

CARACTERIZAÇÃO DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DE UMA FIBRA DE POLIAMIDA UTILIZADA COMO TECIDO FILTRANTE NA FILTRAGEM DE UMA POLPA DE MINÉRIO DE FERRO

Adarlan Moreira e Silva ¹

Eucler B. Paniago ²

Dalva Lúcia A. de Faria ³

Florian Wendling ⁴

Maurício Marcos Otaviano ⁵

Resumo

Amostras de tecido filtrante, constituído de poliamida, foram expostas a condições de trabalho da planta industrial, por diferentes períodos de tempo e a condições específicas, visando determinar a influência de alguns dos componentes da polpa de minério de ferro na redução da vida útil do tecido filtrante. Essas amostras foram avaliadas empregando a técnica de espectroscopia vibracional (Raman e FT-IR) e ressonância magnética nuclear (RMN) com a finalidade de detectar mudanças na estrutura química do polímero. Os resultados mostram que a degradação da poliamida foi causada pela presença de íons Ca^{++} na água, os quais competem com as ligações de hidrogênio do polímero, via coordenação com o átomo de oxigênio da carbonila. Nesses locais, onde os íons Ca^{++} entram na molécula da poliamida, são criados pontos fracos na estrutura do polímero reduzindo sua resistência física e, conseqüentemente, à vida útil do tecido filtrante.

Palavras-chave: Degradação; Poliamidas; Minério de ferro; Espectroscopia Raman.

CHARACTERIZATION OF THE DEGRADATION PROCESS OF A POLYAMIDE FIBER USED AS A FILTER FABRIC IN THE FILTERING OF THE IRON ORE SLURRY

Abstract

Samples of filter cloth made up of polyamide were exposed to industrial plant work conditions for different periods of time and to specific conditions, aiming to determine the influence of some of the chemical components of the ore slurry on the reduction of the useful life of the filter cloth. The samples were investigated using Raman spectroscopy and nuclear magnetic resonance (NMR) with the purpose to detect changes in the chemical structure of the polymer. The results show that the polyamide degradation was caused by the presence of Ca^{++} ions in the water, which competes with the hydrogen bonds of the polymer via coordination with the oxygen atom of the polyamide carbonyl. In these sites, where the Ca^{++} ions interact with the molecule, weak points are created in the polymer structure reducing its physical strength and, as a consequence, the filter cloth lifetime.

Key words: Degradation; Polyamide; Iron ore; Raman spectroscopy; NMR.

I INTRODUÇÃO

O mineroduto da Samarco Mineração S.A., empresa produtora de pelotas de minério de ferro, foi projetado para transportar o minério da sua mina de Germano e após a exaustão desta mina foi iniciada a exploração das suas outras minas do complexo Alegria, localizadas no quadrilátero ferrífero em Minas Gerais. Durante os estudos realizados com

este novo minério observou-se a necessidade da adição de cal hidratada para adequar a reologia da polpa às necessidades de transporte.⁽¹⁾

Apesar da eficiência desta solução, surgiram algumas dificuldades para os processos de separação sólido-líquido da usina de pelotização da Samarco, em Ponta Ubu/ES. Um dos principais efeitos foi a redução da vida útil dos elementos filtrantes, que tiveram a vida útil reduzida de 800 h/mês para 250 h/mês.

A qualidade da pelota de minério de ferro está diretamente associada à correta preparação da matéria-prima e, neste caso, a

¹ Engenheiro Metalurgista, MSc., Engenheiro de Processo da Samarco Mineração S.A.

² Químico, PhD, Professor Adjunto do Departamento de Química da UFOP

³ Química, PhD - Livre Docente, Professora do Instituto de Química da USP

⁴ Engenheiro Químico, MSc., Consultor Técnico da Samarco Mineração S.A.

⁵ Engenheiro Metalurgista, MSc., Consultor Técnico de Produto da Samarco Mineração S.A.

operação unitária de filtragem é a principal etapa para adequar o pellet feed para a etapa de pelotização.

Assim, a investigação das causas que levaram à redução da vida útil dos tecidos filtrantes se faz importante para melhorar a produtividade da filtragem e adequar a umidade residual do pellet feed, proporcionando as condições mínimas necessárias ao processo de formação da pelota nos discos de pelotização e condições adequadas de queima com custo racionalizado.

O estudo foi conduzido através da realização de ensaios de caracterização dos tecidos degradados e dos resíduos neles aderidos utilizando as técnicas de espectroscopia (Raman e FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microsonda acoplada (EDS) e ressonância magnética nuclear (RMN) em amostras industriais e preparadas em escala de laboratório expostas a situações críticas de ocorrência deste fenômeno.

O estudo teve como objetivo identificar os mecanismos que regem o fenômeno de degradação dos tecidos filtrantes de poliamida.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O tecido filtrante de poliamida (PA6), utilizado nos ensaios, é de multifilamento, com acabamento calandrado e termofixado, sendo o mesmo utilizado no processo de filtragem industrial do minério de ferro da Samarco. Todos os tecidos utilizados no ensaio ou na área industrial são do mesmo fabricante.

A metodologia utilizada para obtenção das amostras industriais e em escala de laboratório foi conduzida de acordo com as seguintes etapas:

2.1 Seleção e Caracterização dos Tecidos Filtrantes de Poliamida de acordo com o Tempo de Utilização Industrial

A primeira etapa realizada foi a seleção de amostras de tecido filtrante usado industrialmente, nas condições atuais de processo, com diferentes horas de uso (100 a 600 horas) para comparar a resistência física destes tecidos com um tecido filtrante de poliamida novo.

2.2 Exposição do Tecido Filtrante Novo a Diferentes Condições em Escala de Laboratório

Amostras de tecido filtrante novo foram expostas a diferentes condições, por cerca de 100 horas, utilizando as seguintes premissas:

- i) eliminar o efeito mecânico do sopro e vácuo sobre as fibras de poliamida; e
- ii) minimizar possíveis alterações no processo industrial, como por exemplo, variabilidade da granulometria do minério, pH e dosagem de reagentes.

Os tecidos filtrantes ficaram expostos por um período de aproximadamente 100 horas em uma cuba com agitação fixa e posterior análise de espectroscopia vibracional, RMN e ensaios de tração e foram definidos os seguintes ensaios:

Grupo 1 - Tecido filtrante novo exposto ao filtrado da área industrial;

Tecido filtrante novo exposto a água de processo contendo cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e pH sendo controlado em 11,5; e

Grupo 2 - Tecido filtrante novo exposto a uma polpa de minério de ferro contendo cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e pH sendo controlado em 11,5;

Tecido filtrante novo exposto a uma polpa sem cal hidratada.

2.3 Caracterização Microestrutural do Tecido Filtrante por Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Sonda EDS

A caracterização microestrutural foi conduzida utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura – Marca JEOL – Modelo JSM 35C, onde as imagens são obtidas por detecção de elétrons secundários - Tensão de 25 kV e corrente de 0,2 nA. As análises químicas das microrregiões foram obtidas pelo método EDS – espectrômetro de energia dispersiva de raios X – em um equipamento de marca NORAN – Modelo Voyager 3050, com tempo de análise 30 s e correção do espectro pelo método PROZA.

2.4 Análise das Propriedades dos Tecidos por Espectroscopia Vibracional (Raman e FT- Raman)

A análise de espectroscopia Raman foi realizada com Microscópio Raman Renishaw System 3000, acoplado a microscópio metalúrgico Olympus BH2-UMA e dotado de detector CCD; a excitação das amostras nesse aparelho foi feita em 632,8 nm (laser de He-Ne, Spectra Physics, mod. 127).

2.5 Análise das Propriedades dos Tecidos pela Técnica de Ressonância Magnética Nuclear

Todos os espectros foram obtidos com um espectrômetro VARIAN Unity Plus 300, utilizando uma sonda VT-CP/MAS, operando a 299,9 MHz para o núcleo Hidrogênio I (^1H) e 75,4 MHz para o núcleo Carbono 13 (^{13}C). As amostras foram compactadas num rotor de óxido de zircônio de 5 mm de diâmetro e utilizou a técnica de transferência de polarização (CP) com rotação no ângulo mágico (MAS), sendo esta rotação da ordem de 4 kHz, a temperatura ambiente.

De cada amostra obteve-se oito espectros variando o tempo de contato (tempo de contato = 200 ms, 400 ms, 2.000 ms, 4.000 ms e 8000 ms) e a medida de TIp foi realizada aplicando-se uma seqüência de pulsos específica, em que os núcleos de hidrogênio-1 e carbono-13 são excitados simultaneamente e durante um tempo, chamado de tempo de contato, ocorrendo a transferência de polarização do núcleo de hidrogênio-1 (¹H) para o núcleo de carbono-13 (¹³C). O valor de TIp é então determinado a partir da atenuação das intensidades dos picos no espectro ¹³C, em função do aumento do tempo de contato.

A eficiência desta transferência de polarização esta relacionada à dinâmica do material. Quanto mais rígido o material, menor será o valor de TIp.⁽²⁾

2.6 Análise da Resistência Física do Tecido Através de Ensaio de Tração, Gramatura e Alongamento na Ruptura

O estudo foi conduzido através da realização de ensaios de resistência à tração seguindo a norma da ABNT - NBR 11912 - Materiais Têxteis - Determinação da resistência à tração e alongamento de tecidos planos - que é baseada na Norma ISO 5081:1977, ensaio de gramatura segundo a norma técnica ISO 3801 e determinação da permeabilidade ao ar segundo a norma técnica ISO 9237.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização dos Tecidos Filtrantes de Poliamida de Acordo com o Tempo de Utilização Industrial

A análise comparativa (Figuras 1 e 2) demonstram que o tecido filtrante de poliamida tem sua resistência física reduzida com o tempo de utilização. Um fator relevante nestes resultados é a redução significativa nas primeiras 100 horas de utilização na área industrial, porém existe uma estabilização ou pequena redução com o aumento das horas de utilização. A gramatura do tecido filtrante de poliamida aumenta com o tempo de utilização. Este resultado é um indicativo de que está ocorrendo o fenômeno de cegamento afetando diretamente a permeabilidade. O fenômeno de cegamento reduz 50% da permeabilidade nas primeiras 100 horas afetando significativamente a operação de filtragem. Se a permeabilidade do meio filtrante reduz, então a produtividade e a umidade residual, que são parâmetros básicos para qualquer tipo de filtragem, são afetadas significativamente.

3.2 Caracterização dos Tecidos Filtrantes de Poliamida de Acordo com o Tempo de Utilização Industrial

A Figura 3 mostra imagens da superfície do tecido filtrante novo e outro coletado na área industrial, com 600 horas de utilização, comprovando o efeito do aumento da gramatura e redução da permeabilidade mostrado na Figura 2. O cegamento no tecido filtrante pode ser minimizado através da limpeza constante utilizando jato de água com pressão adequada e ação simultânea do sopro, para a desobstrução das tramas do tecido, recuperando parcialmente a permeabilidade e a eficiência de filtração. Entretanto esta alternativa não aumentou a vida útil do tecido filtrante na área

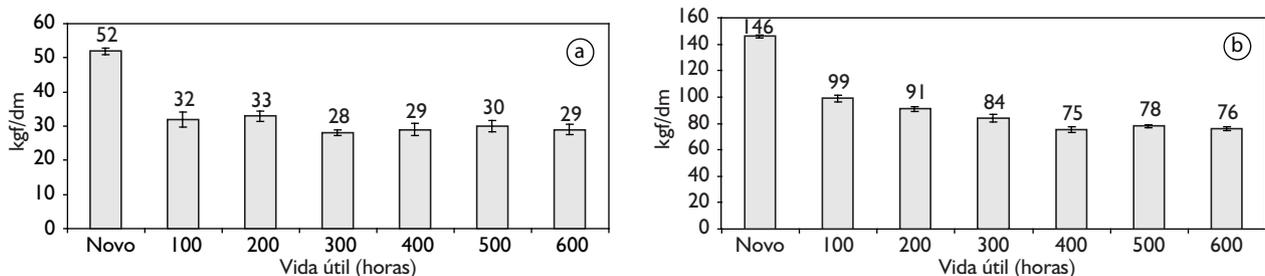


Figura 1. Análise comparativa da resistência dos tecidos filtrantes de poliamida. a) Resistência longitudinal; e b) Resistência transversal.

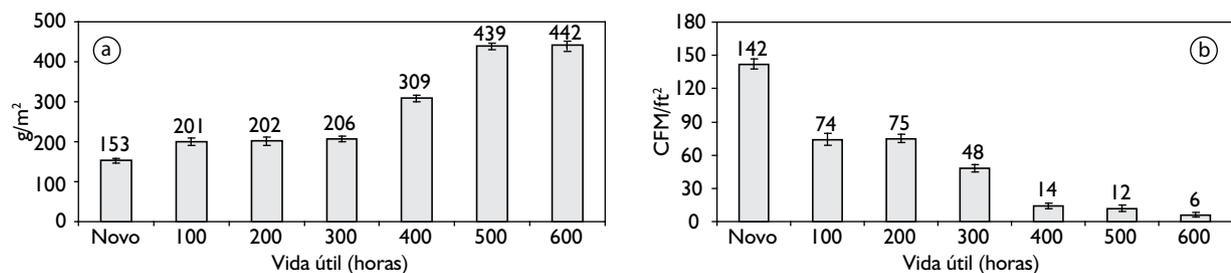


Figura 2. Análise comparativa da gramatura e permeabilidade dos tecidos filtrantes. a) Gramatura; e b) Permeabilidade ao ar.

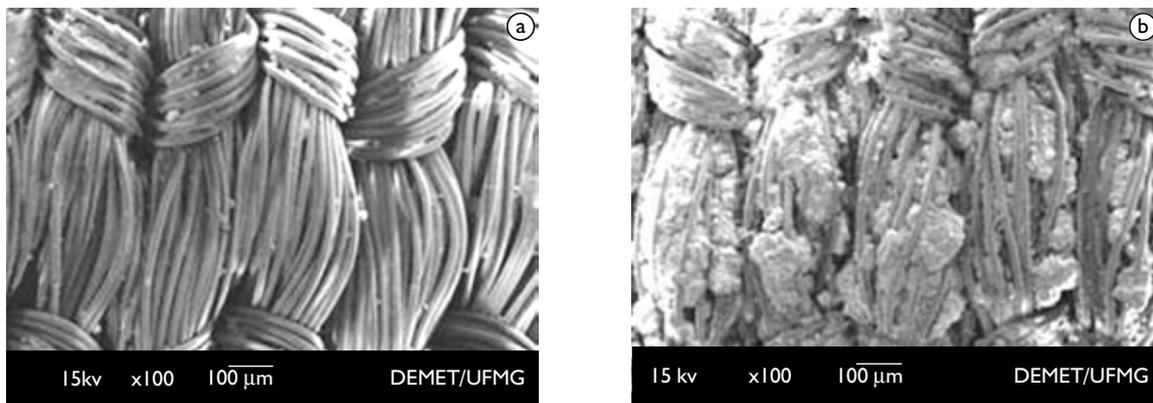


Figura 3. Imagens da superfície do tecido novo e com 600 horas de utilização. a) Tecido filtrante novo (x100); e b) Tecido filtrante 600 horas (x100).

industrial, demonstrando que outros fatores estavam contribuindo para esta redução. Foi necessário, portanto, a utilização de técnicas complementares para determinar o fenômeno de degradação da poliamida. A primeira técnica utilizada foi a espectroscopia vibracional que fornece informações sobre níveis de energia vibracionais e sobre a estrutura molecular da poliamida.

3.3 Análises das Propriedades dos Tecidos por Espectroscopia Vibracional (Raman e FT-IR)

Os espectros de Raman dos tecidos analisados estão apresentados na Figura 4. O espectro do tecido filtrante novo está de acordo com o reportado na literatura e praticamente não apresenta fundo sobreposto às bandas Raman.⁽³⁾ O espectro do tecido filtrante, retirado da área industrial com 300 horas de uso, têm como característica a presença de bandas atribuídas à hematita (α - Fe_2O_3) e calcita, além de um fundo de luminescência que é registrado em espectros feitos de regiões nas quais a fibra está mais exposta e, nesses casos, às vezes as bandas Raman da poliamida são observadas sobrepostas ao fundo de emissão.

A luminescência não é uma característica da parte mais externa da fibra como observado, por exemplo, em processos oxidativos, que dependem da migração de oxigênio ou em reações fotoquímicas, portanto, está relacionado ao polímero como um todo, podendo estar associado à hidratação das cadeias químicas das fibras da poliamida.⁽⁴⁾ Pode-se afirmar, portanto que ocorre alterações estruturais disseminadas por toda cadeia polimérica.

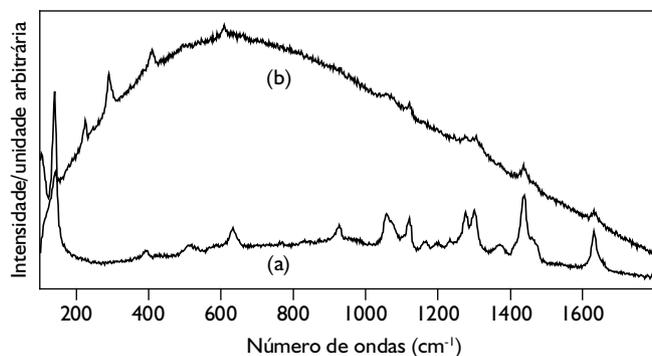


Figura 4. a) Espectro Raman do tecido novo; e b) de um ponto da superfície de um tecido filtrante retirado da área industrial com 300 horas de uso.

3.4 Análise das Propriedades dos Tecidos pela Técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A degradação do tecido filtrante está ligada à resistência mecânica da fibra de poliamida devido ao rompimento entre ligações de hidrogênio e da carbonila. São essas ligações que fornecem a estruturação da poliamida, como mostrado na Figura 5.⁽⁵⁾ O teste de resistência à tração também está ligado a elas. Quanto maior o número destas ligações mais resistente é a fibra de poliamida. Como na poliamida as ligações de hidrogênio acontecem entre a carbonila e o hidrogênio da amida, na presença destas ligações a carbonila perde a mobilidade, ou seja, fica mais rígida. À medida que estas ligações de hidrogênio se rompem, a carbonila fica mais flexível e, portanto o valor do TIp é alterado.⁽⁶⁾

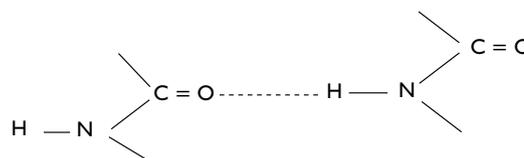


Figura 5. Esquema representativo da estrutura química de uma poliamida indicando as ligações entre a carbonila e o hidrogênio da amida.⁽⁷⁾

3.4.1 Grupo I – Avaliação da Influência do Filtrado e da Água de Processo na Degradação da Poliamida

A Figura 6 apresenta valores comparativos das medidas de TIp e da resistência à tração para as seguintes amostras:

- Amostra 1 - Tecido novo;
- Amostra 2 - Tecido exposto ao filtrado coletado na área industrial; e

- Amostra 3 - Tecido exposto à água de processo corrigindo o pH com cal hidratada até 11,5.

Os resultados das amostras do Grupo 1 indicam que, quando a resistência à tração diminui, o valor de $Tl\rho$ aumenta. O tecido filtrante de poliamida novo apresentou maior resistência à tração e nas outras condições ocorreu uma redução da resistência à tração muito semelhante ao aumento de $Tl\rho$. A diferença básica entre as duas águas utilizadas neste ensaio é a quantidade de sólidos sedimentáveis na água do filtrado devido à presença de partículas de minério de ferro e outros reagentes do processo industrial. Desta forma, quanto menor o valor de $Tl\rho$ menor será a mobilidade da carbonila. Conseqüentemente, quanto maior o número de ligações de hidrogênio mais estruturado estará a poliamida e menor será a mobilidade da carbonila. À medida que as ligações de hidrogênio começam a se romper, pela reação do cálcio com a carbonila, a cadeia polimérica torna-se mais móvel e o $Tl\rho$ aumenta. Assim podemos afirmar que quanto maior o $Tl\rho$, menor deverá ser a resistência à tração.

3.4.2 Grupo 2 - Avaliar a Influência da Polpa de Minério e da Cal Hidratada na Degradação da Poliamida

- Amostra 4 - Tecido exposto a uma polpa de minério de ferro sem cal hidratada; e
- Amostra 5 - Tecido exposto a uma polpa de minério de ferro com cal hidratada.

(Os resultados dos ensaios das amostras de tecidos de poliamida do Grupo 2 apresentaram a mesma tendência dos resultados do Grupo 1, ou seja, quando a resistência à tração diminui, o valor de $Tl\rho$ aumenta. A presença de minério de ferro nas tramas do tecido filtrante não foi um fator relevante para baixa qualidade dos espectros de RMN dos tecidos coletados na área industrial, pois o espectro do tecido de poliamida exposto a uma polpa de minério de ferro sem dosagem de cal hidratada teve uma boa relação sinal-ruído podendo ser avaliado normalmente onde gerou o valor de $Tl\rho$ mostrado na Figura 7a Avaliando o $Tl\rho$ e a resistência a tração do Grupo 2 e os resultados de tração pode-se afirmar que a cal hidratada é o principal elemento causador da redução da eficiência do tecido filtrante.

4 CONCLUSÕES

- a degradação do tecido filtrante não é um fenômeno causado por aderência de partículas à fibra de poliamida, mas por alterações estruturais disseminadas por toda cadeia polimérica;
- o tempo de 100 horas é suficiente para que ocorram alterações estruturais na fibra da poliamida;
- a poliamida é facilmente afetada por fatores que interferem com as ligações de hidrogênio, porque muitas de suas propriedades mecânicas dependem diretamente delas; e
- a quebra da ligação de hidrogênio pode ocorrer por diversos fatores. Neste estudo foi constatado que a presença do íon cálcio na água, compete com as ligações de hidrogênio da poliamida, através da reação com o grupo carbonila. Neste caso, ao invés do grupo carbonila ficar ligado ao hidrogênio, se ligará ao cálcio degradando a estrutura do polímero, reduzindo sua resistência física e conseqüentemente a vida útil do tecido filtrante.

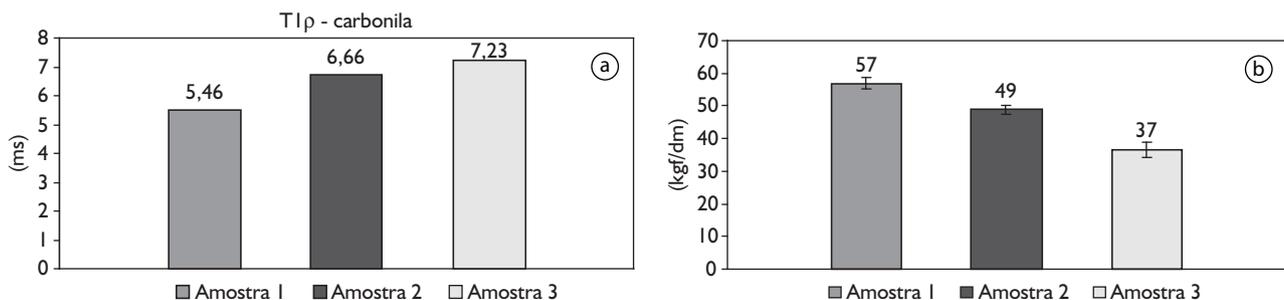


Figura 6. Valores comparativos de $Tl\rho$ e resistência à tração. a) Valores de $Tl\rho$; e b) Valores de resistência à tração longitudinal.

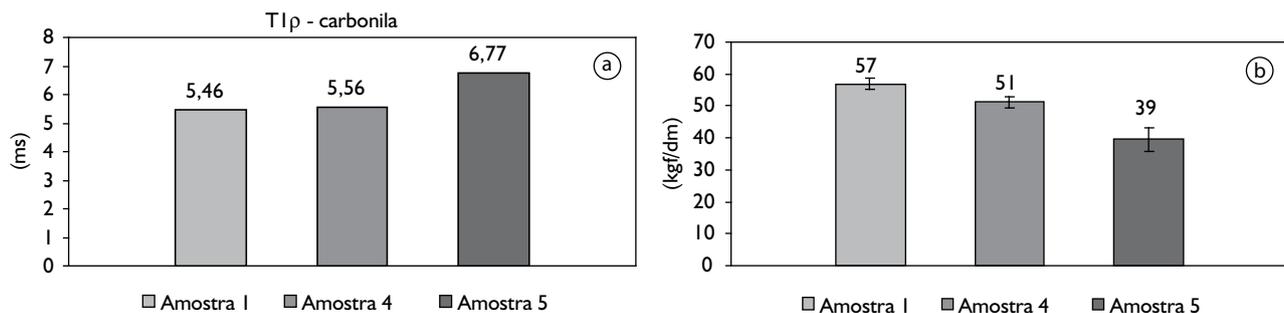


Figura 7. Valores comparativos de $Tl\rho$ e resistência à tração. a) Valores de $Tl\rho$; e b) Valores de resistência à tração.

REFERÊNCIAS

- 1 CARVALHO, M. R. **Interferência de cátions Ca^{2+} nas etapas de deslamagem e flotação de minério de ferro.** 2003. 67 f.. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) - Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2003.
- 2 BOVEY, F. A.; MIRAU P. A. **NMR of polymers.** New York: Academic Press, 1996.
- 3 ZIMBA, C. G.; RABOLT, J. F. FT-IR spectroscopic investigation on the interaction between nylon 66 and lithium salts. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 91, n. 5, p. 2869-75, 2004.
- 4 FARIA, D. L. A. **Degradação do tecido filtrante de poliamida empregado na separação do minério de ferro.** São Paulo: Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 2005. 35 p. (Relatório de Consultoria Técnica).
- 5 LI, Y.; GODDARD III, W. A. Nylon 6 crystal structures, folds and lamellae from theory. **Macromolecules**, v. 35, n. 22, p. 8440-55, Oct. 2002.
- 6 LITVINOV, V. M.; PENNING, J. P. Phase composition and molecular mobility in nylon 6 fibers as studied by proton NMR transverse magnetization relaxation. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 205, n. 13, p. 1721-34, Aug. 2004.
- 7 BUNN, C. W.; GARNER, E. V. The crystal structures of two polyamides. **Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v. 189, n. 1016, p.39-68, Mar. 1947.

Recebido em: 20/01/07

Aceito em: 22/05/07

Proveniente de: CONGRESSO ANUAL DA ABM, 61., 2006, Rio de Janeiro. São Paulo: ABM, 2006.