabela 9** são apresentados os valores de todas as correntes de entrada e saída, dados através dos indicadores de nível. Sabendo o volume do tanque, é possível passar do nível para volume e, depois de caracterizada a corrente, sabendo a massa volúmica é possível passar para massa.

Tabela 9 - Composição das várias correntes do processo.

corrente	composição	nível (%)	V TQ (m ³)	V transferido (m ³)	m (ton)
entrada	sabão	5x6	200	60	58,78
saída	lixívia neutra	35+30+30+31+30	15	23,4	25,71
entrada	solução ácida	5x48+8	5	12,4	14,61
saída	TO	17	120	20,4	19,37
saída	purgas	14+16+24+19+15+18+16+2	25	31	34,88

Sabendo a massa das entradas e saídas fica assim possível fazer um balanço global mássico à instalação, como se pode ver na **Figura 20**:

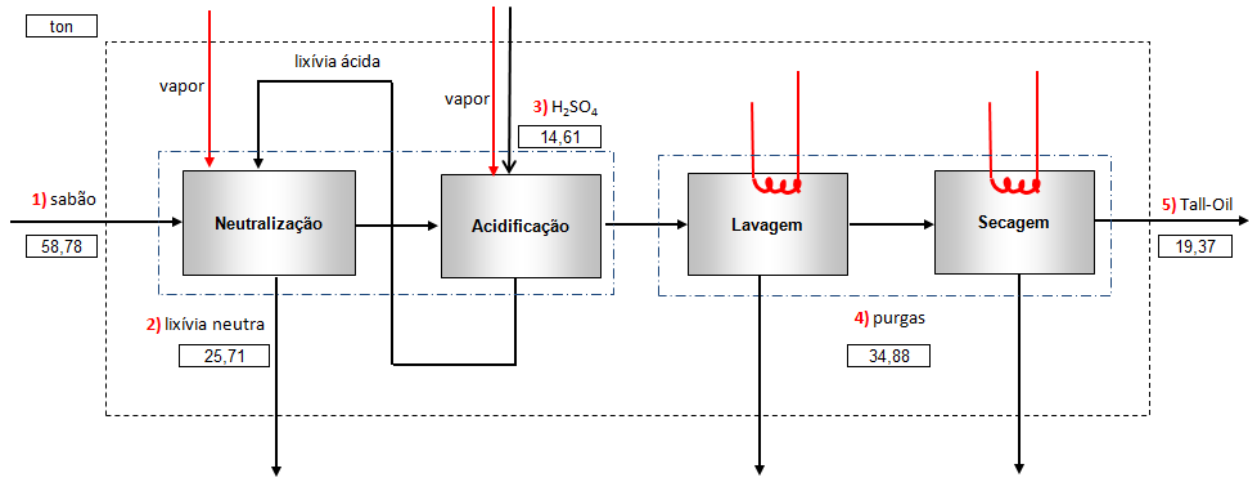


Figura 20 – Balanço mássico global ao processo.

entradas: $58,78 + 14,61 = 73,39 \text{ ton}$

saídas: $25,71 + 34,88 + 19,37 = 79,96 \text{ ton}$

O balanço global apresenta um erro de 8,2 %, que pode ser justificado pela massa de vapor que entra mas que não é contabilizada, uma vez que o medidor está avariado. No entanto é possível fazer uma estimativa comparando com os valores registados no passado que são cerca de 0,7 ton de vapor/cozimento, o que equivale a cerca de 3,5 ton em cada 5 cozimentos.

Assim, o balanço passaria a ser:

entradas: $58,78 + 14,61 + 3,5 = 76,89 \text{ ton}$

saídas: $25,71 + 34,88 + 19,37 = 79,96 \text{ ton}$

Baixando o erro para 3,83 %.

3.4.1 Balanço ao componente *tall-oil*

Em cada entrada e saída dos cinco cozimentos foi recolhida uma amostra para se proceder à respectiva caracterização como está apresentado na **Tabela 9**. A massa volúmica é útil para determinar a massa de cada uma das correntes e o teor de TO mostra as perdas que ocorrem no processo.

Tabela 9 - Caracterização das correntes de sabão e lixívia neutra.

	ensaio 1	ensaio 2	ensaio 3	ensaio 4	ensaio 5	média
Sabão						
massa volúmica	0,99	0,94	0,81	0,82	0,97	0,91
teor TO (%)	42,7	48,5	47,8	51,2	49,5	47,94
Lixívia neutra						
pH	8,25	8,12	8,16	8,04	8,38	8,19
massa volúmica	1,09	1,10	1,09	1,10	1,11	1,10
teor TO (%)	30,93	22,63	28,63	34,80	35,65	30,53

Tabela 10 - Caracterização das correntes de purga.

	purga 1	purga 2	purga 3	purga 4	purga 5	purga 6	purga 7	purga 8	Média
purgas									
massa volúmica	1,15	1,14	1,14	1,13	1,13	1,10	1,13	1,08	1,13
teor TO (%)	0,19	1,89	0,13	0,14	0,14	57,28	1,03	25,18	10,75

Conhecido o teor de TO no sabão, lixívia neutra, purgas e a humidade do TO obtido é possível fazer um balanço ao componente TO, como se pode ver na **Figura 21**:

$$\text{teor de TO no sabão} = \text{TO perdido na lixívia neutra} + \text{TO perdido nas purgas} + \text{TO obtido}$$

$$58,78 \times 0,479 = 25,71 \times 0,305 + 34,88 \times 0,108 + m_{TO} \times (1 - 0,039)$$

$$28,16 = 7,85 + 3,75 + m_{TO} \times 0,931$$

$$m_{TO} = 17,22 \text{ ton de TO seco}$$

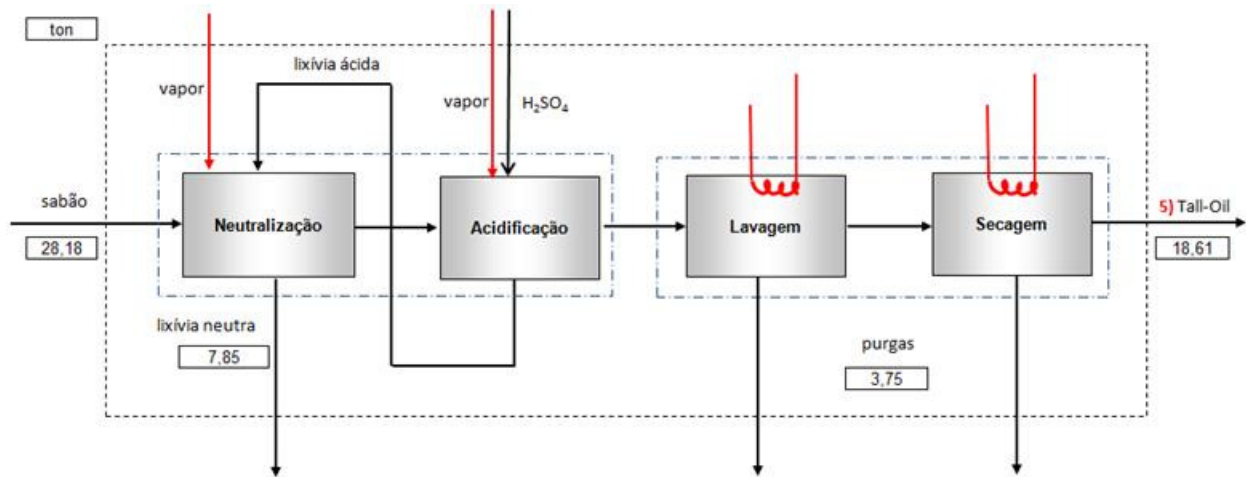


Figura 21: Balanço mássico ao componente tall-oil.

O valor de TO realmente produzido foi de 19,37 ton, que, retirando o teor de humidade fica uma massa de TO seco de 18,61 ton, o que representa um erro de 7,47 %.

Fica assim possível calcular o rendimento da instalação:

$$\eta = \frac{18,61}{28,16} = 66\%$$

O TO foi caracterizado os valores são apresentados na **Tabela 11**, podendo notar-se um valor menor do que o esperado apenas no índice de acidez, os restantes valores estão dentro dos valores normais.

Tabela 11: Caracterização do tall-oil da instalação.

Tall-Oil	
massa volúmica	0,95
pH	3,5
teor de humidade (%)	3,93
índice de acidez (mg KHO)/g TO	147,01

3.5 Consumos de ácido

Com a concentração e volumes de solução ácida adicionada aos cozimentos é possível determinar o ácido consumido. Numa bateria de cinco cozimentos são gastos 3,62 ton de H₂SO₄, como se pode ver na **Tabela 12**.

Tabela 12 - Caracterização da solução ácida.

	ensaio 1	ensaio 2	ensaio 3	ensaio 4	ensaio 5	Extra	Total
solução ácida							
V transferido (m³)	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40	0,30	12,30
[H₂SO₄] g_{H2SO4}/l	328,51	321,20	265,59	271,44	281,69	322,66	
m H₂SO₄	0,79	0,77	0,64	0,65	0,68	0,10	3,62

Assim pode determinar-se o consumo de ácido da instalação, que é de 187 kg H₂SO₄/ton TO.

Com a caracterização das purgas, **Tabela 13**, determina-se o ácido perdido. Ao todo foram efectuadas oito purgas, uma antes de cada transferência de TO (quatro), duas durante a lavagem, duas durante a secagem e uma antes da transferência para o tanque de armazenamento do TO. Nas oito purgas perdem-se 760 kg de H₂SO₄.

Tabela 13 - Caracterização das correntes de purga.

Purgas	purga 1	purga 2	purga 3	purga 4	purga 5	purga 6	purga 7	purga 8	Total
V purgado (m³)	3,50	3,50	6,00	4,75	3,75	0,25	4,00	0,50	26,25
[H₂SO₄] (g_{H₂SO₄}/l)	24,88	55,61	64,39	35,12	32,19	0,00	5,85	0,00	
m H₂SO₄ (ton)	0,09	0,19	0,23	0,12	0,11	0,00	0,02	0,00	0,76

4 Conclusões

Foram realizadas um conjunto de experiências com o objectivo de avaliar as melhores estratégias referidas na literatura com vista a aumentar o rendimento de produção do TO e diminuir os custos da sua produção. Foram realizadas um conjunto de experiências onde foi alterado o valor de pH da etapa de neutralização e foi avaliada a acidificação directa.

Concluiu-se que o abaixamento do valor do pH na etapa de neutralização até 7,5 em vez do valor actualmente considerado de 8,5, não originou uma melhor separação da lixívia neutra do sabão neutralizado e assim uma diminuição dos consumos de ácido na etapa final da acidificação. Pelo contrário, em nenhuma das experiências se conseguiu obter uma separação do sabão neutralizado da lixívia neutra.

Ao efectuar-se a acidificação directa voltou a não se obter uma melhor qualidade do TO nem uma melhor separação entre este e a fase inorgânica. Verificou-se que a acidificação directa, apesar de decantar melhor nos primeiros dois minutos, perde rapidamente essa vantagem e, em sete minutos decanta apenas 64 % comparativamente com os 95 % obtidos nas experiências a pH 7,5 na etapa de neutralização. Relativamente aos consumos de ácido, a acidificação directa tem consumos intermédios entre as experiências a pH 8,5 e a pH 7,5 da etapa de neutralização, não havendo assim uma vantagem significativa no uso da acidificação directa para diminuir o consumo de ácido.

O estudo efectuado à massa volúmica da fase líquida mostrou a existência de uma relação entre a eficiência de decantação e a massa volúmica da fase inorgânica. A água adicionada no final dos cozimentos diminuiu a massa volúmica da fase inorgânica originando uma decantação menos eficiente.

Foi também possível mostrar que existe relação entre a massa volúmica da fase líquida e o teor de humidade presente no TO. Verificou-se que quanto maior a massa volúmica da fase inorgânica, a que corresponde uma melhor decantação, menor o valor do teor de humidade no TO final.

Com o balanço mássico da foi possível determinar o rendimento da instalação que é de 66 %. Foram identificadas perdas significativas de TO: na purga realizada no final da etapa da neutralização, onde supostamente seria retirada a lixívia neutra, perderam-se cerca 7,85 ton de TO, equivalente a € 1934 em cada bateria de cinco cozimentos. Estes valores são concordantes com os resultados laboratoriais; a lixívia neutra não se separa do sabão neutralizado e o que está na verdade a ser purgado é essencialmente sabão neutralizado. Nas purgas do tanque de Lavagem/Secagem perderam-se cerca de 3,75 ton de TO. A produção de TO apresenta um consumo de ácido de 187 kg H₂SO₄/ton TO.

5 Avaliação do trabalho realizado

5.1 Objectivos Realizados

Este projecto teve como objectivo a optimização da produção de TO. Neste projecto foi possível:

- **Estudar o processo de produção de TO e as variáveis processuais:** foram estudados vários processos de produção de TO e o Estado actual da Arte, que foi adaptado ao processo utilizado na Portucel Viana.
- **Simulação laboratorial do processo de produção de TO variando os parâmetros processuais:** as variáveis escolhidas foram estudadas, realizaram-se vários ensaios para cada uma das variáveis tendo sido possível tirar algumas conclusões. Foi também, tal como proposto, analisada a qualidade do TO e a quantidade de ácido gasto.
- **Realizar balanços à produção de TO identificando e caracterizando todas as correntes do processo:** os balanços foram realizados e todas as correntes foram caracterizadas.
- **Optimização do processo de produção do TO, menores consumos de ácido e identificação de perdas que levem a um aumento do rendimento da instalação:** depois de identificadas as perdas foi possível fazer uma estimativa do TO perdido, e do custo que está inerente a essas perdas. Caso fosse possível recuperar 60 % TO perdido juntamente com a lixívia neutra, e diminuir em 50 % o TO perdido nas purgas da lavagem e secagem, poderia passar-se o rendimento de 66 % para 90 %.

5.2 Limitações e Trabalho Futuro

Os ensaios de pH da neutralização e acidificação directa mostraram que o ponto fulcral da separação está relacionado com a massa volúmica da fase líquida. Assim poderá ser efectuado um estudo sobre a alteração da concentração da solução ácida. Em vez de ser adicionada a 30 %, poderá ser adicionada a 40 % ou até mesmo a 50 %. Esta maior concentração irá diminuir o volume de líquido adicionado, mas torná-lo mais denso, que poderá resultar numa melhor separação de fases final.

Depois de se terem verificado perdas durante as purgas, é necessário tentar reduzi-las. Seria necessário realizar uma caracterização da purga da lixívia neutra em função do tempo, para encontrar um valor óptimo do volume purgado, visto que 30 % é demasiado.

Uma outra solução seria acidificar a lixívia neutra: como a lixívia neutra é enviada para um tanque antes de ser enviada para tratamento, podia modificar-se a instalação, de modo a ligar o tanque de solução

ácida ao tanque da lixívia neutra, assim como vapor de modo a fazer-se um cozimento paralelo, com cerca de 6 ton de solução ácida, o equivalente a 1,85 ton de H_2SO_4 (€ 162), que permitiriam converter o sabão perdido na purga da lixívia neutra em TO, fazendo-se assim uma poupança de € 1391 em cada cinco cozimentos. Numa época de produção elevada, 2,5 cozimentos/turno (7,5 cozimentos/24 horas) podem produzir-se cerca de 350 ton de TO extra por mês, tendo em conta o valor necessário de ácido para produzir este TO extra, a empresa poderá aumentar as suas receitas em cerca de € 110 000/mês. Em relação às purgas da lavagem e secagem, deverá aumentar-se o tempo de repouso entre cada purga para melhorar a separação do TO e evitar perdas tão significativas - 3,75 ton que correspondem a cerca de € 925.

Referências

- Aitta, E., Varila, E. *Neutralization of tall oil soap*; US Patent 5 898 065; 1999.
- Amaral, M. *Curso de aperfeiçoamento para operadores de digestores*; Portucel Viana, 1995.
- Bent, L. *Process of recovering rosin from rosin-containing soap produced in the manufacture of paper pulp from rosin-containing wood*; US Patent 1 888 581; 1932.
- Bills, A. *Acidification of tall oil soap*; US Patent 3 901 869; 1975.
- Huibers, D., Gillis, J., Robbins, A. *Acidification of tall oil soap using carbon dioxide*; US Patent 5 286 845; 1994.
- Portucel Viana – Manual do Processo (1976).
- Pöyry Sweden AB – General Process Description (2009).
- Ramos, L. P. *Tall-Oil: Uma fonte de breu ainda pouco usada no país*, Associação de Resinadores do Brasil, nº 93. Novembro 2007.
- Sarasto, O. *Method for preparing tall oil*; US Patent 6 348 566 B1; 2002.
- Sellerholm, P., Kjellberg, N., Jönsson, J., Naydenov, V., Lindström, C. *Process for producing tall oil and use of heating in the production of tall oil*; WO 2007/147837 A1; 2007.
- Sousa, G. *Efeito do Armazenamento da Madeira de ‘Eucalyptus Globulos’ em Pilha de Aparas no Processo de Produção da Pasta Kraft*. Tese de Mestrado, Universidade da Beira Interior, Covilhã, 2007.
- Vardell, W. *Recovery of crude tall-oil*; US Patent 4 075 188; 1978.
- Varila, J., Rouvinen, K., *Treatment of tall oil soap*; US Patent 5 891 990; 1999.