ABTCP-TAPPI
2000

Congresso Internacional de Celulose e Papel
23 a 26 de Outubro de 2000
São Paulo - Brasil

Pulp and Paper International Congress
October 23rd to 26th, 2000
Sao Paulo - Brazil

Depósitos de Oxalato de Cálcio em Plantas de Branqueamento A Experiência da VCP

Altair Zolio
Marcelo Rodrigues da Silva
Marco Antônio Lopes Peixoto

Votorantim Celulose e Papel-VCP

Português / Portuguese

ABTCP

Depósitos de Oxalato de Cálcio em Plantas de Branqueamento
A Experiência da VCP

Altair Zolio

Marcelo Rodrigues da Silva

Marco Antônio Lopes Peixoto

Votorantim Celulose e Papel-VCP

Jacareí – São Paulo - Brasil

Resumo

O objetivo deste trabalho é relatar a experiência da VCP-unidade Jacareí, com depósitos de oxalato de cálcio em uma de suas plantas de branqueamento (Linha B).

Os depósitos ocorrem, criticamente, em prensas de lavagem, acarretando paradas constantes do processo para limpeza por hidrojateamento, além de perdas na eficiência de lavagem, o que por sua vez causa um aumento no consumo de reagentes químicos.

As amostras dos depósitos foram caracterizadas por microscópio eletrônico de varredura, difração de raio-X e espectrofotometria de emissão atômica. Especialistas na área de materiais foram consultados.

Os resultados das análises mostraram que os depósitos são predominantemente, oxalato de cálcio, em duas diferentes formas de ordenação molecular. Tentativas de solubilização dos depósitos não geraram resultados significativos.

Hoje, a VCP trocou o tambor de uma prensa por um outro, de uma prensa não incrustada. Além disto, trabalha em condições que minimizem a intensidade de formação dos depósitos.

Palavras-chaves : incrustação (scaling), oxalato de cálcio (calcium oxalate), branqueamento, fechamento de circuito (system closure)

1 - Introdução

Os depósitos em plantas de branqueamento podem ocorrer em vários locais, como telas de equipamentos de lavagem, tanques de filtrados, bicos de chuveiros, repolpadores, bombas, tubulações de massa e instrumentação "in-line".

A deposição sobre equipamentos pode causar sérios danos, como por exemplo:

- perda de produção;

- perda do controle operacional;
- aumento no consumo de reagentes químicos de branqueamento;
- gastos com reagentes químicos e limpezas mecânicas;
- sujeira na celulose branqueada;

Dos vários tipos de depósitos que podem ocorrer, quatro são considerados principais, a saber: (1) carbonato de cálcio, (2) oxalato de cálcio, (3) sulfato de bário e (4) pitch. Os três primeiros são considerados depósitos inorgânicos e o último como depósito orgânico (Ester, 1994).

A solubilidade do carbonato de cálcio, oxalato de cálcio e sulfato de bário é afetado por vários fatores, como, temperatura, pH, força iônica, matéria orgânica dissolvida e agentes quelantes. O risco para a formação destes depósitos também depende da natureza dos estágios de branqueamento, nos quais os cátions cálcio e bário estão dissolvidos, os ânions oxalato e carbonato são formados, e o ânion sulfato é adicionado para acidificação (Ulmgren, 1996).

Oxalato de Cálcio

O oxalato de cálcio é proveniente tanto da madeira, como a partir da reação do íon cálcio com o ácido oxálico.

Ácido Oxálico é oriundo das reações de reagentes oxidantes com a polpa, sendo mais intensa na reação com ozônio em meio ácido. Em fábricas produzindo polpa de folhosas (eucalipto é uma delas) a formação de ácido oxálico tenderia a ser maior, devido principalmente, ao maior teor de ácidos hexenurônicos na sua constituição. Íons cálcio são provenientes da madeira e da clarificação do licor branco.

Depósitos de oxalato de cálcio são muito duros, levemente amarelados e difíceis de remover uma vez depositados sobre uma superfície (Ester, 1994).

Ácido oxálico é um ácido dibásico com pKa's de 1,0 e 3,7 à 25ºC e com uma força iônica de 0,1 mol/L. Oxalato de cálcio forma três hidratos, o monoclinico monohidratado (Whewellita, $CaC_2O_4.H_2O$), o tetragonal dihidratado (Wedelita, $CaC_2O_4.2H_2O$), e o triclinico trihidratado ($CaC_2O_4.3H_2O$). O oxalato de cálcio "di" e o "tri" hidratado são metaestáveis, enquanto que o monohidratado é estável. Assim, se o oxalato de cálcio "di" e/ou o "tri" hidratado são inicialmente formados a partir de uma solução supersaturada, eles serão com o tempo convertidos para a forma estável, ou seja, o oxalato de cálcio monohidratado. A solubilidade destes hidratos de oxalato de cálcio têm sido reportada aumentar na ordem monohidratado<dihidratado<trihidratado. (Ulmgren & Rådeström, 1998).

Ulmgren & Rådeström, 1998, reportam algumas substâncias que agem como inibidores no processo de crescimento das células cristalinas do oxalato de cálcio. Segundo os autores, a ação destas substâncias ocorre devido à sua adsorção preferencial nas diferentes faces cristalinas. Ester, 1994, reporta 4 tipos de mecanismos para a ação dos chamados anti-incrustantes, a saber: (1) a quelação, (2) a inibição da precipitação, (3) a dispersão e (4) a distorção cristalina. No entanto, experiências industriais na Union Camp, Franklin, VA, USA, mostram que uma minimização na formação de depósitos de oxalato de cálcio podem ser atingidas somente pelo uso de um eficiente gerenciamento do processo, onde o uso de substâncias inibidoras e limpezas mecânicas com hidrojatos, são evitados (Lazar & Griggs, 1997).

Recentemente, foi relatado a possibilidade de remover depósitos de oxalato de cálcio, com uma solução química de HCl com metanol (Costa et al, 1999). Esta solução química foi desenvolvida em escala de laboratório, sendo posteriormente testada industrialmente, para limpar um difusor de um estágio de dioxidação. Os resultados reportados são que a lavagem química é eficiente e que possui um custo 30 a 40% inferior aos gastos com hidrojateamento.

2 – Histórico da VCP-Jacareí

Após a aquisição da "Papel Simão" pela VCP, a fábrica de Jacareí passou por um projeto de modernização, o qual continha a implantação de um novo sistema de cozimento, uma linha nova de branqueamento, além de toda uma nova planta de recuperação de licores.

Desde a partida da nova linha de branqueamento (Linha B) em Agosto de 1997, as incrustações tinham como ponto crítico a prensa do estágio Op. Era um material removível pôr limpeza com hidrojato. Na parada geral em Agosto de 1998, uma inspeção mostrou que no interior do tambor da mesma prensa, havia uma séria formação de material, o que na época foi descrito como sendo, predominantemente, carbonato de cálcio, talco e hidróxido de magnésio. Na figura 1, se encontra o fluxograma da planta de branqueamento desta época.

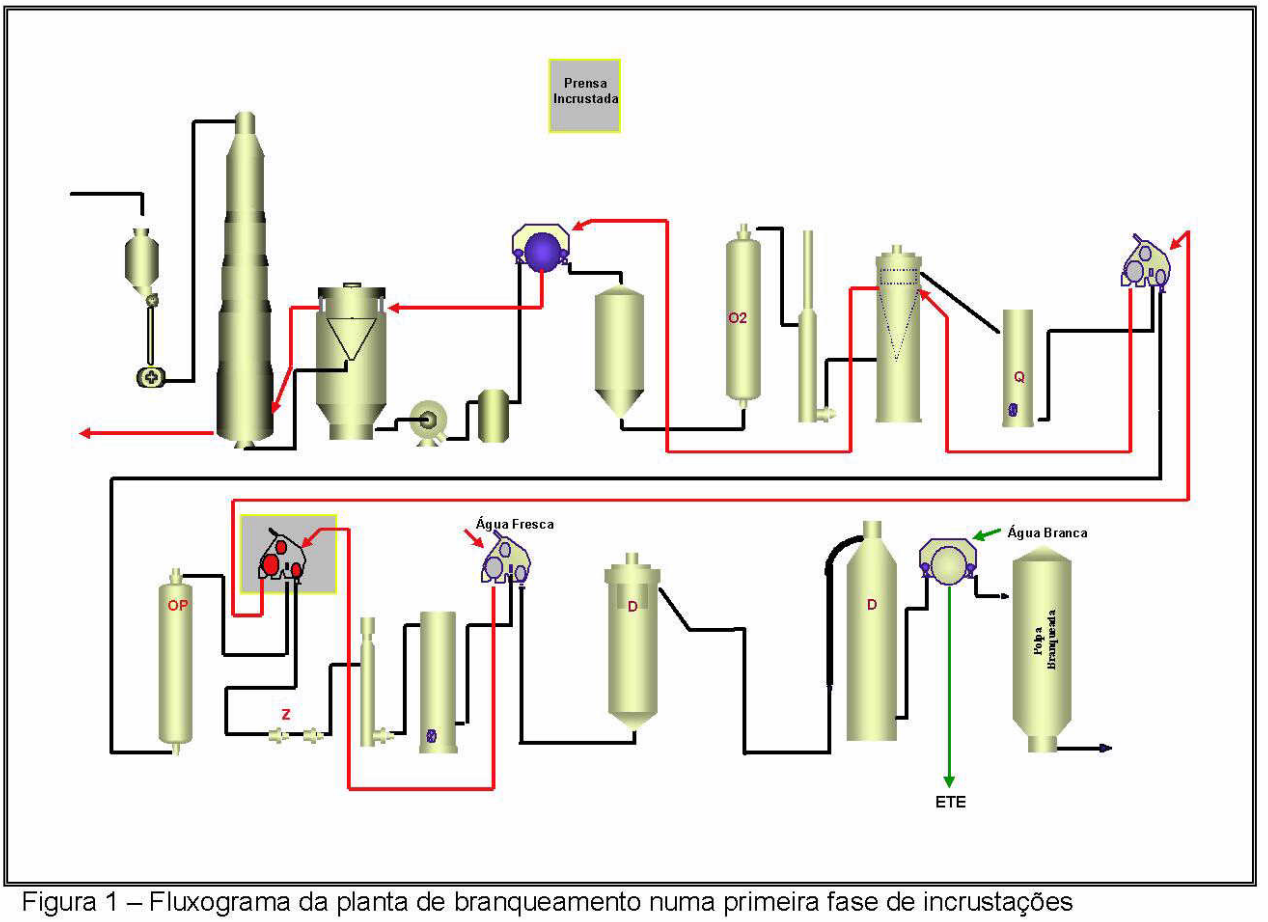


Figura 1 – Fluxograma da planta de branqueamento numa primeira fase de incrustações

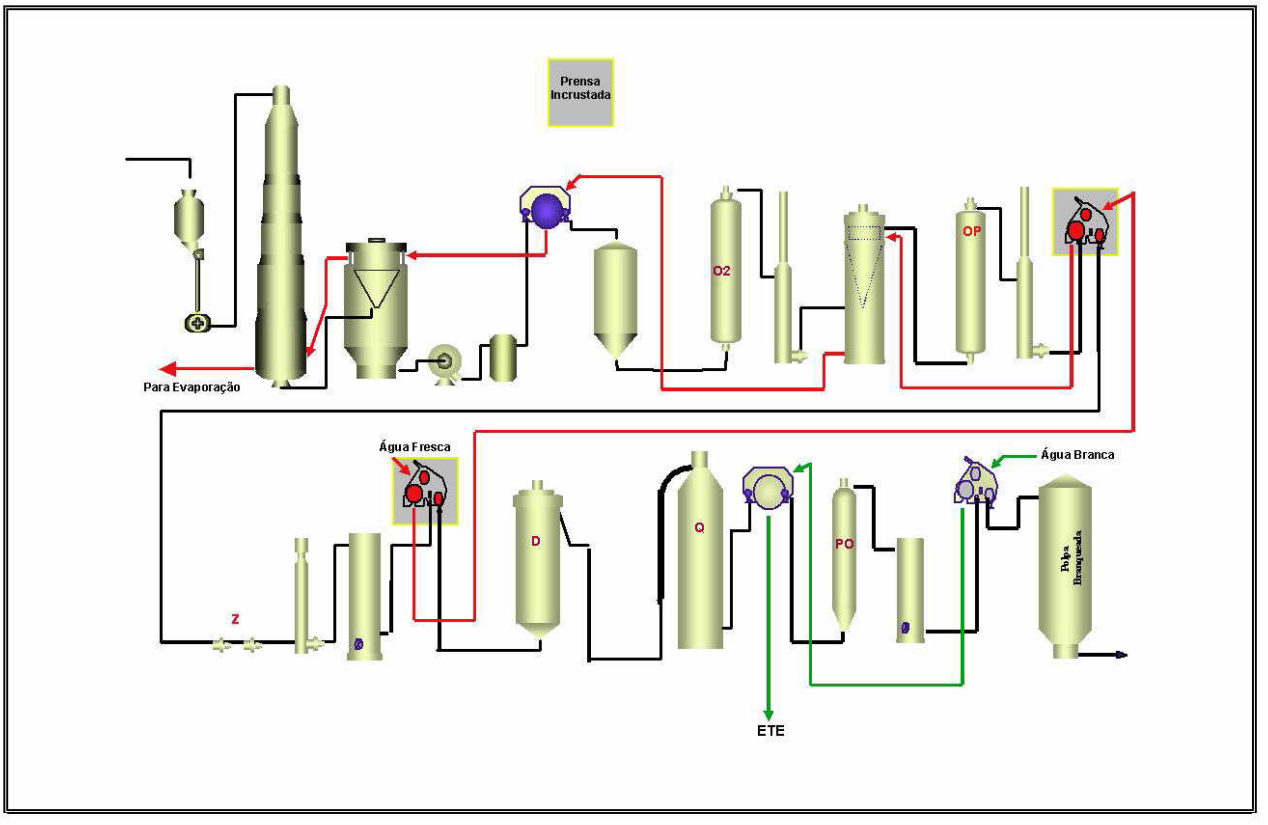
Após a parada geral em Agosto/98, para uma modificação na seqüência, um dispersante começou a ser adicionado na alimentação da prensa Op e no filtrado que lava a mesma, objetivando minimizar futuras incrustações. No entanto, em Novembro optou-se em deixar de utilizar o produto,

por não haver qualquer indício de melhoria, e acreditando que limpezas mensais (interna e externa) eram suficientes para manter a prensa em condições aceitáveis de operação.

Na prensa do estágio Z, dificilmente era realizada limpezas com hidrojato, já que as oscilações de pressão na mesma eram consideradas normais. A partir de Dezembro/98, observou-se que a pressão da prensa do estágio Z começou a atingir níveis muito altos, o qual é indicativo de entupimento dos furos do tambor da prensa.

A situação critica da prensa do estágio Z começou a se tornar real a partir do Fevereiro/99, com paradas para limpeza ocorrendo em menos de 20 dias de operação. Em abril/99, diagnosticou-se que a prensa já não limpava com hidrojatos, mesmo com pressões de até 950 kg/cm².

Na figura 2 está o fluxograma da planta de branqueamento, após as modificações realizadas na parada geral de Agosto/98.



3 - Providências Preliminares

O corpo técnico da VCP-Jacareí, frente à criticidade do problema, tomou as seguintes providências:

- retorno do uso do dispersante nos mesmos pontos usados anteriormente;
- coleta e envio do material incrustante para análise de caracterização e quantificação, nos laboratórios do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR);
- levantamento de uma forma de solubilização do material já incrustado, através de consultas à literaturas, fornecedores e institutos de pesquisa;
- limpezas com hidrojato, sempre que necessário;
- o pH que alimenta a prensa do estágio Z, deveria ser limitado em no máximo 3,0;

4 – Resultados das análises

De acordo com as análises realizadas no CCDM da UFSCAR, os resultados indicaram que ambas amostras (prensa Op e prensa Z) apresentaram 100% de Oxalato de Cálcio. As amostras se diferenciaram somente nos arranjos cristalinos do sal encontrado.

A amostra de oxalato da prensa do estágio Z apresentou uma estrutura cristalina basicamente de "Whewelita", enquanto a amostra de oxalato do estágio Op apresentou dois tipos de estrutura, Whewelita e Wedelita.

Como citado anteriormente, a estrutura "Wedelita" contém um maior teor de água, o que poderia caracterizar uma formação mais recente. Enquanto a estrutura "Whewelita" contém um menor teor de água, indicando uma formação menos recente.

Estas dados poderiam explicar o grau de dificuldade na limpeza das prensas:

- A prensa do estágio Op é, facilmente, limpa com hidrojato, pois a deposição de material ocorre de forma abrupta devido ao choque de pH e temperatura no "flap" da prensa. Segundo especialista da área de materiais, a rápida formação de uma rede cristalina poderia deixá-la com "poros" enfraquecendo assim toda a estrutura.
- A uniformidade e o baixo teor de água do material encontrado no estágio de ozônio, poderiam caracterizar um acúmulo gradual na prensa. Isto significaria que os cristais de oxalato de cálcio foram formados de maneira ordenada, como numa forma pura do sal.

Os resultados indicam que a formação de depósitos na prensa do estágio de ozônio já vinha ocorrendo há muito tempo, no entanto, a modificação da seqüência poderia ter maximizado este processo, afetando, por exemplo, a força iônica do meio. Já que se excluiu uma lavagem após os reatores de deslignificação com oxigênio.

Além disto, os resultados mostram algumas das sérias conseqüências oriundas do processo de fechamento de circuito, onde os elementos chamados não-processuais são concentrados devido à recirculações de filtrado.

5 – Alternativas

Alternativas de tentar solubilizar os depósitos foram realizadas, sem obter qualquer êxito. Laudos técnicos emitidos por especialistas na área de materiais foram consultados, e os mesmos afirmam que *"Do ponto de vista químico, a melhor alternativa seria a busca de estratégias que evitassem ou minimizassem a formação do depósito, pois uma vez formadas, os depósitos refratários dificilmente, serão redissolvidos."*

A situação critica da prensa do estágio de ozônio surgiu não de uma formação repentina da incrustação, mas sim no acúmulo gradativo de material ao longo do tempo de operação. Como dito anteriormente, a referida prensa só começou a sofrer limpezas mais freqüentes a partir de dezembro/98. A forma mais direta de evitar e/ou minimizar o potencial de formação de incrustação de sais de cálcio, inclusive o oxalato, é a purga dos íons cálcio.

Existem quatro maneiras de purgar os íons cálcio presentes no sistema, principalmente no filtrado ácido do estágio Z, as quais são:

- aproveitar parcialmente o filtrado em alguma outra instalação da fábrica;

O aproveitamento parcial do filtrado ácido do estágio de ozônio poderia ocorrer em dois pontos: (1) na lavagem da polpa após a pré-deslignificação com oxigênio, na outra linha de branqueamento (Linha A). A inconveniência se dá no momento de se desfazer do condensado que hoje é utilizado para a mesma finalidade, e (2) na lavagem da polpa após o estágio D da própria linha B. O filtrado do estágio (PO) que hoje é utilizado para tal finalidade, poderia ser utilizado na lavagem da polpa após o estágio Op. A maior inconveniência desta alternativa é do aumento da entrada de íons cloreto no sistema de recuperação química, o que acarretaria um maior risco de corrosão nos tubos da caldeira de recuperação.

- tratar internamente o filtrado antes de recirculá-lo no sistema;

Alternativas de tratamento para remoção dos íons cálcio incluiriam: (1) um sistema de precipitação com lama de cal (ou outra possível fonte alcalina), objetivando a precipitação de compostos inorgânicos insolúveis em meio alcalino (pH 10 – 12). O precipitado seguiria para aterro e um filtrado mais limpo, poderia ser recirculado para a planta de branqueamento. A inconveniência desta alternativa é a necessidade de área para a implementação do tratamento; (2) um sistema de troca iônica, com a inconveniência dos custos variáveis e de instalação.

A Champion International Corporantion, em sua fábrica em Canton, NC, USA, desenvolveu um sistema chamado BFR™ (Bleach Filtrate Recycle). Neste sistema o filtrado ácido do estágio D_0 da seqüência D_0EopD_1, passa pôr um tratamento de troca iônica, com uma eficiência de 95% na remoção dos íons cálcio.

- manter os íons cálcio "ligados" à celulose, purgando-os com a polpa branqueada;

Para que os íons cálcio sejam purgados com a polpa branqueada, um choque de pH (ácido ➔ alcalino) logo após os "mixers" de ozônio poderia ser utilizado. Assim, os íons cálcio se reprecipitariam e/ou ligariam nas fibras de celulose, passando sem posterior deposição na prensa. Esta alternativa é muito polêmica, pois se considerando um pH de 5,5 à 6,0, têm-se a possibilidade de tanto ocorrer o fenômeno descrito anteriormente, como também de aumentar a incrustação pôr oxalato de cálcio. Um aumento de pH acima de 10, onde a incrustação de oxalato não é tão critica, ficaria inviável já que isto acarretaria num grande consumo de álcali.

- purgar total ou parcialmente o filtrado para o efluente;

Uma purga na forma de descarte do filtrado ácido é a forma mais adotada nas plantas de branqueamento utilizando o sistema de ciclo fechado ou parcialmente fechado. A Union Camp, Franklin, VA, USA, adotando a seqüência OZED, utiliza um sistema de lavagem em contracorrente a

partir do estágio de extração alcalina (E). O filtrado ácido do estágio de ozônio sofre um purga de até 1,8 m³/adt, objetivando manter os íons cálcio abaixo do nível critico de formação de incrustações. Esta alternativa encontra a barreira no aumento da carga orgânica para a atual estação de tratamento de efluentes.

6 – Solução encontrada

Diante das alternativas e da criticidade do problema, a VCP-Jacareí tomou as seguintes decisões:

- Trocar o tambor da prensa do estágio Z, pelo da prensa do estágio (PO), o qual se mantinha praticamente limpo;
- Ajustar o pH após os "mixers" de ozônio, para a faixa de 4,5 à 5,5. Esta decisão foi baseada na alternativa de manter os íons cálcio "ligados" à celulose, no entanto, correndo o risco de maximizar a ocorrência de depósitos;
- Disponibilizar um sistema contínuo de limpeza do tambor da prensa, com água até 5 kg/cm² de pressão. Procuramos com isto, minimizar o acúmulo de material incrustante;
- Realizar limpezas periódicas com hidrojateamento (altas pressões de até 800 kg/cm²);

6 - Conclusão

Hoje, a VCP-Jacareí ainda convive com problemas relacionados à formação de depósitos de oxalato de cálcio sob seus equipamentos.

Os depósitos são oriundos, principalmente, do alto grau de fechamento do circuito de filtrados.

As decisões tomadas não foram totalmente eficazes, no entanto, ajudaram a minimizar as perdas com paradas para limpeza dos equipamentos incrustados.

A VCP-Jacareí está investindo em sua linha de branqueamento, otimizando a lavagem anterior ao estágio de ozônio, procurando com isto voltar à situação existente antes da modificação de Agosto/98.

7 – Referências Bibliográficas

Ester, D.R. Reduction of Bleach Plant Deposits Yields Better Pulp, Less Downtime. **Pulp and Paper Magazine**, September, 1994.

Ulmgren, P. Non-process Elements in a Bleached Kraft Pulp Mill with Increased System Closure. In: Minimum Efluent Mills Symposium, 1996, Atlanta. **Anais...** Atlanta: Tappi, 1996. p. 17 – 26.

Ulmgren, P. & Rådeström, R. Calcium Oxalate in Bleach Plant Filtrates. In: Minimum Effluent Mills Symposium, 1997, San Francisco. **Anais...** San Francisco: Tappi, 1997. p. 51 – 62.

Lazar, D.R. & Griggs, B.F. Progression Towards Minimizing Mill Effluent. In: Seminário Internacional sobre Fechamento de Circuito, 1997, Vitória. **Anais...** Vitória: ABTCP, 1997. s.p.

Costa, M. M., Correia, F. M., Bissiati, J. I., Molinar, P. Estudos de Solubilização Química de Incrustações no Estágio D_2 da Seqüência ECF – $D_0EoD_1D_2$. In: 32º Congresso Anual de Celulose e Papel, 1999, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABTCP, 1999. s.p.