



CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO CRUDE TALL OIL

CHEMICAL CHARACTERIZATION OF TALL OIL

DIAS, Kelly Bossardi^{1*}; BARREIROS, Ricardo Marques²



^{1,2} Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho" (UNESP) – Campus de Itapeva, Departamento de Materiais Lignocelulósicos, Rua Geraldo Alckmin, 519 Bairro: Vila N. Sr^a. de Fátima 18409-010 - Itapeva, SP (fone: +55 15 35249100; fax: +55 15 35249107)

* Autor correspondente
e-mail: kbossardi@gmail.com

Received 14 January 2018; received in revised form 02 May 2018; accepted 30 May 2018

RESUMO

O *Tall Oil* é considerado um dos óleos naturais, de fonte renovável, mais baratos do mercado mundial, pois é um subproduto gerado industrialmente, não dependendo de intempéries climáticas e do solo, mas sim da produção de celulose e papel kraft. O rendimento e a composição do *Tall Oil* podem variar, pois são influenciados pela quantidade de extrativos, pela qualidade e espécie da madeira, e pelo tempo de estocagem antes do cozimento. O objetivo deste trabalho foi determinar a composição química, ou seja, quantificar os ácidos graxos, ácidos resínicos e insaponificáveis (neutros), e os índices de acidez e de saponificação da amostra de CTO do Brasil. E, adicionalmente, comparar com a composição de CTO's de diferentes localidades do mundo. Pode-se concluir que a composição do CTO pode variar, pois são influenciados pela quantidade de extrativos, pela qualidade, idade e espécie da madeira, pelo tempo de estocagem antes do cozimento e pelas condições de solo e clima em que a madeira se desenvolveu. Estudar a composição química do CTO é muito importante pois este estudo é o que determina as aplicações do CTO refinado e o desempenho do processo de fracionamento, bem como as quantidades e qualidades dos produtos obtidos.

Palavras-chave: Ácidos graxos. Ácidos resínicos, Insaponificáveis. Índice de acidez. Índice de saponificação.

ABSTRACT

Tall Oil is considered one of the cheapest natural oils in the world, since it is an industrially generated by-product, not dependent on climatic and soil weather, but on the production of cellulose and kraft paper. The yield and composition of Tall Oil can vary, as they are influenced by the quantity of extractives, the quality and species of the wood, and the time of storage before cooking. The objective of this work was to determine the chemical composition, that is, to quantify the fatty acids, resin and unsaponifiable acids (neutral), and the acidity and saponification indexes of the Brazilian CTO sample. And, additionally, compare to the composition of CTO's from different locations in the world. It can be concluded that the composition of the CTO can vary because they are influenced by the quantity of extractives, the quality, age and species of the wood, the storage time before cooking and the soil and climate conditions in which the wood was developed. Studying the chemical composition of the CTO is very important because this study determines the applications of the refined CTO and the performance of the fractionation process, as well as the quantities and qualities of the products obtained.

Keywords: Fatty acids. Resin acids, Unsaponifiable. Acidity level. Saponification.

INTRODUÇÃO:

O *Tall Oil Crude* (CTO), *Tall Oil* ou *talol* ou óleo de resina é a denominação genérica dos produtos derivados do licor residual, malcheiroso, gomoso e preto-amarelado. É encontrado e extraído do licor residual do cozimento Kraft, conhecido como "licor negro" (VÄHÄOJA *et al.*, 2005). É encontrado e extraído do licor residual do processo de cozimento Kraft de produção de papel e celulose, conhecido como "licor negro" e considerado um dos óleos naturais, de fonte renovável, mais baratos do mercado mundial, pois é um produto gerado industrialmente, não dependendo de intempéries climáticas e do solo, mas sim da produção de celulose e papel kraft. (HYVÖNEN *et al.*, 2006).

O *Tall Oil*, subproduto do processo *kraft* de produção de pasta de papel, é constituído por ácidos graxos (tipicamente C16-C18 saturados ou insaturados), ácidos resinosos, substâncias neutras ou insaponificáveis e água. Durante este processo, os ácidos graxos e ácidos resinosos presentes na madeira e principais constituintes do CTO são recuperados pela acidificação dos sabões destes ácidos recuperados do licor negro concentrado (SALES, 2007). Esse subproduto foi inicialmente obtido em escala laboratorial durante a polpação alcalina da madeira de coníferas na Europa, sendo que os primeiros dados de sua extração e consequente exploração comercial datam do ano 1901, na Suécia (TAILOR & KING 2001).

O *Tall Oil* não é composto de triglicerídeos puro, como outros óleos vegetais, mas sim uma mistura de ácidos graxos, ácidos resínicos e insaponificáveis (por exemplo, esteróis, ceras, hidrocarbonetos). A quantidade destes componentes varia com a idade, espécie de madeira, localização geográfica, também com todas as operações antes e durante o processo de polpação e período do ano em que a coleta foi realizada (SALES, 2007; KOSKI, 2008). E, ainda em contraste com os óleos vegetais, nos quais os ácidos graxos estão presentes na forma de glicéridos de ácidos graxos, o *Tall Oil* contém ácidos graxos livres (YAKUSHIN *et al.*, 2013).

Além dos ácidos graxos, a composição do *Tall Oil* bruto inclui ácidos resínicos e insaponificáveis, cuja composição química e quantidade dependem das espécies de madeira (YAKUSHIN *et al.*, 2013). Portanto, não é

composto de triglicerídeos puro, como outros óleos vegetais, mas sim uma mistura de ácidos graxos, ácidos resínicos e insaponificáveis (por exemplo, esteróis, ceras, hidrocarbonetos). A quantidade destes componentes varia com a idade, espécie de madeira, localização geográfica, e também com todas as operações antes e durante o processo de polpação (KOSKI, 2008).

Segundo KWON *et al.* (2016) os compostos orgânicos primários no *Tall Oil* são lignina, polissacarídeos, ácidos carboxílicos e extratos, enquanto que as principais substâncias inorgânicas são hidróxido de sódio e sulfeto de sódio.

O objetivo deste trabalho foi determinar a composição química, ou seja, quantificar os ácidos graxos, ácidos resínicos e insaponificáveis (neutros), e os índices de acidez e de saponificação da amostra de CTO fornecida pela RESITOL Indústria Química do Brasil. E, adicionalmente, comparar com a composição de CTO's de diferentes localidades do mundo.

História do *Tall Oil*

A indústria sueca de celulose fez a primeira contribuição para o nome "tall oil". Do processo sulfato, eles obtinham um subproduto oleoso que chamaram "tallolja", da palavra sueca "tall" que significa Pinus, e do sufixo "oja" que significa óleo. Então, a tradução literal seria "óleo de Pinus". Como o óleo de Pinus já era um produto comercial conhecido nos Estados Unidos e Europa, isso causou confusão visto que o novo "óleo de Pinus" era um produto com composição química diferente. Os alemães esclareceram a questão dando ao material o nome de "tallöl", combinando a palavra sueca para Pinus e a palavra alemã "öl", que significa óleo. Por similaridade, nos Estados Unidos adotou-se o nome "tall oil" (SALES, 2007).

O *Tall Oil* é derivado de um subproduto do processo polpação *kraft* que foi desenvolvido a mais de um século. E durante muitos anos, este subproduto foi tratado como lixo e queimado como combustível. No início dos 1900 esforços começaram na Escandinávia para recuperar o *Tall Oil*. Os primeiros ácidos graxos não estavam muito bem separados dos óleos resínicos; os ácidos graxos continham um mínimo de 20% ácidos resínicos. Então em 1989 veio a primeira separação bem-sucedida em escala comercial

com a separação praticamente completa de ácido graxos e resínicos (PANDA, 2013).

Processo Kraft e o Tall Oil

A madeira de pinus é uma importante fonte de fibra de celulose. O processo sulfato ou *kraft* é o principal método de separação das fibras de celulose dos constituintes não fibrosos da madeira. Neste processo a madeira é reduzida em chips que então são digeridos sob calor e pressão com uma solução de hidróxido de sódio e sulfeto de sódio, o licor branco. Esta solução altamente alcalina carrega para fora da polpa os sais solúveis de sódio da lignina, os ácidos resínicos, os ácidos graxos e os insaponificáveis como uma solução escura conhecida como licor negro (PANDA, 2013). O licor, contendo esses sabões e a água de lavagem, segue para os evaporadores, onde é concentrado. Com o aumento da concentração do licor, os sabões de *Tall Oil Crude* (CTO) sobem para a superfície do mesmo, de onde podem ser removidos por meio de raspagem mecânica. O sabão obtido contém aproximadamente 55 % de sais de sódio de ácidos graxos e resínicos, 35% de água e 10 % de licor negro (SALES, 2007).

Segundo Isenmann (2012) o processo ao sulfato, ou Kraft, é um método químico que visa a deslignificação das aparas de madeira em pasta para papel, preservando a resistência das fibras, obtendo-se desta maneira uma pasta forte, com rendimento entre 50 a 60 %. O processo kraft consiste, então, em atuar na madeira na forma de cavacos com uma combinação de dois reagentes químicos (hidróxido de sódio e sulfato de sódio), obtendo-se como resultado a dissolução da lignina e a liberação das fibras.

Para obtenção do *Tall Oil Crude* (CTO) o sabão passa pelo processo de acidulação com ácido sulfúrico diluído a 30% a uma temperatura de 98°C, produzindo o CTO e o sulfato de sódio como subproduto. A acidulação converte os sabões sódicos em ácidos resínicos e ácidos graxos. A mistura reacional, contendo o CTO liberado, é sedimentada ou centrifugada dependendo do processo utilizado (SALES, 2007; PANDA, 2013).

O CTO obtido pelo processo de acidulação é caracterizado como um líquido castanho escuro viscoso e pegajoso com odor característico. O CTO pode ser refinado por tratamento com ácido, o que melhora a cor e odor, mas não

separa os componentes, isto, por sua vez, é conseguido através do fracionamento. Quando refinado é mais claro e menos viscoso, mas oleoso (ARO & FATEHI, 2017).

Nas décadas de 1950 e 1960, o principal uso do CTO era em coberturas de superfícies, devido aos ácidos graxos nele contidos. Atualmente, ele é amplamente utilizado principalmente devido a disponibilidade e seu baixo custo. Diferentemente dos óleos vegetais, a produção do CTO não está relacionada a óleos comestíveis ou produtos agrícolas que sofrem flutuação de mercado, sendo mais usado como um produto químico (SALES, 2007; DULF *et al.*, 2010).

O refinamento por tratamento com ácido sulfúrico não altera muito as proporções de ácidos resínicos e ácidos graxos presentes no CTO original. No entanto, remove as substâncias de odor, como as mercaptanas e dissulfetos, uma grande parte das substâncias de cor, os ácidos de resina oxidados e diminui a viscosidade (PANDA, 2013). No processo de refinamento primeiro o CTO é dissolvido em uma solução de nafta com uma proporção volumétrica de um a um e misturado com ácido sulfúrico. A temperatura desta reação e a quantidade de ácido sulfúrico são especificadas pelos usuários finais, cor desejada e requisitos de viscosidade (ARO & FATEHI, 2017).

O CTO refinado pode ser utilizado como matéria-prima de ácidos orgânicos e de lubrificantes industriais, agente de flotação em extrações minerais e aditivo para concreto (LAPPI & ALÉN, 2012).

Percebeu-se que uma variedade muito maior de aplicações poderia ser encontrada para os constituintes individuais de ácidos resínicos e ácidos graxos CTO através do fracionamento. O CTO pode ser fracionado para vários tipos de *Tall Oil* com diferentes composições químicas. O fracionamento do CTO baseia-se nas diferenças de temperaturas de ebulição dos diversos ácidos resínicos e ácidos graxos (ALFREDSSEN *et al.*, 2004)

Neste processo de fracionamento o CTO primeiro é desidratado para remover toda a água, depois passa através de um permtador de calor para elevar a temperatura e alimentado em um flasher onde o calor e a baixa pressão transformam o CTO em vapor. Este vapor é alimentado em uma torre de fracionamento

(destilação) onde os componentes são separados (PANDA, 2013). O processo de destilação é realizado com base nas diferentes volatilidades dos componentes no CTO. Existem 3 estágios de separação contínua no processo de destilação, dos quais 5 produtos são produzidos (ARO & FATEHI, 2017). Assim, o processo de fracionamento (destilação) do CTO resulta em produtos com vários graus de pureza, como indicado na figura 1 (SALES, 2007; MAGGE & ZINKEL, 1992). Os principais componentes obtidos são: ácidos graxos (TOFA), Destilado de *Tall Oil* (DTO), ácidos resínicos ou Breu de *Tall Oil* (TOR/TORA) e o *pitch*. Além dos produtos comerciais já citados, são subprodutos do fracionamento o Óleo Ejetor (OE) e o *Light Oil* (LO) que ainda não possuem aplicação comercial.

O desempenho da destilação depende fortemente das especificações solicitadas pelos usuários finais e da composição química do CTO. Os ácidos graxos do CTO têm o maior mercado para usos finais em comparação com os outros produtos de destilação de alto óleo (ARO & FATEHI, 2017). Na Figura 2 são listados os principais produtos comerciais e os campos de aplicação dos produtos destilados do CTO. Algumas utilizações do CTO se assemelham às do TOFA e do DTO, porém com a destilação do CTO as características são mais uniformes aos produtos obtidos (RAMOS & GARCIA, 2007).

Os ácidos graxos são produzidos com uma pureza de 90-98%. Os principais usos para ácidos graxos incluem revestimentos e tintas de proteção (30%), intermediários químicos (30%), sabões e detergentes (15%) e flotação (9%) (ARO & FATEHI, 2017).

Os ácidos resínicos são produzidos com aproximadamente 90-95% de pureza e geralmente são estabilizados em álcoois para melhorar a solubilidade. Os ácidos resínicos podem então ser submetidos a várias reações antes de serem utilizados como produtos finais. Essas reações podem incluir hidrogenação e polimerização (ARO & FATEHI, 2017).

O *Tall Oil* é considerado um dos óleos naturais, de fonte renovável, mais baratos do mercado mundial, pois é um produto gerado industrialmente, não dependendo de intempéries climáticas e do solo, mas sim da produção de celulose kraft (KOSKI, 2008). Os principais componentes do CTO são os ácidos graxos,

ácidos resínicos e os materiais insaponificáveis, que compreendem esteróis, álcoois e hidrocarbonetos. O rendimento e a composição do *Tall Oil* pode variar, pois são influenciados pela quantidade de extrativos, pela qualidade e espécie da madeira, e o tempo de estocagem antes do cozimento (SALES, 2007; MAGGE & ZINKEL, 1992), conforme mostra a tabela 1.

Em geral, o índice de acidez elevado indica que o produto está sofrendo processos de hidrólise, oxidação ou fermentação, alterando a concentração de íons hidrogênio, ou seja, o óleo ou gordura está em processo de deterioração, tornando o produto mais ácido, justamente pela liberação desses íons hidrogênio. Conforme os dados apresentados na tabela 1, o CTO da Índia apresenta o menor índice de acidez e o dos Estados Unidos e França o maior. Já o índice de saponificação é o número que representa a massa (em miligramas) de hidróxido de potássio necessária para saponificar 1,0 g de óleo ou gordura. Os CTO's dos Estados Unidos e da França possuem o maior índice de saponificação, e o da Índia o menor.

Quanto à quantificação de ácidos resínicos, ácidos graxos e neutros, o CTO produzido nos Estados Unidos, Canadá, França e Escandinávia apresenta uma grande variação nos teores de ácidos resínicos e neutros (materiais insaponificáveis). Já o CTO a Índia apresenta altos teores de ácidos resínicos, e é, portanto, mais cristalino (ALFREDSSEN *et al.*, 2004).

Vários produtos ácidos graxos comerciais fazem parte da composição do *Tall Oil*. Alguns exemplos são os ácidos oleico monoenoico (C18: 1) e linoleico dienoico (C18: 2). Os ácidos resinosos predominantes na resina de *Tall Oil* são os diterpenóides do tipo abietane e pimarane (LAPPI & ALÉN, 2012).

MATERIAL E MÉTODOS:

A amostra utilizada para este estudo foi o *Crude Tall Oil* (CTO), fornecida pela RESITOL Indústria Química. A figura 3 mostra a amostra de CTO, um líquido viscoso, de cor escura (amarelo-preto), com odor forte característico do processo de polpação Kraft.



Figura 3. Amostra de CTO.

O índice de acidez (I.A.) foi determinado pela dosagem dos ácidos graxos livres ou minerais com solução alcoólica de hidróxido de potássio ou hidróxido de sódio, até a viragem do indicador fenolftaleína. O resultado é expresso em mg de KOH necessários para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 g de amostra. O volume gasto na titulação (mL) foi registrado e empregada para o cálculo do Índice de acidez (mg KOH/g), conforme a Equação 1.

$$\text{I.A.} = \frac{V \times f \times M \times 56,10}{MA} \quad (\text{Eq.1})$$

Onde:

M = Molaridade nominal do titulante = 0,5 mol/L

V = Volume gasto em mL

F = Fator de correção respectivamente

MA = Massa da amostra.

O índice de saponificação foi determinado pesando 2 g da amostra de CTO e adicionado 25 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio; a solução alcálica foi fervida sob refluxo por 30 minutos. Após, resfriada foi adicionado 1 mL de indicador fenolftaleína e titulada com ácido clorídrico 0,5 M. Um controle ou teste em branco foi realizado titulando, contra ácido clorídrico 0,5 M, 25 mL de hidróxido de potássio em solução alcoólica. A diferença entre os volumes gastos no item anterior multiplicado por 28 e dividido pelo peso em gramas de óleo é o índice de saponificação.

A análise cromatográfica foi realizada com o objetivo de qualificar e quantificar ácidos resínicos e graxos nas amostras. O equipamento utilizado para caracterização foi um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa

(CG-EM), cromatógrafo de massa HP 5890 série II, equipado com uma coluna capilar Ultra HP-5 (30 m, 0,25 mm de diâmetro interno). Foi utilizado um detector de massa HP 5970.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A tabela 1 apresenta os resultados da análise cromatográfica e dos índices de acidez e de saponificação da amostra de CTO fornecida pela RESITOL. Os dados obtidos para o CTO do Brasil foram 59% de ácidos graxos, 34% de ácidos resínicos e 7% de insaponificáveis, ficando dentro dos limites da literatura. Segundo Koski (2008) e Sales (2007), as quantidades de ácidos graxos, ácidos resínicos e insaponificáveis no CTO variam, respectivamente, 40 – 60%, 30 – 55% e 1 - 10%.

Tabela 2. Composição do CTO da amostra da RESITOL.

Característica	Brasil
Índice de Acidez (mg KOH/g)	153,0
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	157,0
Ácidos Graxos (%)	59,0
Ácidos Resínicos (%)	34,0
Neutros (%)	7,0

O CTO analisado apresenta índice de acidez e índice de saponificação intermediário em comparação com os dados apresentados na tabela 1.

Em comparação com os dados obtidos na literatura (*vide* Tabela 1), a amostra de CTO analisada apresenta maior quantidade de ácidos graxos e quantidade inferior de insaponificáveis. A variação de composição do CTO influencia na obtenção dos produtos obtidos do seu fracionamento. Os CTO's da Escandinávia, do Canadá e do Brasil, quando submetidos ao fracionamento, podem produzir maior quantidade do TOFA e do Destilados de *Tall Oil*; já os CTO's da Índia e da França podem produzir maior quantidade de Breu. O CTO dos Estados Unidos pode produzir quantidades equivalentes do TOFA e do Destilados de *Tall Oil*, e do Breu. Se o interesse for nos materiais insaponificáveis, os CTO's da Escandinávia e do Canadá são a melhor opção.

CONCLUSÕES:

A amostra de CTO fornecida pela RESITOL Industria Química possui uma composição química muito particular. E esta particularidade comprova o que a literatura descreve que a composição do CTO pode variar, pois são influenciados pela quantidade de extrativos, pela qualidade, idade e espécie da madeira, pelo tempo de estocagem antes do cozimento e pelas condições de solo e clima em que a madeira se desenvolveu. A composição química do CTO determina as aplicações do CTO refinado e o desempenho do processo de fracionamento, bem como as quantidades e qualidades dos produtos obtidos.

REFERÊNCIAS:

1. ALFREDSSEN, G.; FLAETE, P. O.; TEMIZ, A.; EIKENES, M.; MILITZ, H. Screening of the efficacy of tall oils against Wood decaying fungi. **The internacional research group on wood preservation. IRG/WP 04-30354**, 2004.
2. ARO, T.; FATEHI, P. Tall oil production from black liquor: Challenges and opportunities. **Separation and Purification Technology**, n. 175, p. 469 – 480, 2017.
3. DULF, F. V.; UNGUREȘAN, M.; OROIAN, I.; BELE, C.; MATEA, C. Chromatographic assessment of romanian tal oils fatty acids as feedstocks for biodiesel production. **Research Journal of Agricultural Science**, v. 42, n. 1, 2010.
4. HYVÖNEN, A.; PILTONEN, P.; NIINIMÄKI, J. Tall oil/water – emulsions as water repellents for scots pine sapwood. **Holz als Roh-und Werkstoff**, n. 64, p. 68-73, 2006.
5. ISENMANN, A. F. **Química a partir de recursos renováveis**. 1 ed., Timóteo-MG, 2012.
6. KOSKI, A. **Applicability of crude tall oil for wood protection**. 2008. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Processos e de Engenharia Ambianta - Faculdade de Tecnologia - Universidade de Oulu, Finlândia, 2008.
7. KWON, H. S.; MOON J. H.; LEE U. D.; YOON J. J.; WALSUM G. P. V.; UM B. H. Fractionation and gasification of black liquor derived from kraft pulping. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, n. 34, p. 122–129, 2016.
8. LAPPI, H.; ALÉN, R. Pyrolysis of Tall Oil: Derived Fatty and Resin Acid Mixtures. **International Scholarly Research Network Renewable Energy**, 2012.
9. MAGGE, T. V.; ZINKEL, D. F. Composition of american distilled Tall Oils. **JAACS**, v. 69, n. 4, 1992.
10. PANDA, Dr. H. **Handbook on tall oil rosin production, processing and utilization**. Asia Pacific Business Press Inc.: Delhi, India, 2013. [[Google Scholar](#)].
11. RAMOS, L. P.; GARCIA, J. N. Tall oil: uma fonte de breu ainda pouco usada no país. **Informativo ARESB**, n. 93, nov. 2007.
12. SALES, H. J. S. Esterificação seletiva para a separação de esteróis, ácidos resínicos e ácidos graxos do resíduo oleoso de madeira (*tall oil*). Instituto de Química - Departamento de Química Orgânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007. 167 p. **Tese de Doutorado**.
13. TAILOR, S.; KING, J. W. Fatty and resin acid analysis in tail oil products via supercritical fluid extraction-supercritical fluid reaction using enzymatic catalysis. **Journal of Chromatographic Science**, v. 39, p. 269-272, 2001.
14. VÄHÄOJA, P.; PILTONEN, P.; HYVÖNEN, A. NIINIMÄKI; JALONEN, J.; KUOKKANEN, T. Biodegradability studies of certain wood preservatives in groundwater as determined by the respirometric bod oxitop method. **Water, Air and Soil Pollution**, n. 165, p. 313-324, 2005.
15. YAKUSHIN, V.; STIRNA, U.; BIKOVENS, O.; MISANE, M.; SEVASTYANOVA, I.; VILSONE, D. Synthesis and Characterization of Novel Polyurethanes Based on Tall Oil. **Materials Science (MEDŽIAGOTYRA)**, v. 19, n.4, 2013.

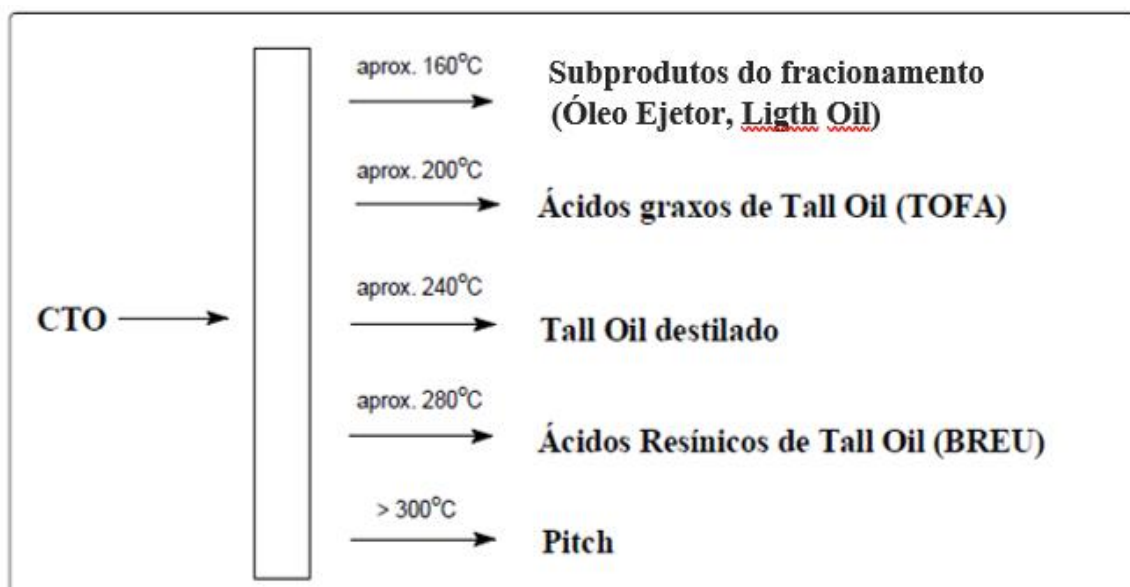


Figura 1. Fracionamento do CTO.

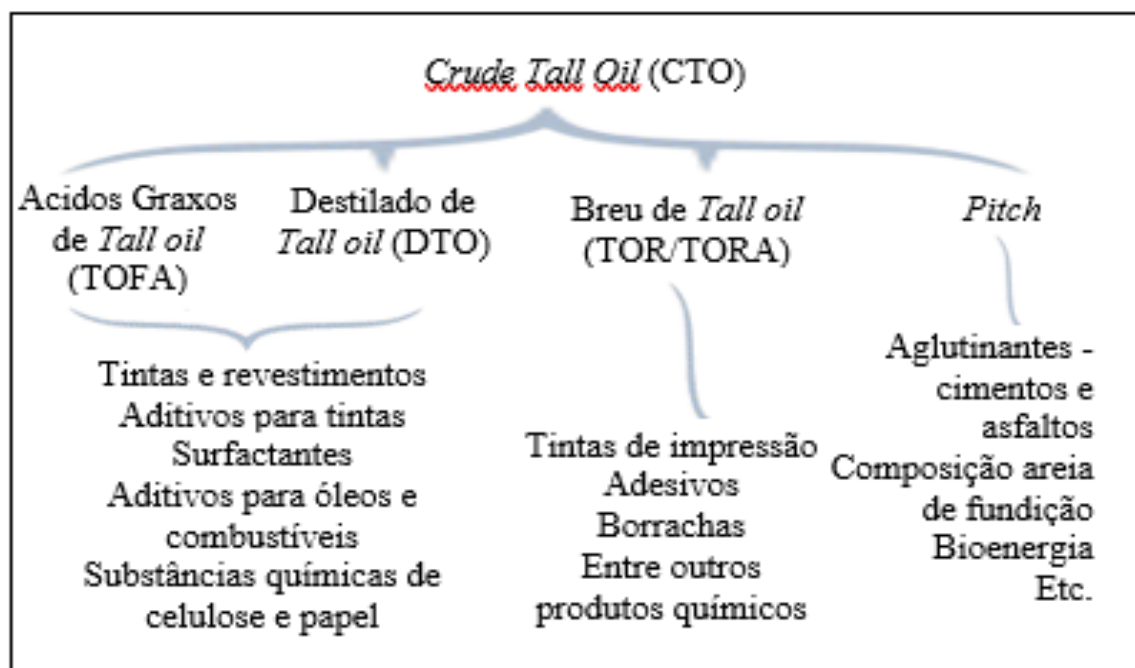


Figura 2. Produtos destilados obtidos do Crude Tall Oil (CTO).

Tabela 1. Composição típica para o CTO (SALES, 2007; PANDA, 2013)

Característica	Escandinávia	Estados Unidos	Canadá	França	Índia
Índice de Acidez (mg KOH/g)	145,0	165,0	140,0	165,0	133,0
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	160,0	172,0	165,0	172,0	153,0
Ácidos Graxos (%)	45,0	45,0	42,0	40,0	34,9
Ácidos Resínicos (%)	30,0	42,0	30,0	50,0	54,7
Neutros (%)	25,0	13,0	28,0	10,0	10,4