



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



Dissertação de Mestrado

Caracterização do processo de degradação de uma
fibra de poliamida utilizada como meio filtrante na
indústria mineral.



Autor: Adarlan Moreira e Silva

Orientador: Prof. Dr. Eucler B. Paniago

Co-Orientador: M.Sc. Floriano Wendling

Maio de 2006



REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Adarlan Moreira e Silva

Caracterização do processo de degradação de uma fibra de poliamida utilizada como meio filtrante na indústria mineral.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Engenharia de Superfície

Orientador: Prof. Dr. Eucler B. Paniago

Co-Orientador: M.Sc. Floriano Wendling

Ouro Preto, 12 de maio de 2006

Dedico este trabalho aos meus pais Maria José e José Alves,
minha esposa Dalila e meus filhos Paula e Felipe.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que participaram deste trabalho em todos os momentos de sua elaboração.

De forma especial agradeço:

À SAMARCO MINERAÇÃO S.A. pela oportunidade de crescimento profissional e pessoal.

Ao Professor Dr. Eucler B. Paniago pela orientação e prontidão em contribuir no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Engenheiro Floriano Wendling pela valiosa co-orientação, incentivo e inquestionável dedicação durante todo o desenvolvimento do trabalho, mantendo um elevado nível técnico e científico de abordagem.

À Professora Dra. Dalva Lúcia Araújo de Faria, do IQ/USP pela valiosa contribuição na realização dos ensaios de Raman, FT-IR, Difração de raios-X e DMA, e pela prontidão em contribuir para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Engenheiro M.Sc. Maurício Marcos Otaviano pela valiosa contribuição em todas as etapas da dissertação, por acreditar na minha capacidade técnica no desenvolvimento deste estudo e pela amizade.

Aos Engenheiros M.Sc. Maurício Cota Fonseca e Vinícius Oliveira Fonseca pela prontidão em contribuírem no desenvolvimento deste estudo, além dos importantes comentários acerca dos resultados.

Aos Engenheiros Alexandre Portilho Matos, Ricardo Vinícius Pereira da Costa, Sergio Fernando Nunes e Wander Freitas de Oliveira, pelo incentivo e pelo período que compartilhamos juntos na realização dos créditos do mestrado.

Aos Engenheiros Denilson Rodrigues de Araújo, Ramiro Angulo Blacut, Rubens dos Santos Behring pelo incentivo e pela amizade.

À Equipe do Departamento de Preparação, em especial aos amigos Álvaro Pereira e Vitório Máximo, pelo apoio na realização dos testes industriais.

Aos Técnicos de Processo Gabriel Queiroz e Denísio Custódio pela importante contribuição no desenvolvimento da metodologia, no manuseio das amostras e na dedicação com o trabalho.

Aos Técnicos de Processo Anderson Pedruzzi, Heidy e Fernando Boechat pela importante contribuição na metodologia e no desenvolvimento das análises químicas e mineralógicas, no manuseio das amostras e na dedicação com o trabalho.

À Equipe da Área de Suprimentos, em especial ao Carlinhos, Cosme Gil e Pedro Marcolino, pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Aos Estagiários Felipe Merlo e Rafael Tavares pela contribuição na realização dos ensaios de laboratório e nos testes industriais.

À Equipe da DEMIL, em especial ao Encarregado Celso Lopes, pela valiosa colaboração nos testes industriais.

À empresa TAMFELT, em especial aos Srs. Eustáquio Barbosa e Thiago Pavan, pelo fornecimento das amostras para realização dos testes em escala de laboratório e do teste industrial.

À empresa CASFIL pela realização dos ensaios de resistência física.

Ao funcionário M.Sc. Ricardo Oliveira Silva, da Central Analítica da UFPE, pela realização das análises de RMN e ao Professor Dr. Fernando Hallwass pelo apoio na interpretação dos resultados.

RESUMO

O presente trabalho tem a finalidade de apresentar os estudos realizados para caracterizar o processo de degradação da fibra de poliamida de um tecido filtrante, utilizado na filtração de minério de ferro na Samarco Mineração S.A.

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), ressonância magnética nuclear (RMN) e difração de raios-X, 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 da poliamida. 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, a vida útil do tecido filtrante.

ABSTRACT

The present paper aims to present the studies carried out to characterize the degradation process of a polyamide fiber of a fabricated filter cloth, used in the filtering process of iron ore in Samarco Mineração S.A.

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 have been investigated using Raman spectroscopy and nuclear magnetic resonance (NMR) and X-ray diffraction 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^{++} ion 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.

SUMÁRIO

| | |
|---|------|
| AGRADECIMENTOS..... | IV |
| RESUMO | VI |
| ABSTRACT..... | VII |
| SUMÁRIO | VIII |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | XI |
| ÍNDICE DE TABELAS | XV |
| 1 - INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2 - OBJETIVOS | 3 |
| 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 3.1 – PROCESSO DE PREPARAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA PARA PELOTIZAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO..... | 4 |
| 3.1.1 – JAZIDAS DE MINÉRIO DE FERRO DA SAMARCO | 4 |
| 3.1.2 – PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DA SAMARCO | 5 |
| 3.1.3 – TRANSPORTE DA POLPA DE MINÉRIO DE FERRO PELO MINERODUTO..... | 7 |
| 3.1.4 – PROCESSO DE SEPARAÇÃO SÓLIDO/LÍQUIDO..... | 8 |
| 3.1.4.1 – SEDIMENTAÇÃO..... | 9 |
| 3.1.4.2 – FILTRAGEM..... | 10 |
| 3.1.4.3 – MEIO FILTRANTE | 12 |
| 3.2 – POLIAMIDA..... | 14 |
| 3.2.1 – ESTRUTURA FÍSICA E QUÍMICA | 16 |
| 3.2.2 – ASPECTOS QUÍMICOS E FÍSICOS REFERENTES À PERDA DE DESEMPENHO DA POLIAMIDA..... | 16 |
| 3.3 - CRISTALIZAÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO..... | 18 |
| 3.3.1 - REGIÕES ESTÁVEIS, META-ESTÁVEIS E DE INSTABILIDADE..... | 20 |
| 3.3.2 - MECANISMOS E CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO..... | 21 |
| 3.3.2.1 - ALCANCE DA SUPERSATURAÇÃO..... | 22 |
| 3.3.2.2 - NUCLEAÇÃO..... | 22 |
| 3.3.2.3 - CRESCIMENTO DOS CRISTAIS | 23 |
| 3.4 – PRECIPITAÇÃO E FORMAÇÃO DE COMPOSTOS..... | 23 |

| | |
|--|-----------|
| 3.5 - FORMAÇÃO DE COMPOSTOS DE CÁLCIO | 24 |
| 3.5.1 - FORMAÇÃO DE INCRUSTAÇÕES DE CARBONATO – MECANISMOS DE CONTROLE E PREVENÇÃO | 25 |
| 3.6 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL – RAMAN E FT-RAMAN..... | 27 |
| 3.6.1 – FUNDAMENTO FÍSICO DA ESPECTROSCOPIA RAMAN..... | 28 |
| 3.6.2 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL – FT-IR..... | 29 |
| 3.7 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR..... | 30 |
| 3.7.1 – FUNDAMENTO FÍSICO DA RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR..... | 30 |
| 3.8 – DIFRAÇÃO DE RAIOS - X..... | 32 |
| 3.8.1 – DIFRATÔMETRO DE RAIOS - X..... | 34 |
| 4 - PARTE EXPERIMENTAL | 35 |
| 4.1 - PROCEDIMENTO PARA PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS..... | 35 |
| 4.1.1 - SELEÇÃO DOS TECIDOS INDUSTRIAIS DE ACORDO COM TEMPO DE UTILIZAÇÃO..... | 35 |
| 4.1.2 – EXPOSIÇÃO DE TECIDO FILTRANTE DE POLIAMIDA A DIFERENTES CONDIÇÕES - ESCALA DE LABORATÓRIO..... | 36 |
| 4.1.3 – CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA UTILIZADA NA EXPOSIÇÃO DO TECIDO FILTRANTE NOVO | 37 |
| 4.1.4 – CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL INCRUSTADO NO TECIDO FILTRANTE INDUSTRIAL | 38 |
| 4.1.5 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E SONDA EDS | 38 |
| 4.1.6 – ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NOS TECIDOS DE POLIAMIDA – RAMAN E FT-RAMAN..... | 38 |
| 4.1.6.1 – ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DOS TECIDOS DE POLIAMIDA POR FT-IR..... | 39 |
| 4.1.7 – ANÁLISE DE RMN DOS TECIDOS DE POLIAMIDA..... | 40 |
| 4.1.8 – ENSAIO DE TRAÇÃO..... | 41 |
| 4.1.9 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X..... | 41 |
| 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES | 42 |
| 5.1 – CARACTERIZAÇÃO DO TECIDO FILTRANTE DE POLIAMIDA | 42 |
| 5.2 – ANÁLISE COMPARATIVA DO TECIDO FILTRANTE DE POLIAMIDA NOVO COM AMOSTRAS DE TECIDOS DA ÁREA INDUSTRIAL..... | 43 |

| | |
|---|----|
| 5.3 – ANÁLISE DOS TECIDOS FILTRANTES INDUSTRIAIS POR MEV | 46 |
| 5.4 – ANÁLISE DO MATERIAL RETIDO NO TECIDO FILTRANTE..... | 49 |
| 5.5 – ANÁLISE COMPARATIVA DE AMOSTRAS DE TECIDOS FILTRANTES EM ESCALA DE LABORATÓRIO | 54 |
| 5.5.1 – ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL – RAMAN | 54 |
| 5.5.2 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL – FT-RAMAN..... | 61 |
| 5.5.3 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL – FT-IR..... | 64 |
| 5.5.4 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X..... | 66 |
| 5.5.5 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR E RESISTÊNCIA À TRAÇÃO | 67 |
| 5.6 – INFLUÊNCIA DO AMIDO GELATINIZADO NA VIDA ÚTIL DO TECIDO FILTRANTE..... | 83 |
| 5.7 – ALTERNATIVA TÉCNICA PARA AUMENTAR A VIDA ÚTIL DO TECIDO FILTRANTE DE POLIAMIDA..... | 84 |
| 6- CONCLUSÃO..... | 92 |
| 7- CONTRIBUIÇÃO PARA TRABALHOS FUTUROS | 94 |
| 8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 95 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 3.1 – Fluxograma da usina de concentração da Samarco ^[3] | 6 |
| Figura 3.2 – Perfil do mineroduto ^[2] | 7 |
| Figura 3.3 – Fluxograma representativo do processo de pelotização da Samarco ^[4] | 9 |
| Figura 3.4 – Desenho representativo de um meio filtrante e uma torta. ^[6] | 10 |
| Figura 3.5 – Principais componentes de um filtro contínuo a vácuo tipo disco vertical ^[7] | 12 |
| Figura 3.6 – Trama de tecidos filtrantes ^[8] | 13 |
| Figura 3.7 - Estruturas do <i>Nylon 6</i> (acima) e <i>Nylon 6,6</i> (abaixo). ^[11] Em azul estão os átomos de nitrogênio, em vermelho os de oxigênio, em cinza os de carbono e em branco os de hidrogênio. | 15 |
| Figura 3.8 – Célula unitária da forma α da poli(hexametileno adipamida) ou <i>Nylon 6,6</i> . ^[12] | 16 |
| Figura 3.9 - Representação esquemática de uma reação de hidrólise da poliamida. ^[13] | 17 |
| Figura 3.10 - Formação de incrustações de carbonato no sistema de vácuo da Samarco. | 19 |
| Figura 3.11 - Curva de estabilidade dos carbonatos ^[17] | 20 |
| Figura 3.12 - Formação de incrustações nas tubulações de polpa da Samarco | 20 |
| Figura 3.13 – Diagrama de <i>Miers</i> para um composto hipotético ^[18] | 21 |
| Figura 3.14 - Processos cinéticos envolvidos na precipitação ^[20] | 24 |
| Figura 3.15 – Carbonato de cálcio ^[21] | 25 |
| Figura 3.16 - Esquema comparando as espectroscopias vibracionais de absorção no infravermelho e de espalhamento Raman ^[10] | 27 |
| Figura 3.17 - Representação gráfica do espalhamento Raman <i>Stokes</i> e anti- <i>Stokes</i> ^[25] | 29 |
| Figura 3.18 - Separação dos níveis de energia em um campo magnético para spin $I = 1/2$. ^[27] | 30 |
| Figura 3.19 – Representação esquemática de um feixe de raios-X. ^[30] | 33 |
| Figura 3.20 – Representação esquemática de difração de raios-X. ^[30] | 34 |
| Figura 4.1 – Cuba e sistema de agitação utilizados na exposição do tecido filtrante | 37 |
| Figura 4.2 - Microscópio Raman Renishaw System 3000 | 39 |
| Figura 4.3 - Desenho esquemático de funcionamento do Microscópio Raman Renishaw System 3000 (reproduzido com autorização da Renishaw plc) ^[10] | 39 |
| Figura 4.4 - Espectrômetro Raman Bruker RFS-100, dotado de detector de Germânio e acoplado a microscópio Nikon Eclipse E400. | 39 |
| Figura 4.5 - Foto Esquema de acessórios de reflexões múltiplas e simples. ^[10] | 39 |
| Figura 4.6 - Foto de acessório de FT-IR com uma única reflexão (Silver Gate, Specac). | 40 |
| Figura 4.7 - Espectrômetro de RMN - VARIAN Unity Plus 300 e sonda VT-CP/MAS | 40 |
| Figura 5.1 – Consumo específico de tecido filtrante de poliamida | 42 |
| Figura 5.2 – Amostras dos tecidos filtrantes de poliamida com diferentes horas de utilização | 43 |
| Figura 5.3 – Análise comparativa da resistência longitudinal dos tecidos filtrantes de poliamida | 43 |
| Figura 5.4 – Análise comparativa da resistência transversal dos tecidos filtrantes de poliamida | 43 |
| Figura 5.5 – Análise comparativa do alongamento longitudinal dos tecidos filtrantes de poliamida | 44 |
| Figura 5.6 – Análise comparativa do alongamento transversal dos tecidos filtrantes de poliamida | 44 |
| Figura 5.7 – Contextura do tecidos filtrante de poliamida – Face externa e interna | 45 |

| | |
|---|----|
| Figura 5.8 – Análise comparativa da gramatura dos tecidos filtrantes de poliamida | 45 |
| Figura 5.9 – Análise comparativa da permeabilidade dos tecidos filtrantes de poliamida..... | 46 |
| Figura 5.10 – Imagens da superfície do tecido filtrante novo. | 46 |
| Figura 5.11 – Imagens da superfície do tecido filtrante com 100 horas de utilização..... | 47 |
| Figura 5.12 – Imagens da superfície do tecido filtrante com 200 horas de utilização..... | 47 |
| Figura 5.13 – Imagens da superfície do tecido filtrante com 300 horas de utilização..... | 47 |
| Figura 5.14 – Imagens da superfície do tecido filtrante com 400 horas de utilização..... | 48 |
| Figura 5.15 – Imagens da superfície do tecido filtrante com 500 horas de utilização..... | 48 |
| Figura 5.16 – Imagens da superfície do tecido filtrante com 600 horas de utilização..... | 48 |
| Figura 5.17 – Imagens do material retido no tecido filtrante – Pontos assinalados foram analisados por EDS.... | 50 |
| Figura 5.18 – Sistema de lavagem do tecido filtrante no filtro industrial | 51 |
| Figura 5.19 – Representação esquemática da limpeza das tramas do tecido filtrante ^[31] | 51 |
| Figura 5.20 – Imagens da superfície do tecido filtrante com 500 horas de utilização..... | 51 |
| Figura 5.21 – Imagens da superfície de um tecido filtrante industrial após limpeza química..... | 52 |
| Figura 5.22 – Foto dos resíduos de um tecido filtrante industrial após processo de calcinação..... | 54 |
| Figura 5.23 - Fotografias de fibras de poliamida feitas em microscópio metalúrgico | 55 |
| Figura 5.24 - Espectros Raman do tecido filtrante sem uso (primeiro de cima para baixo) e de diversos pontos da superfície de um tecido usado por 300 horas..... | 56 |
| Figura 5.25 - Fotografia de corte estratigráfico das fibras de poliamida..... | 57 |
| Figura 5.26 - Fotografia do corte estratigráfico das fibras de poliamida embutida em parafina..... | 57 |
| Figura 5.27 – Espectros Raman feitos de uma fibra de poliamida de um tecido filtrante retirado da área industrial com 300 horas de uso - parte central (a) e da parte próxima à borda (b)..... | 58 |
| Figura 5.28 – Espectros Raman do tecido novo (a) e exposto à solução de amina (b) e (c). | 59 |
| Figura 5.29 – Espectro Raman do tecido novo (a) e tecido exposto a uma polpa de minério de ferro contendo cal hidratada e pH sendo controlado em 11,5 (b)..... | 59 |
| Figura 5.30 – Espectro Raman do tecido novo (a) e tecido exposto à água do <i>Batch</i> (b). | 60 |
| Figura 5.31 – Espectro Raman do tecido novo (a) e tecido exposto a amido gelatinizado (b)..... | 60 |
| Figura 5.32 – Espectros Raman feitos do resíduo coletado no tecido filtrante. | 61 |
| Figura 5.33 – Espectro FT-Raman do tecido novo (a) e um tecido exposto à água de processo industrial tendo o pH corrigido com cal hidratada para 11,5 (b)..... | 61 |
| Figura 5.34 – Espectro FT-Raman característicos de um carbonato de cálcio (acima) e uma hematita (abaixo). 62 | |
| Figura 5.35 – Espectros de FT-Raman do tecido novo (a), tecido exposto à água do <i>batch</i> (b) e (c) e um tecido exposto à água de processo industrial, tendo o pH corrigido com cal hidratada para 11,5 (d)..... | 62 |
| Figura 5.36 – Espectros FT-Raman do tecido novo (a), tecido exposto à água de processo industrial, tendo o pH corrigido com cal hidratada para 11,5 (b) e tecido exposto à água com amina (c)..... | 63 |
| Figura 5.37 – Espectros FT-Raman de tecido exposto à água do <i>batch</i> de Germano. | 63 |
| Figura 5.38 – Espectros FT-Raman de maior resolução (1 cm^{-1}) do tecido exposto à água do <i>batch</i> (acima) e um tecido exposto à água destilada, tendo o pH corrigido com hidróxido de sódio para 11,2 (abaixo)..... | 64 |
| Figura 5.39 – Espectros FT-IR com acessório de ATR: Tecido exposto: (a) amido; (b) <i>batch</i> Ubu; (c) <i>batch</i> Germano; (d) amina; (e) água com pH 11,5; (f) polpa; (g) novo..... | 65 |

| | |
|--|----|
| Figura 5.40 – Espectros FT-IR em modo de transmissão: Tecido novo (a) Tecido exposto a polpa de minério de ferro. | 66 |
| Figura 5.41 – Difração de raios-x de tecidos. De cima para baixo: tecido filtrante novo (a), tecido exposto à água do <i>batch</i> (b), tecido exposto à polpa de minério de ferro com (c) e sem cal hidratada (d). | 67 |
| Figura 5.42 – Espectro de RMN do tecido filtrante de poliamida novo. | 67 |
| Figura 5.43 – Espectro de RMN da literatura mostrando a atribuição dos sinais. ^[27] | 68 |
| Figura 5.44 – Espectro RMN do tecido filtrante de poliamida com 600 horas de utilização. | 68 |
| Figura 5.45 – Espectro RMN do tecido filtrante de poliamida com 200 horas de utilização após limpeza. | 69 |
| Figura 5.46 – Esquema representativo da estrutura química de uma poliamida, indicando as ligações entre a carbonila e o hidrogênio da amida. ^[12,35] | 69 |
| Figura 5.47 – Esquema representativo da estrutura de uma poliamida sob esforço mecânico ^[35] | 70 |
| Figura 5.48 – Espectro RMN do tecido filtrante de poliamida exposto ao filtrado. | 71 |
| Figura 5.49 – Espectro RMN do tecido filtrante de poliamida exposto à água de processo, corrigindo o pH com cal hidratada até 11,5. | 71 |
| Figura 5.50 – Valores comparativos de $T1\rho$ e resistência à tração das amostras do Grupo 1. | 72 |
| Figura 5.51 – Valores comparativos de alongamento e gramatura das amostras do Grupo 1. | 72 |
| Figura 5.52 – Espectro RMN do tecido filtrante de poliamida exposto a uma polpa de minério de ferro sem dosagem de cal hidratada. | 73 |
| Figura 5.53 – Espectro RMN do tecido filtrante de poliamida exposto a uma polpa de minério de ferro, corrigindo o pH com cal hidratada até 11,5. | 74 |
| Figura 5.54 – Valores comparativos de $T1\rho$ e resistência à tração das amostras do Grupo 2. | 74 |
| Figura 5.55 – Valores comparativos de alongamento e gramatura das amostras do Grupo 2. | 74 |
| Figura 5.56 – Espectro RMN do tecido filtrante de poliamida exposto à água destilada, corrigindo o pH com hidróxido de sódio até 11,5. | 76 |
| Figura 5.57 – Valores comparativos de $T1\rho$ e resistência à tração das amostras do Grupo 3. | 76 |
| Figura 5.58 – Valores comparativos de alongamento e gramatura das amostras do Grupo 3. | 76 |
| Figura 5.59 – Espectro RMN do tecido filtrante de poliamida exposto à água destilada com amido gelatinizado por soda cáustica. | 77 |
| Figura 5.60 – Espectro RMN do tecido filtrante de poliamida exposto à água destilada com amina. | 78 |
| Figura 5.61 – Valores comparativos de $T1\rho$ e resistência à tração das amostras do Grupo 4. | 78 |
| Figura 5.62 – Valores comparativos de alongamento e gramatura das amostras do Grupo 4. | 78 |
| Figura 5.63 – Espectro RMN do tecido filtrante de poliamida exposto à água do <i>batch</i> de Germano. | 80 |
| Figura 5.64 – Espectro RMN do tecido filtrante de poliamida exposto à água do <i>batch</i> de Ponta Ubu. | 80 |
| Figura 5.65 – Valores comparativos de $T1\rho$ e resistência à tração das amostras do Grupo 5. | 80 |
| Figura 5.66 – Valores comparativos de alongamento e gramatura das amostras do Grupo 5. | 81 |
| Figura 5.68 – Valores comparativos de $T1\rho$ e resistência à tração das amostras do Grupo 6. | 82 |
| Figura 5.69 – Valores comparativos de alongamento e gramatura das amostras do Grupo 6. | 82 |
| Figura 5.70 – Região de maior incidência de rasgos no tecido filtrante. | 84 |
| Figura 5.71 – Tecido filtrante com reforço lateral. | 85 |

| | |
|--|----|
| Figura 5.72 – Consumo específico de tecido filtrante..... | 85 |
| Figura 5.73 – Repelência à água devido à aplicação de PTFE nas fibras do tecido. ^[37] | 86 |
| Figura 5.74 – Equipamento contendo cilindros “espremedores” utilizado para retirar o excesso de PTFE do tecido filtrante..... | 87 |
| Figura 5.75 – Equipamento utilizado para polimerizar o PTFE no tecido filtrante..... | 87 |
| Figura 5.76 – Efeito de repelência e impermeabilização do tecido filtrante, após <i>coating</i> de PTFE, antes e após a realização de ensaios de filtração. | 88 |
| Figura 5.77 – Valores médios de umidade durante teste industrial..... | 89 |
| Figura 5.78 – Valores médios de produtividade durante teste industrial | 90 |
| Figura 5.79 – Valores médios de sólidos no filtrado durante teste industrial..... | 90 |
| Figura 5.80 – Valores médios de vida útil durante teste industrial | 91 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 5.1 - ESPECIFICAÇÃO DO TECIDO FILTRANTE DE POLIAMIDA | 42 |
| TABELA 5.2 - ANÁLISE MINERALÓGICA DO MATERIAL RETIDO NO TECIDO FILTRANTE ... | 49 |
| TABELA 5.3 – ANÁLISE QUÍMICA DO MATERIAL RETIDO NO TECIDO FILTRANTE..... | 49 |
| TABELA 5.4 – ANÁLISE QUÍMICA DAS MICROREGIÕES DO MATERIAL RETIDO NO TECIDO FILTRANTE | 50 |
| TABELA 5.5 – ANÁLISE QUÍMICA DAS MICROREGIÕES DA SUPERFÍCIE DO TECIDO FILTRANTE COM 500 HORAS DE UTILIZAÇÃO | 52 |
| TABELA 5.6 – ANÁLISE QUÍMICA DOS RESÍDUOS DE TECIDO FILTRANTE | 53 |
| TABELA 5.7 - ESPECIFICAÇÃO DO TECIDO FILTRANTE DE POLIAMIDA COM <i>COATING</i> DE PTFE. | 88 |

1 - INTRODUÇÃO

O Brasil é atualmente o maior produtor mundial de pelotas de minério de ferro que, em grande parte, são exportadas para todos os continentes, contribuindo significativamente para a economia do país.

Dentre as maiores empresas de produção de pelotas de minério de ferro do mundo está a SAMARCO MINERAÇÃO S/A, cujo controle acionário pertence à Companhia Vale do Rio Doce (50 %) e à *BHP Billiton* (50 %).

Desde o início de suas operações, em 1977, a Samarco Mineração destaca-se no setor de minério de ferro pelo pioneirismo e investimento em tecnologia de ponta. A empresa foi a primeira no Brasil a explorar itabiritos de baixos teores, que no passado eram considerados estéreis.

Nos municípios de Mariana e Ouro Preto, Estado de Minas Gerais, localiza-se a unidade de Germano, formada pela planta de beneficiamento e pelas minas do complexo Alegria. No município de Anchieta, Estado do Espírito Santo, localiza-se a unidade de Ponta Ubu, onde a empresa mantém duas usinas de pelotização e um terminal marítimo próprio. As duas unidades estão ligadas por um mineroduto com 396 quilômetros de extensão e capacidade de transporte para 16,5 milhões de toneladas / ano.

O mineroduto foi projetado para transportar o minério da mina de Germano e após a exaustão desta mina foi iniciada a exploração das minas do complexo Alegria. Durante os estudos realizados com este novo minério, viu-se a necessidade da utilização de cal hidratada para minimizar a formação de *plug* (denominação dada à obstrução da seção do mineroduto pela sedimentação do minério durante uma parada, seja para manutenção ou em situações de emergência) durante o bombeamento favorecendo, assim, em caso de parada, uma melhor condição reológica da polpa para o início do bombeamento.

Apesar da eficiência desta solução, a mesma trouxe algumas dificuldades para os processos de separação sólido/líquido da usina de pelotização em Ponta Ubu / ES.

Um dos principais efeitos observados foi a redução da vida útil dos elementos filtrantes onde o tecido, constituído de poliamida, teve sua vida útil reduzida significativamente passando de 800 h/mês para 350 h/mês.

A qualidade da pelota de minério de ferro está diretamente associada à correta preparação da matéria prima e, neste caso, a operação unitária de filtragem é a principal etapa para adequar o *pellet feed* para a etapa de pelletização.

Assim, a investigação das causas que levaram à redução da vida útil dos tecidos filtrantes é muito 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 pelletização, e condições adequadas de queima com custo racionalizado.

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

Com os resultados obtidos, foram sugeridas, ao final deste estudo, soluções técnicas que tenham utilização prática na indústria mineral, para minimizar os efeitos relativos ao fenômeno de degradação da poliamida.

2 - OBJETIVOS

O presente estudo pretende:

- Identificar os mecanismos que regem o fenômeno de degradação dos tecidos filtrantes de poliamida utilizados na filtragem industrial;
- Propor possíveis soluções técnicas que tenham aplicação industrial, para minimizar a degradação da poliamida.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo mostra a revisão da bibliografia relacionada à degradação da poliamida. Inicialmente é feita uma abordagem sobre o processo de preparação da matéria prima para a pelotização, valorizando as etapas de transporte da polpa pelo mineroduto e a filtragem. Posteriormente é feita uma abordagem sobre o mecanismo de cristalização e precipitação de soluções supersaturadas.

Incluiu-se também uma breve revisão de alguns métodos instrumentais de análise físico-química utilizados neste estudo.

3.1 – PROCESSO DE PREPARAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA PARA PELOTIZAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO

A Samarco Mineração S.A. é uma empresa que possui um processo produtivo totalmente integrado. O controle da qualidade é realizado em todas as etapas unitárias e inicia-se na mina, com a especificação das frentes de lavra, passando pela etapa de concentração, transporte da polpa pelo mineroduto, separação sólido/líquido, pelotamento, forno de endurecimento, estocagem e embarque das pelotas para os clientes, localizados em vários continentes.

A garantia da qualidade física, química e metalúrgica das pelotas embarcadas, agrega valor ao processo dos Clientes Samarco, promovendo um relacionamento de longo prazo.

3.1.1 – JAZIDAS DE MINÉRIO DE FERRO DA SAMARCO

As jazidas de minério de ferro, que constituem o Complexo Alegria, estão localizadas na porção leste do Quadrilátero Ferrífero, ao sul da Serra do Caraça. Além dos itabiritos de tipos diversos e, eventualmente, algumas hematitas friáveis, ocorrem outros materiais ferruginosos, como hematitas compactas, cangas e itabiritos anfíbolíticos estéreis, além de rochas não ferruginosas como metabasitos, filitos, xistos e quartzitos. ^[1]

As jazidas do Complexo Alegria foram formadas a partir de fenômenos tectonometamórficos com superposição de processos supergênicos sobre sedimentos

ferríferos originais. Da composição original desses sedimentos e intensidade local de cada um desses fenômenos, além das estruturas desenvolvidas, dependeu a formação de corpos de itabiritos com estruturas e assembléias mineralógicas distintas. ^[1]

3.1.2 – PROCESSO DE BENEFICIAMENTO DA SAMARCO

O processo de beneficiamento da usina de concentração da Samarco Mineração S.A. é realizado em forma de polpa, desde a alimentação da pré-moagem, até a transferência para os tanques do mineroduto.

O minério lavrado passa por uma instalação de peneiramento e britagem, a seco. Esse minério alimenta os pré-moinhos que alimentarão os moinhos primários. Na alimentação dos pré-moinhos, ocorre a primeira adição de água no processo, de forma que esses moinhos trabalhem com uma polpa com 80 % de sólidos.

Após esta etapa as espécies minerais encontram-se bem liberadas e no tamanho adequado para o processo de flotação. Esse produto é deslamado em três estágios de cicloneamento. Para uma operação eficaz desses hidrociclones controla-se o pH da polpa com adição de hidróxido de sódio para atingir uma boa dispersão de suas espécies constituintes.

O processo de flotação realizado na usina de concentração é catiônico reverso. A polpa a ser flotada é condicionada com o amido (depressor das partículas de minerais de ferro) em tanques condicionadores. O transbordo do condicionador secundário alimenta a etapa *rougher* da flotação convencional. Nesse ponto é adicionada a amina (coletor das partículas de quartzo).

A polpa alimenta um circuito de flotação em coluna que possui três etapas (*rougher*, *cleaner* e *scavenger*). Adiciona-se amido na caixa que alimenta as colunas *rougher*, objetivando ganhos na recuperação, numa malha de controle em função do pH.

Posteriormente, a polpa alimenta os espessadores de concentrado com, aproximadamente, 45 % de sólidos. Adiciona-se amido e também floculante sintético na alimentação dos espessadores para aumentar a taxa de sedimentação das partículas. A polpa transferida para os tanques de estocagem do mineroduto possui 72 % de sólidos e toda água do *overflow* é recirculada para o processo.

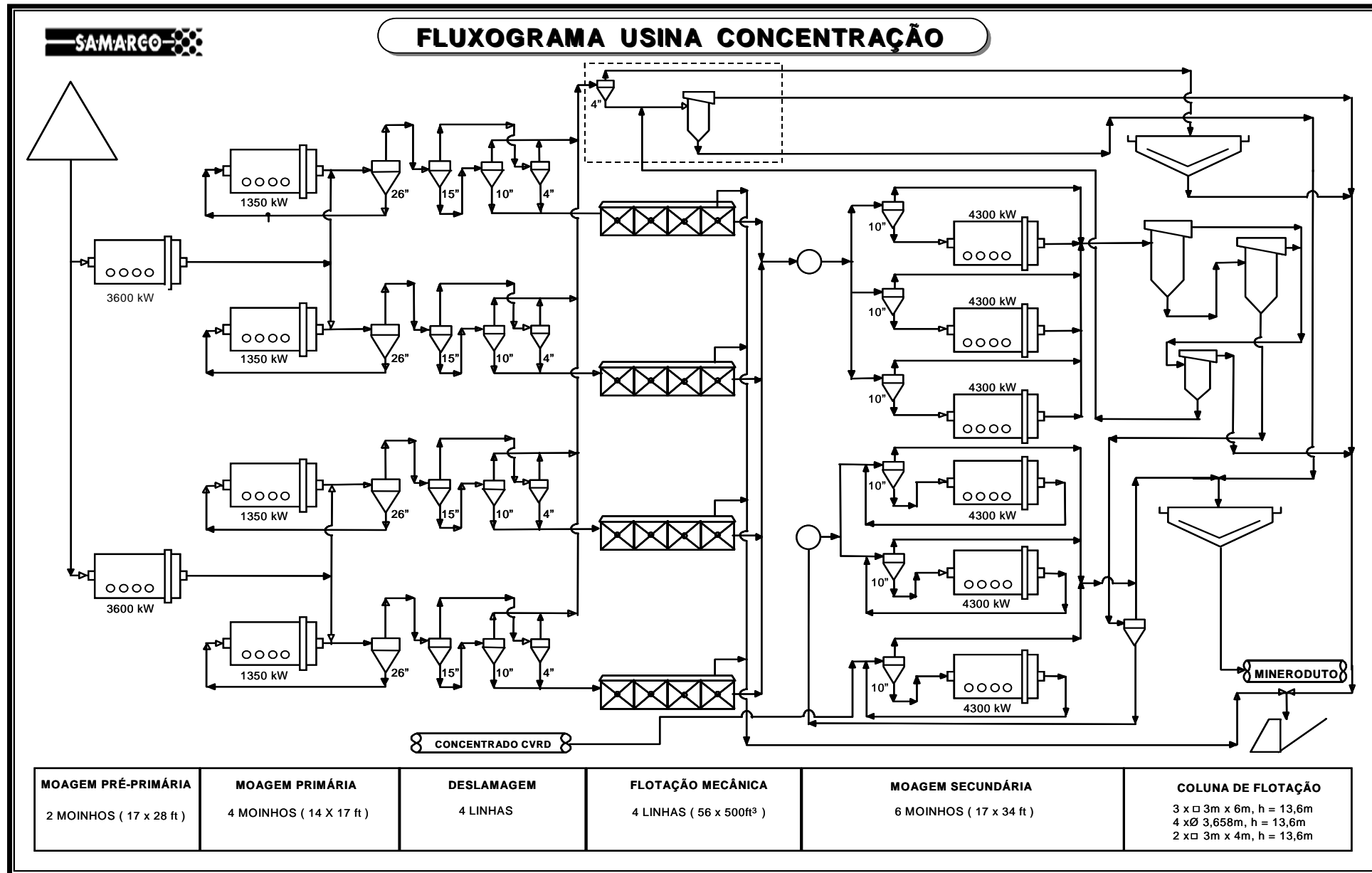


Figura 3.1 – Fluxograma da usina de concentração da Samarco^[3]

3.1.3 – TRANSPORTE DA POLPA DE MINÉRIO DE FERRO PELO MINERODUTO

O mineroduto liga a Unidade da Samarco em Germano - Minas Gerais, à Ponta Ubu - Espírito Santo, atravessando centenas de propriedades em 24 municípios. Há 29 anos em atividade, é o maior sistema de transporte de minério de ferro do mundo, com 396 km de extensão. Projetado para transportar 12 milhões de toneladas por ano, hoje tem capacidade de bombear 16,5 milhões de toneladas por ano de concentrado de minério de ferro. A figura 3.2 mostra o perfil do terreno, por onde passa a tubulação para o transporte de polpa, da cidade de Mariana/MG à cidade de Anchieta/ES.

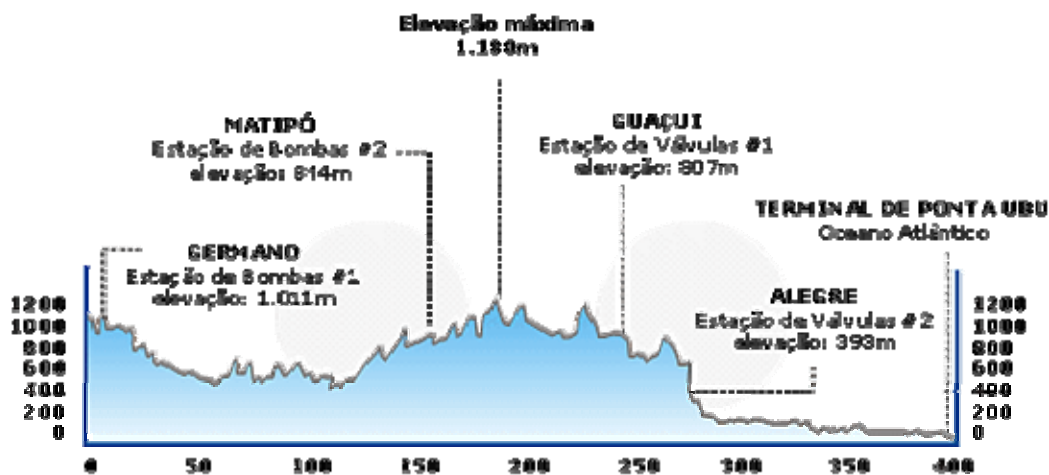


Figura 3.2 – Perfil do mineroduto^[2]

Na operação do mineroduto, um dos principais parâmetros controlados é a caracterização reológica da polpa. A reologia é o ramo da física que investiga as propriedades e o comportamento dos fluidos. Os parâmetros reológicos considerados de grande importância na operação do mineroduto são: a viscosidade e a tensão de escoamento. A viscosidade é a resistência ao escoamento e a tensão de escoamento é a força mínima necessária para iniciar-se o movimento do fluido.

Na rotina operacional do mineroduto são feitos, diariamente, testes de sedimentação (avalia o estado de agregação do material por meio da velocidade de sedimentação, altura do ponto de compressão e o percentual de sólidos no ponto de compressão), ângulo de repouso (avalia o potencial de formação de *plug* por meio da sedimentação e escoamento da polpa de minério

de ferro) e teste de penetração (avalia o estado de compactação da polpa após 24 horas de sedimentação). Esse acompanhamento é necessário para verificar se a polpa bombeada possui tendência à formação de *plug*, para o caso de ocorrer uma interrupção no bombeamento.

Com o início de operação da mina de Alegria 9, observou-se o aumento da ocorrência de *plug* nos testes de ângulo de repouso realizados diariamente com o composto do “*batch*” (quantidade de polpa de minério de ferro bombeada pelo mineroduto num determinado período de tempo que, usualmente, é de 24 horas).

A Equipe Técnica do Mineroduto realizou estudos adicionando reagentes: cal, amido e floculante sintético, puros e combinados entre eles, concluiu que a adição de cal e floculante sintético seria a melhor opção para minimizar a ocorrência de *plugs*, uma vez que a dispersão da polpa causada por agitação é reduzida pela ação dos cátions Ca^{2+} , que agem acelerando o mecanismo de agregação e resistindo às turbulências geradas pelo transporte da polpa. [3]

Tendo em vista que o mineroduto é um diferencial competitivo e estratégico para a Samarco continuar explotando minérios com baixo teor de ferro, transportar toda a sua produção por esse meio de transporte torna a utilização da cal hidratada, no bombeamento de polpa, um recurso imprescindível para garantir a segurança da continuidade das operações.

3.1.4 – PROCESSO DE SEPARAÇÃO SÓLIDO/LÍQUIDO

O objetivo das operações de separação sólido/líquido é aumentar o percentual de sólidos ou reduzir a umidade dos produtos de outras operações unitárias de tratamento de minério.

Para facilitar os princípios de separação sólido/líquido, por meio dos mecanismos de agregação e dispersão, são utilizados floculantes sintéticos para acelerar ou facilitar este processo.

Na figura 3.3 está representado o fluxograma da Unidade de Pelotização de Ponta Ubu e a área selecionada em vermelho é denominada de separação sólido/líquido, contendo as operações unitárias de sedimentação e filtragem.

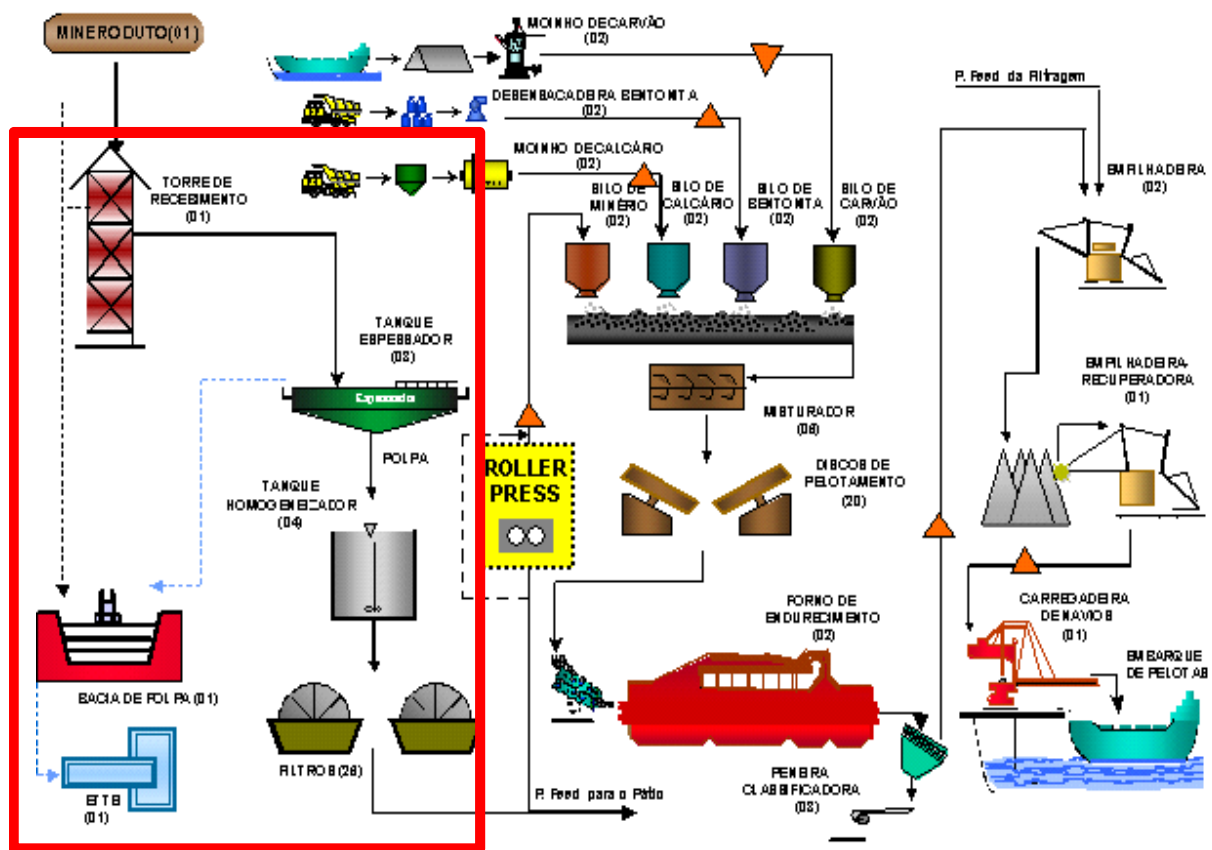


Figura 3.3 – Fluxograma representativo do processo de pelotização da Samarco^[4]

3.1.4.1 – SEDIMENTAÇÃO

É uma operação de separação sólido/líquido, baseada na força gravitacional, objetivando separar uma polpa em suspensão de tal forma a obter-se um líquido sobrenadante e uma polpa contendo uma concentração de sólido maior que a original.

Quando o objetivo da sedimentação é clarificar o líquido, o processo é chamado de clarificação. Se a sedimentação visa a obtenção de uma polpa com uma porcentagem de sólidos mais elevada, o processo é chamado espessamento. Alguns equipamentos bem projetados podem contemplar as duas situações descritas anteriormente em apenas um estágio de operação.

Na SAMARCO, a etapa de espessamento visa a obtenção de uma polpa com uma porcentagem de sólidos mais elevada (75 %). Nesta etapa, uma suspensão de sólidos num líquido se deixa depositar, de modo a obter um líquido clarificado na parte superior e uma polpa densa, contendo uma maior concentração de sólidos, no fundo.

3.1.4.2 – FILTRAGEM

A filtragem pode ser definida como a operação de separação de sólidos (partículas minerais) contidos num meio líquido, pela retenção de sólidos em um meio filtrante e a passagem do líquido através do mesmo.

Durante a formação da torta, os sólidos depositam e aumentam sua espessura enquanto a fase líquida passa através dos poros da camada que é formada por um conjunto de canais capilares. A teoria clássica de filtragem considera como ponto de partida o fluxo de líquido através do meio poroso (ou torta) não compressível, descrito por uma relação empírica conhecida como “Lei de Darcy” que pode ser expressa em termos da razão entre o volume de filtrado e o produto da Área filtrante pelo tempo, ^[5] conforme equação expressa abaixo:

$$\frac{\Delta V}{A\Delta t} = \frac{k}{\mu} \cdot \frac{\Delta P}{L} \quad (3.1)$$

ΔV = fluxo do filtrado

L = espessura do meio filtrante + torta

ΔP = diferencial de pressão através da torta e do meio filtrante

k = coeficiente de filtração (permeabilidade do leito)

A = área filtrante

Δt = tempo de fluxo de filtrado

μ = viscosidade do filtrado

A equação 3.1 demonstra que a velocidade de filtragem é diretamente proporcional à permeabilidade do leito (k) e ao diferencial de pressão ($\Delta P =$ vácuo) e inversamente proporcional à espessura da torta (L) no final da filtragem, entre outros parâmetros.

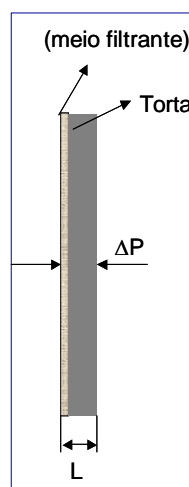


Figura 3.4 – Desenho representativo de um meio filtrante e uma torta. ^[6]

Koseny estabeleceu, para escoamento laminar e torta não compressível, que a permeabilidade do leito (meio filtrante e torta) pode ser expressa por uma equação relacionando a superfície específica das partículas minerais e a resistência específica, permeabilidade e porosidade da torta ^[6], da seguinte forma:

$$k = \frac{1}{C} \cdot \frac{\varepsilon^3}{s^2(1-\varepsilon)^2} \quad (3.2)$$

ε = índice de vazios no leito;

C = constante que é função da porosidade, forma das partículas, orientação das partículas no leito e distribuição granulométrica;

s = área superficial das partículas;

k = coeficiente de filtração (permeabilidade do leito)

Juntando as equações 3.1 e 3.2, teremos:

$$\frac{\Delta V}{A\Delta t} = \frac{1}{C\mu s^2} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \cdot \frac{\Delta P}{L} \quad (3.3)$$

A teoria clássica demonstra que a velocidade de filtração é diretamente proporcional à área de filtração e ao diferencial de pressão (vácuo) e inversamente proporcional ao quadrado da espessura da torta no final da filtração e à viscosidade do filtrado, entre outros parâmetros.

Na indústria mineral, a operação de filtração é largamente empregada para a obtenção de sólidos com menor teor de umidade e de líquidos clarificados, para seu retorno aos cursos naturais ou reaproveitamento.

Na Samarco, a operação de filtração é realizada por meio de filtros contínuos a vácuo (pressão sub-atmosférica) tipo disco vertical. Os filtros a vácuo possuem um eixo central giratório movido por um motor elétrico de velocidade variável. Ao redor deste eixo são montadas tubulações interligadas com uma câmara onde é produzido um vácuo (aproximadamente: - 600 mm Hg), por meio de bombas de vácuo.

Os segmentos formam uma série de discos (12 discos por filtro) que giram juntamente com o eixo central. Os setores montados nos tubos coletores de filtrado, ao redor do eixo central, são revestidos com tecido filtrante de poliamida.

Durante o ciclo de filtração (uma rotação) forma-se uma camada de partículas sólidas (torta) que ficam retidas no tecido filtrante pela força de vácuo aplicada quando os segmentos estão submersos na bacia. Ao emergir inicia-se a etapa de secagem, quando a água é extraída da polpa, ainda por efeito de vácuo, resultando em uma umidade residual do *pellet feed* produzido. [7]

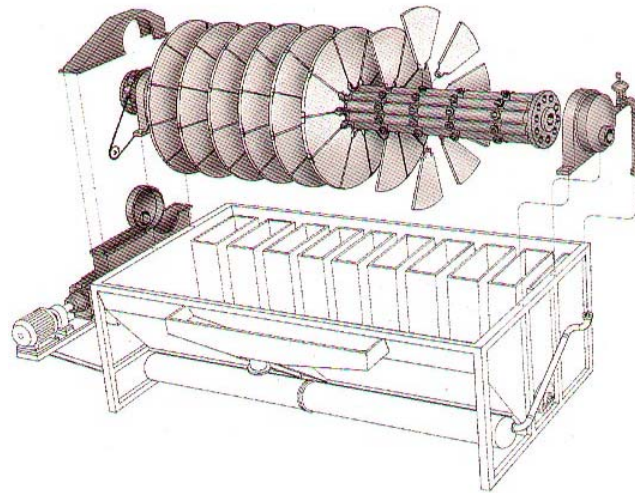


Figura 3.5 – Principais componentes de um filtro contínuo a vácuo tipo disco vertical [7]

A Filtração atual é composta pelos seguintes equipamentos:

| | |
|---|--------------------|
| • Número de filtros instalados | 26 |
| • Número de discos por filtro | 12 |
| • Número de setores por disco | 10 |
| • Número de setores por filtro | 120 |
| • Número de setores da filtração | 3.120 |
| • Área filtrante total por filtro | 110 m ² |

3.1.4.3 – MEIO FILTRANTE

A definição, amplamente aceita, de um meio filtrante é algum material que, sob as condições operacionais de um filtro, é permeável para um ou mais componentes de uma solução ou suspensão e é impermeável para outros. [8,9]

A escolha do meio filtrante depende do compromisso entre a turbidez e concentração de sólidos no filtrado, produtividade do filtro, teor de umidade residual da torta e o seu custo.

Em princípio, um bom meio filtrante deveria garantir todas as seguintes características desejáveis descritas abaixo, muitas delas inconciliáveis:

- capacidade de manter as partículas sólidas sobre os poros, a partir do início da formação da torta;
- mínima propensão ao cegamento (obstrução dos poros pelas partículas sólidas);
- resistência ao ataque químico;
- resistência mecânica suficiente para resistir ao efeito da pressão de filtração;
- resistência ao desgaste;
- possibilidade de permitir uma descarga fácil e completa da torta;
- maleabilidade para se adaptar ao filtro no qual será usado;
- custo compatível com a economia da operação;

Embora nas indústrias química e metalúrgica seja utilizado um grande número de materiais, tais como telas metálicas, plásticos porosos e membranas porosas, na indústria mineral a escolha restringe-se a tecidos.

Tecido é uma estrutura produzida pelo entrelaçamento de um conjunto de fios de urdume (conjunto de fios dispostos na direção transversal ou vertical) e outro conjunto de fios de trama (conjunto de fios dispostos na direção longitudinal), formando ângulo de 90°. [8,9]

A tessitura do tecido pode ser feita de muitas maneiras e as mais utilizadas na indústria mineral são: trama simples ou tela (*plain*), sarjas (*twill*) e cetim (*satim*). A figura 3.6 mostra uma representação das tramas de tecidos filtrantes mais utilizadas na filtração da indústria mineral.

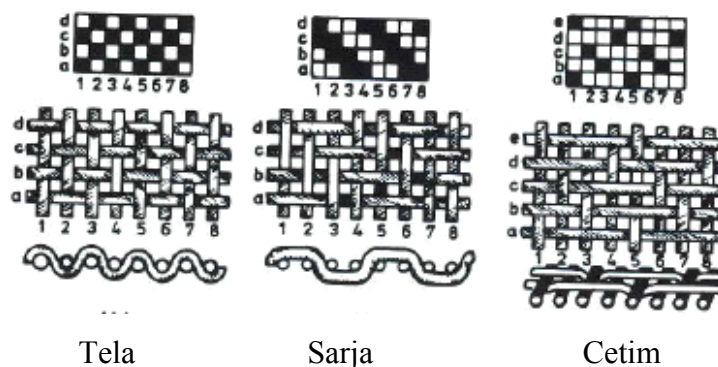


Figura 3.6 – Trama de tecidos filtrantes [8]

A tela, que é também denominada de trama simples ou quadrada, tem fios de trama que passam alternadamente por cima e por baixo dos fios de urdume.

A sarja de trama trançada exibe um desenho em diagonal, que resulta do fio de trama passar por cima e por baixo, alternadamente, de dois ou mais fios consecutivos de urdume,

resultando no aspecto diagonal. A sarja de trama em cadeia ou em zigue-zague é obtida mudando-se a intervalos regulares o sentido do deslocamento do trançado.

A trama do cetim é análoga à trama trançada, mas com quatro ou mais fios de trama cruzados consecutivamente passando por baixo do mesmo fio de urdume. Resulta uma superfície mais lisa, de aspecto brilhante, sem diagonais ou tramas visíveis.^[7]

Características do fio do tecido:

a) Monofilamentar: como uma linha de pescar.

b) Multifilamentar: vários fios formando um único filamento

b) *Staples*: Fibras naturais como lã, algodão, linho ou juta têm comprimento muito curto e são fiadas em conjunto, dando fios com uma grande quantidade de pontas (das fibras individuais) saindo do fio. Resulta um tecido felpudo. Naturalmente, isto afeta significativamente a permeabilidade do tecido e o resultado da filtragem.

Os fabricantes de tecidos caracterizam o fio por uma grandeza que expressa o peso do filamento original e que condiciona o peso do tecido e outras das suas características. Outra grandeza expressa o número de filamentos (também chamados de pernas) que são trançados juntos para dar o fio final.

O tecido é caracterizado também pela gramatura (peso do tecido por unidade de área), ou seja, quanto maior a gramatura (g/m^2) ou o peso, maior é a resistência física do tecido, mas em compensação, é menos flexível e maior é sua propensão ao cegamento (acúmulo de partículas sólidas entre os fios de trama e urdume do meio filtrante, ocasionado a obstrução da passagem do filtrado).

As fibras sintéticas costumam ser mais caras que as fibras naturais, mas isto freqüentemente é compensado por uma vida útil mais longa. Via de regra, elas entopem menos e descarregam a torta mais facilmente.

Os tecidos sintéticos mais usados na indústria mineral são formados por fibras de polipropileno, poliéster e, principalmente, de poliamida, também conhecida comercialmente como *Nylon*.

A Samarco utiliza um tecido filtrante sintético de poliamida e todo o estudo, objeto deste trabalho, foi baseado neste polímero.

3.2 – POLIAMIDA

Polímeros com unidades repetitivas de grupos amida (-NH-COOH) são chamados de poliamidas (PAs).

As duas principais poliamidas comerciais são a poli(hexametileno adipamida) - de nome comercial *Nylon 66* (ou *Nylon 6,6*) - e a policaprolactama, ou *Nylon 6*.^[10]

Os números acima indicam quantos átomos de carbono há em cada unidade repetitiva, conforme mostrado na Figura 3.7. Deve ser notado que no *Nylon 6,6* há dois tipos distintos de unidades repetitivas, cada uma com 6 átomos de carbono.

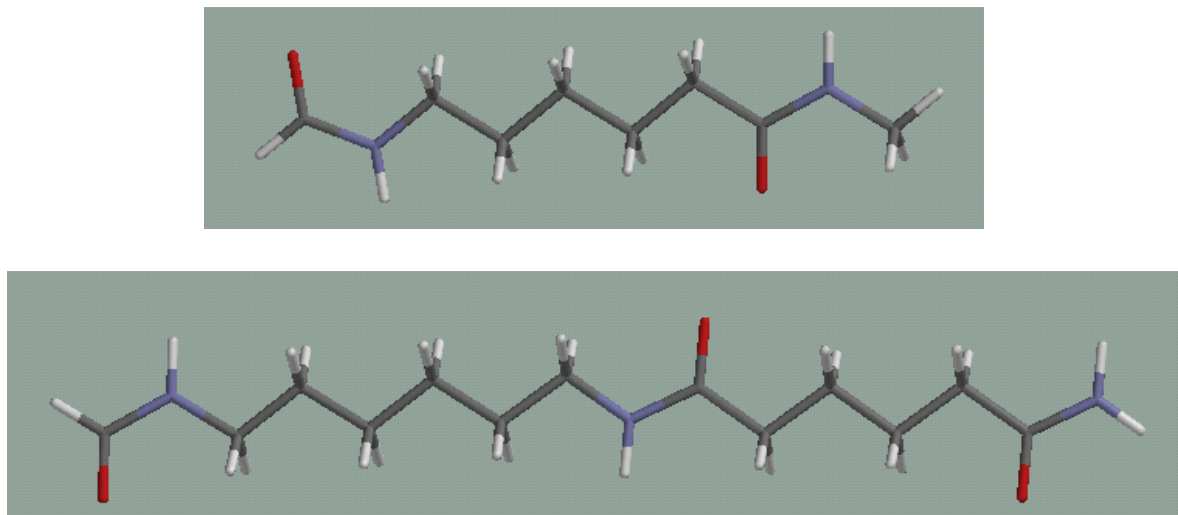


Figura 3.7 - Estruturas do *Nylon 6* (acima) e *Nylon 6,6* (abaixo).^[11] Em azul estão os átomos de nitrogênio, em vermelho os de oxigênio, em cinza os de carbono e em branco os de hidrogênio.

A poliamida 6 (PA6), que é objeto deste trabalho, é um polímero semicristalino que tem boa resistência química em relação aos meios orgânicos, boa resistência à abrasão, baixa viscosidade no estado fundido e é muito atrativo para aplicações de engenharia, além de ser bastante flexível, o que o torna bastante adequado para uso na forma de fibras.

No entanto, a sua sensibilidade à propagação de trinca, alta absorção de umidade, estabilidade dimensional pobre, temperaturas de deflexão térmica relativamente baixas e fragilidade em temperaturas sub-ambientes tornam seu uso restrito a algumas aplicações.

A Poliamida 6 possui funcionalidade inerente, através dos grupos terminais amina ($-NH_2$) ou carboxila ($-COOH$) e, potencialmente, dos grupos amida ($-NHCO-$).^[11]

Muitas de suas propriedades estão associadas à existência de ligações de hidrogênio de força moderada, as quais determinam as interações existentes entre as várias cadeias que estejam em um mesmo plano ou em planos diferentes. As ligações de hidrogênio determinam, portanto, as diversas formas cristalinas apresentadas pelas poliamidas, conforme mostrado no item 3.2.1.

3.2.1 – ESTRUTURA FÍSICA E QUÍMICA

Formas cristalinas mais relevantes ^[11,12]

a) Forma α : as ligações de hidrogênio estão em planos ou folhas perpendiculares às lamelas. Como as ligações estão deslocadas umas em relação às outras, as ligações de hidrogênio estão em planos inclinados em relação aos planos das lamelas, formando um zigue-zague. A difração de raios-X mostra dois picos correspondendo às distâncias interplanares de aproximadamente 4,4 Å e 3,8 Å. É uma forma cristalina estável.

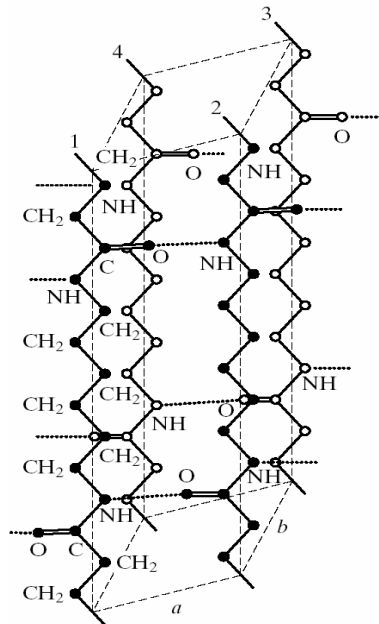


Figura 3.8 – Célula unitária da forma α da poli(hexametileno adipamida) ou Nylon 6,6. ^[12]

b) Forma β , é idêntica à α , exceto pelo fato de que o deslocamento da lamela acima é oposto ao da lamela de baixo, resultando em um plano de ligações de hidrogênio, aproximadamente perpendicular à direção da cadeia. Também é uma forma cristalina estável.

c) Forma γ ou pseudo-hexagonal: o espaçamento entre as cadeias é de aproximadamente 4,1 Å e as ligações de hidrogênio são estabelecidas entre cadeias de folhas diferentes, ao contrário do que ocorre na forma α .

3.2.2 – ASPECTOS QUÍMICOS E FÍSICOS REFERENTES À PERDA DE DESEMPENHO DA POLIAMIDA

As características mais relevantes das poliamidas podem ser irreversivelmente degradadas por fatores físicos ou químicos, geralmente acompanhadas de pequenas mudanças estruturais.

Fatores químicos, geralmente, referem-se à oxidação da poliamida, as quais podem produzir grupos hidroperoxo, hidroxilo, carbonílicos, assim como promover a formação de ligações

cruzadas. ^[11] A maior parte das degradações oxidativas ocorre na superfície do polímero, devido à maior disponibilidade de oxigênio, luz e, eventualmente, altas temperaturas. Com isso, essa superfície torna-se friável e é possível acompanhar as alterações morfológicas através de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Um outro processo químico importante na degradação de poliamidas é a hidrólise, que é uma reação de degradação iniciada pela água, que ocorre com certos tipos de ligações químicas e são catalisadas por ácidos e bases, levando, nas poliamidas, a uma cisão da cadeia polimérica.

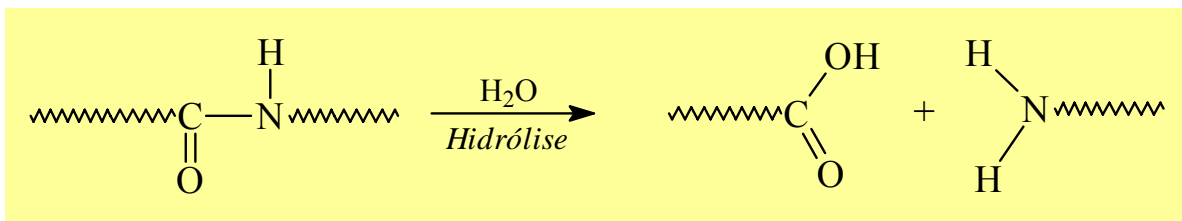


Figura 3.9 - Representação esquemática de uma reação de hidrólise da poliamida. ^[13]

A hidrólise de poliamidas é altamente influenciada pela temperatura e pela acidez do meio. Condições de baixo pH associadas a altas temperaturas favorecem a hidrólise. Em condições de pH mais elevado, a degradação é mais lenta e quase desprezível em temperaturas mais baixas. ^[13]

Um outro fator que deve ser considerado na deterioração química é aquele referente à ação de substâncias corrosivas específicas, como as presentes, por exemplo, em meios extremamente ácidos.

A cisão de cadeias da poliamida leva a uma redução em sua massa molecular, a qual pode ser medida pela sua viscosidade. Cisão de cadeia e mudanças na estrutura química também levam à perda de propriedades mecânicas. ^[11]

Outros fatores que devem ser considerados na discussão da degradação de polímeros, em formas de fibras, são os mecanoquímicos que culminam com a ruptura de ligações nas cadeias, resultantes da criação de tensões estruturais durante a síntese do polímero; os induzidos por radiações como, por exemplo, radiação gama ou feixe de elétrons, biodegradação que pode ser causada por enzimas de bactérias, fungos etc.; e os induzidos por metais que podem ser de resíduos de catalisadores ou aditivos. ^[10]

São ainda importantes os processos de degradação oxidativa de polímeros, que em muitos casos pode ser acompanhada pela emissão de luz, induzidos por *stress* mecânico, durante a deformação do material. As causas mais prováveis para o aparecimento dessa luminescência

são duas: reações de terminação envolvendo radicais peroxil (formados durante a oxidação do polímero) e recombinações de cargas separadas durante a deformação mecânica do material. Aqui, geralmente, o interesse dos trabalhos que reportam o fenômeno não é determinar o comprimento de onda da radiação emitida, mas sim, sua intensidade. [14]

No que diz respeito a poliamidas, como suas aplicações são múltiplas, já foi publicado um número apreciável de trabalhos sobre sua degradação, mas a maioria desses artigos diz respeito à degradação termo-oxidativa e photooxidativa, as quais não estão envolvidas nos processos referentes a esta dissertação.

Lakshminarayanan et al. estudaram a nucleação seletiva de várias formas de carbonato de cálcio na superfície de fibras de poliamida. O uso de fibras de poliamida 66 nesses experimentos estava incentivado pelo fato de que grupos funcionais, como carboxila e amida, são conhecidos por influenciar significativamente o processo de cristalização e/ou precipitação de carbonato de cálcio na superfície das fibras. [15]

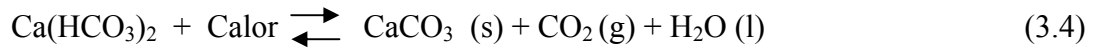
3.3 - CRISTALIZAÇÃO DE CARBONATO DE CÁLCIO

A cristalização pode ser caracterizada como uma etapa de um processo que envolve a produção, processamento e manuseio de fases sólidas. Outras vezes, a cristalização pode ser resultante de reações químicas envolvidas em etapas do processo, podendo levar a efeitos colaterais que podem influenciar no resultado ou na qualidade do produto de uma etapa unitária. [16]

Quando a cristalização resulta na formação de uma incrustação, normalmente decorre de uma cristalização natural em sistemas, envolvendo a presença de íons que formam sais de relativa insolubilidade, tais como carbonatos e sulfatos. Na condição de supersaturação formam-se núcleos que crescem até que uma firme incrustação seja formada na superfície. É, entretanto, um fenômeno indesejável, uma vez que pode atuar de diversas formas no processo, especialmente nos equipamentos auxiliares comprometendo seu rendimento e eficácia.

Um exemplo desse fenômeno foi observado na Samarco, após a adição de cal hidratada na polpa de minério de ferro para controle da reologia, como explicado no item 3.1.3.

No processo de separação sólido/líquido da Samarco, a água industrial utilizada nos conjuntos de vácuo, é uma água bicarbonatada com pH em torno de 8,0. Devido a essas características e ao aumento da temperatura da água durante o processo de selagem das bombas de vácuo, ocorre a formação de incrustações de carbonatos, conforme as reações químicas abaixo:



Durante os estágios iniciais de formação da incrustação os cristais tanto sedimentam quanto repousam na superfície sólida, sem que sejam removidos pelo fluido.

A formação da incrustação no sistema de vácuo da Samarco ocorreu devido ao alcance da supersaturação, por meio da adição de cal hidratada à polpa de minério de ferro e, portanto, todo o conhecimento das relações entre nucleação, crescimento de cristais, aglomeração e supersaturação são extremamente úteis para o entendimento do processo de degradação da poliamida, para apontar diretrizes na solução dos problemas advindos de sua degradação.

A formação de incrustação, que ocorre no interior das bombas de vácuo, traz como consequência uma redução na eficiência de vácuo, aumento no consumo de energia elétrica, redução de disponibilidade operacional e o aumento do teor de umidade do pellet feed. A figura 3.10 mostra a foto de uma formação de incrustação que ocorreu no sistema de vácuo.



Figura 3.10 - Formação de incrustações de carbonato no sistema de vácuo da Samarco

Para evitar a formação de carbonatos no interior das bombas de vácuo, é injetado dióxido de carbono (CO_2) à água de selagem dessas bombas, até que o pH da água atinja um valor na faixa de 6,8 a 7,0 tornando-o, assim, em um ambiente ligeiramente ácido e com isso deslocando a ocorrência das reações 3.4 e 3.5 para uma faixa de pH abaixo de 8,2 a 8,4 onde os carbonatos não se formam prevenindo a sua incrustação, conforme mostra a figura 3.11.

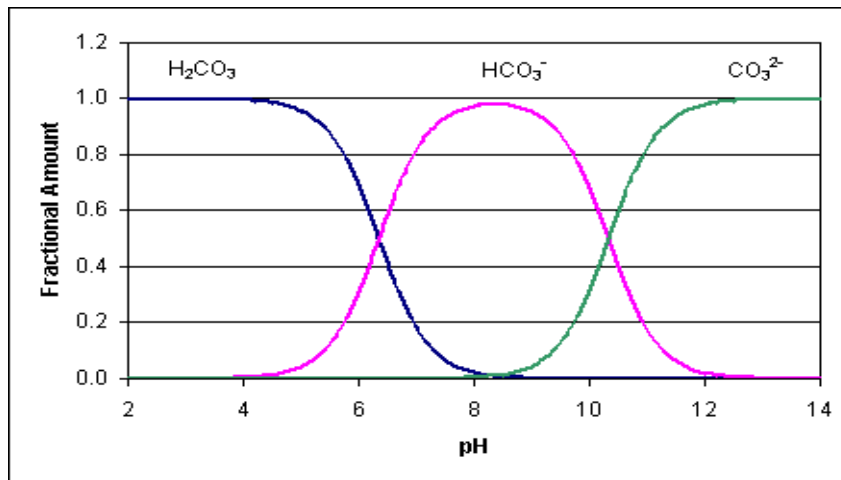


Figura 3.11 - Curva de estabilidade dos carbonatos ^[17]

Outro fenômeno observado foi a formação de incrustação nas tubulações de transporte de polpa minério de ferro. A polpa de minério de ferro é bombeada no sistema de transporte do mineroduto com o pH na faixa de 11,2 a 11,6 devido a uma supersaturação de cal hidratada. Nesta faixa de pH, a cal hidratada é um bom agente coagulante, criando condições favoráveis à agregação de partículas de minérios pela neutralização de cargas superficiais e, assim, reduzindo a repulsão interpartículas. A diluição da polpa de minério de ferro pela água de processo (pH=8), no processo de separação sólido/líquido, altera a faixa de pH para aproximadamente 10. Nesta situação, os íons de cálcio estão na região de decréscimo da curva de bicarbonato solúvel e aumento de carbonatos, conforme mostrado na figura 3.11, provocando a formações de incrustações nas tubulações de polpa, como mostra a figura 3.12.



Figura 3.12 - Formação de incrustações nas tubulações de polpa da Samarco

3.3.1 - REGIÕES ESTÁVEIS, META-ESTÁVEIS E DE INSTABILIDADE

Para entender a formação de incrustações em um processo industrial é necessário conhecer o fenômeno de cristalização e precipitação de carbonatos.

Para formação da incrustação é necessário que ocorra uma supersaturação na dosagem de um soluto. No processo de bombeamento da polpa de minério de ferro ocorreu a supersaturação, quando se adicionou cal hidratada, objetivando um pH na faixa de 11,2 a 11,6.

Diz-se, neste caso, que a polpa de minério de ferro está supersaturada e encontra-se na faixa de meta-estabilidade.

A faixa de meta-estabilidade pode ser determinada pela concentração de soluto, a partir da qual há a nucleação espontânea e o posterior crescimento dos cristais. A região onde há a nucleação espontânea é denominada região instável. Este comportamento está esquematicamente representado na Figura 3.13 que apresenta a curva de meta-estabilidade (Diagrama de *Miers*) para um composto hipotético. ^[18]

A largura da zona meta-estável é muito dependente das condições dentro do sistema, como presença de sementes do soluto ou de impurezas sólidas, que podem catalisar a nucleação em sua superfície, taxa de resfriamento utilizada em sua medição, grau de agitação do sistema, entre outras variáveis. ^[18]

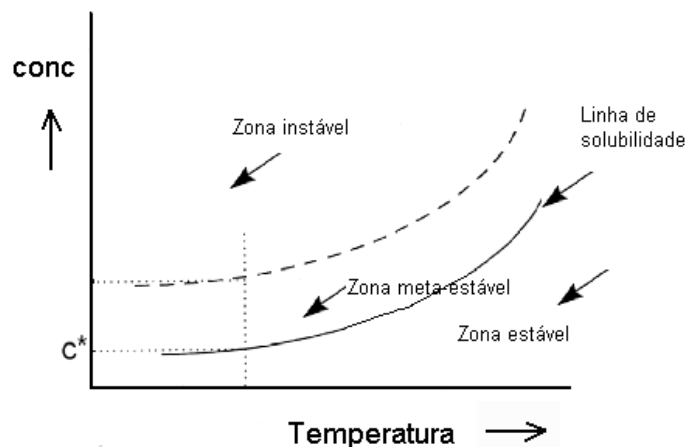


Figura 3.13 – Diagrama de *Miers* para um composto hipotético ^[18]

3. 3.2 - MECANISMOS E CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO

A deposição de uma fase sólida cristalina a partir de soluções líquidas só é possível se um grau de supersaturação for alcançado pelo sistema. A supersaturação é o principal fator que controla a cristalização ou a precipitação. O processo de cristalização compreende três etapas básicas:

- (i) alcance da supersaturação;
- (ii) nucleação;
- (iii) crescimento dos cristais.

3.3.2.1 - ALCANCE DA SUPERSATURAÇÃO

Para que ocorra incrustação é necessário que ocorra uma supersaturação na dosagem de um soluto, ou seja, quando uma solução for preparada e a concentração do soluto for maior que a concentração de saturação, sem que haja o aparecimento de produto sólido. Diz-se, neste caso, que a solução está supersaturada. Na maioria das vezes, a solubilidade de um soluto em um solvente aumenta com o aumento da temperatura.

A solubilidade é também influenciada pela pressão, mas o efeito pode ser negligenciado em sistemas de cristalização a partir de soluções líquidas.^[19]

3.3.2.2 - NUCLEAÇÃO

Nucleação Homogênea

Somente a condição de sistema supersaturado não é suficiente para iniciar a cristalização. Antes do crescimento dos cristais deve existir na solução um número mínimo de corpos sólidos, conhecidos como centros de cristalização, sementes, embriões ou núcleos. A nucleação pode ocorrer espontaneamente ou pode ser induzida artificialmente, o que é conhecido como nucleação homogênea e heterogênea, respectivamente.

A nucleação é dita homogênea quando ocorre na ausência de superfície sólida. A formação do núcleo cristalino é um processo difícil, cujos constituintes além de coagular e resistir a tendência de redissolver, devem orientar-se numa rede fixa.^[19]

Nucleação Heterogênea: Primária e Secundária

A nucleação é dita primária quando ocorre na presença de partículas estranhas e secundária quando ocorre na presença dos próprios cristais. O tamanho do núcleo, seja da mesma espécie da substância a cristalizar ou de natureza diferente, é muito importante na eficiência do processo global.

Há evidências de que a maior parte dos núcleos ativos em soluções líquidas está na faixa de 0,1 a 1 micrômetro.^[19] Vale ressaltar que o minério de ferro da Samarco possui cerca de 3 a 5 % de material nesta faixa granulométrica.

Tanto a presença de corpos estranhos adequados, quanto superfícies rugosas, podem induzir à nucleação em graus de supersaturação mais baixos do que àqueles requeridos para a nucleação espontânea, uma vez que a variação de energia global, associada à formação do núcleo crítico ocorre sob condições heterogêneas.^[19]

A taxa de nucleação de uma solução pode ser consideravelmente afetada pela presença de meros traços de impurezas presentes no sistema. Contudo, uma impureza que atua como inibidor em um caso, pode não ser efetiva em outro, podendo até, mesmo ser um acelerador. Não existe regra geral e cada situação deve ser investigada.

3.3.2.3 - CRESCIMENTO DOS CRISTAIS

Uma vez alcançada a estabilidade do núcleo, os cristais podem iniciar o crescimento até alcançarem um tamanho visível. As teorias pesquisadas podem ser classificadas em:

Teoria da energia superficial

Essa teoria se baseia na hipótese de que a forma assumida pelo cristal em crescimento é aquela que tem mínima energia superficial. Essa teoria não explica os efeitos bem conhecidos da supersaturação e do movimento da solução sobre as taxas de crescimento do cristal. ^[16]

Teoria da adsorção em camadas

Este mecanismo de crescimento de cristais está baseado na existência de camadas adsorvidas do soluto ou moléculas sobre as faces do cristal. Quando unidades do soluto, que está cristalizando, vão até a face do cristal, estas não são imediatamente integradas à rede, porém perdem 1 grau de liberdade, estando livres para migrar sobre a face cristalina (difusão superficial). ^[16]

Segundo essa teoria, átomos, íons ou moléculas ligam-se à rede em posições onde as forças atrativas são muito grandes, ou seja, nos centros ativos. Sob condições ideais, o processo continua até que toda a face seja completada, antes que se forme na camada posterior, um novo centro de cristalização deve surgir sobre a superfície plana.

Teoria de difusão

A teoria de difusão considera que a deposição de um sólido é, essencialmente, um processo de difusão. Assumiu-se, inicialmente, que a cristalização seria o reverso da dissolução e que ambas as taxas seriam governadas pela diferença de concentração entre a superfície sólida e o seio da solução, porém uma substância geralmente dissolve mais rápido do que cristaliza, sob as mesmas condições de temperatura e concentração. ^[16]

3.4 – PRECIPITAÇÃO E FORMAÇÃO DE COMPOSTOS

Não há uma distinção muito clara sobre os termos cristalização e precipitação. Na precipitação, assim como abordado detalhadamente para a cristalização, diversas etapas individuais e processos cinéticos estão envolvidos. A primeira etapa consiste no alcance da

supersaturação. A nucleação, etapa seguinte, pode ser primária homogênea, primária heterogênea ou secundária. Na nucleação primária, a formação de uma nova fase sólida não é influenciada pela presença da fase sólida sendo formada e pode ser identificada como homogênea ou heterogênea, na ausência ou presença de uma fase sólida de outro material, respectivamente. A nucleação secundária ocorre quando a formação da fase sólida é devida à presença de cristais do próprio material a ser precipitado. [20]

Em consequência da elevada supersaturação, a precipitação é caracterizada pela formação de fase sólida de materiais pouco solúveis, predominância da nucleação primária, produção de elevado número de cristais de pequeno tamanho e pela ocorrência de processos secundários, tais como envelhecimento, aglomeração e coagulação, devido à nucleação secundária.

Após a nucleação, os núcleos produzidos irão crescer, sendo que o tamanho, a forma, a pureza e a perfeição dos cristais a serem formados estão relacionados com a etapa, denominada de crescimento dos cristais, ilustrados na Figura 3.14.

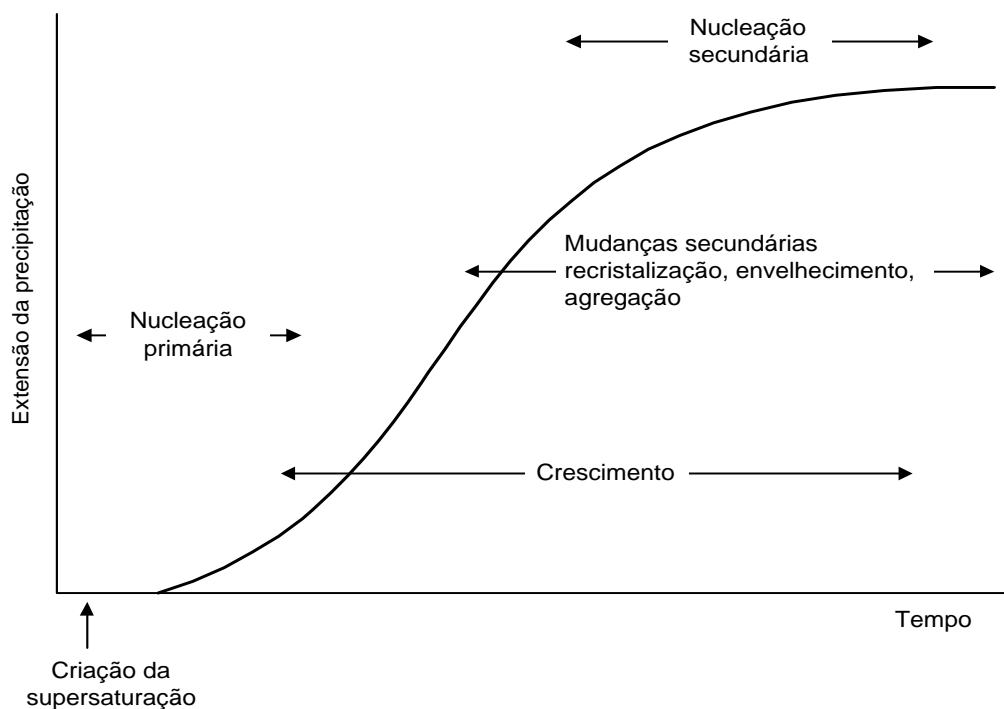
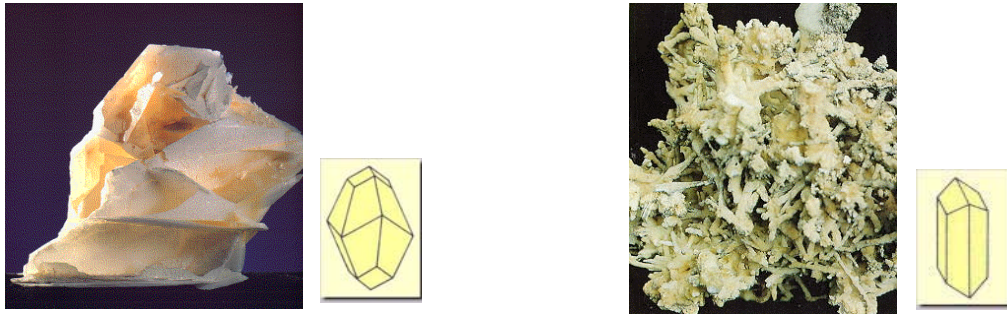


Figura 3.14 - Processos cinéticos envolvidos na precipitação [20]

3.5 - FORMAÇÃO DE COMPOSTOS DE CÁLCIO

A formação de compostos insolúveis em meios contendo diversos íons, tais como carbonatos, sulfatos, fosfatos, íons de cálcio, magnésio, ferro e muitos outros, é governada pelos fundamentos e conceitos apresentados sobre cristalização e precipitação.

Cálcio e magnésio são substâncias importantes em se tratando do processamento aquoso de metais e minerais. O íon cálcio, por exemplo, forma sais insolúveis, tais como: CaCO_3 e CaSO_4 . O carbonato de cálcio puro pode cristalizar em duas formas cristalinas, como mostra a figura 3.15.



(a) Calcita

(b) Aragonita

Figura 3.15 – Carbonato de cálcio ^[21]

O sólido trigonal é denominado de calcita e apresenta um produto de solubilidade (K_{ps}) de $10^{-8,34}$. O sólido ortorrômbico é denominado de aragonita e apresenta um produto de solubilidade (K_{ps}) de $10^{-8,22}$.

De modo geral, a solubilidade dos sais aumenta com o aumento da temperatura, mas para alguns poucos, tais como o sulfato de cálcio, carbonato de cálcio, fosfato de ferro e fosfato de cálcio, observa-se uma redução da solubilidade com o aumento da temperatura. Outro importante fator que influencia a solubilidade de um sal é o efeito do íon comum. Quando à uma solução é adicionado outro sal que possui o mesmo íon comum, a solubilidade a ser observada nessa solução será reduzida, em relação àquela observada em água pura, na mesma temperatura. ^[21]

3.5.1 - FORMAÇÃO DE INCRUSTAÇÕES DE CARBONATO – MECANISMOS DE CONTROLE E PREVENÇÃO

A formação de incrustações nos equipamentos, tubulações de processo e no tecido filtrante é extremamente indesejável, uma vez que reduz a área útil dos equipamentos e tubos, reduz os coeficientes de troca térmica e, em situações extremas, pode causar a necessidade de paradas de emergência para limpeza.

As incrustações são constituídas de sais de relativa insolubilidade que se formam no sistema aquoso. A incrustação se forma devido ao alcance de elevados níveis de supersaturação,

principalmente, próximo às paredes dos equipamentos ou na superfície do tecido filtrante. Sendo esses sistemas heterogêneos por natureza, a nucleação heterogênea é facilitada e o sólido se forma, sedimenta e adere às paredes, ou mesmo, já cresce na superfície sólida. A própria superfície do equipamento ou do tecido pode facilitar a deposição, quando apresentar uma grande afinidade pelo sólido a ser formado e ter características superficiais favoráveis, tais como alta rugosidade.

A natureza da incrustação a ser formada depende primariamente da natureza química da fase aquosa. É fundamental conhecer quais cátions e ânions estão presentes na solução, bem como a presença de outras substâncias, tais como reagentes orgânicos usados comumente em processamento mineral. Nesse contexto, conhecendo-se a natureza da água e sabendo-se que a cal hidratada é freqüentemente usada para controle da reologia da polpa, é evidente que a formação de compostos de cálcio é muito comum, pois os seus sais são, geralmente, bastante insolúveis. O carbonato de cálcio e o carbonato de magnésio constituem grande parte das incrustações observadas no processo da Samarco.

A primeira forma de evitar incrustações é, quando possível, a substituição de reagentes de processo. Essa ação impediria o alcance da supersaturação e, conseqüentemente, impossibilitaria a formação do processo de cristalização ou precipitação.

Outra alternativa é buscar reduzir concentrações dos íons ou modificar variáveis de processo tais como, temperatura e pH, como citado no item 3.3.

Quando a formação da incrustação é inevitável, seu bloqueio passa pelo controle químico, por meio da adição de reagentes orgânicos, de variadas classes químicas. ^[21]

Muitas vezes a adição de pequenas doses desses reagentes (ppm) é suficiente para reduzir a formação de incrustações. Segundo a literatura, pirofosfatos e tripolifosfatos são efetivos retardantes de incrustações para o carbonato de cálcio, mas não são efetivos para o sulfato de cálcio. Entretanto, o uso desses compostos é limitado devido à sua instabilidade térmica. ^[22,23]

Polímeros sintéticos e naturais têm sido testados para retardar ou evitar a formação da incrustação. O problema observado, nesta situação, é a necessidade de dosar esses reagentes em sistemas abertos, pois além de aumentar o custo desta alternativa, precisa ser realizada uma avaliação de possíveis efeitos ambientais, por meio de ensaios de ecotoxicidade crônica e aguda.

O mecanismo de atuação destes reagentes baseia-se no impedimento da nucleação e do crescimento dos cristais. Isso se dá através da adsorção preferencial do reagente sobre o

núcleo que está se formando ou sobre a superfície dos cristais. O detalhamento desses mecanismos é complexo e tem sido muito estudado. [22,23]

Além de marcantes efeitos sobre a formação de incrustações, estes reagentes também afetam as características do depósito, tais como hábito e morfologia dos cristais, bem como suas propriedades de aglomeração e dispersão.

A seleção do melhor agente anti-incrustante é normalmente efetuada por meio de experimentos ou de conhecimentos empíricos, uma vez que os mecanismos são complexos e dependentes, inclusive da química da solução aquosa.

3.6 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL – RAMAN E FT-RAMAN

Espectroscopia Raman é uma técnica de espectroscopia vibracional baseada no espalhamento inelástico de luz. A diferença de energia entre a radiação laser usada para produzir o espectro e a radiação que é espalhada pela amostra, corresponde à energia necessária para estimular a vibração dos átomos, como mostra a figura 3.16.

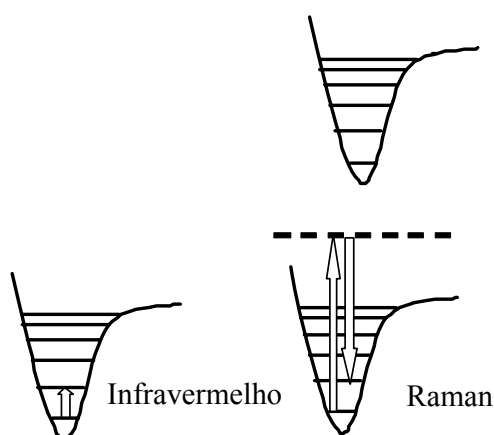


Figura 3.16 - Esquema comparando as espectroscopias vibracionais de absorção no infravermelho e de espalhamento Raman [10]

Dessa forma, a espectroscopia Raman fornece informações sobre níveis de energia vibracionais e sobre a estrutura molecular. [10]

A espectroscopia Raman fornece informações similares à espectroscopia de absorção no infravermelho, apesar de estarem baseadas em fenômenos físicos diferentes, fazendo com que bandas que sejam observadas no espectro FT-IR não o sejam necessariamente no espectro Raman e vice-versa.

Como os processos físicos envolvidos em cada uma dessas duas técnicas são diferentes, com regras de seleção diferentes, as informações fornecidas por elas não são as mesmas, mas complementares. [24]

Para espécies químicas de baixa simetria, todas as bandas registradas no espectro FT-IR também são observadas no espectro Raman, mas as intensidades não são as mesmas, novamente, devido ao fato dos fenômenos físicos associados a cada técnica serem distintos. Disso decorre o fato das duas técnicas serem complementares e apresentarem tantas diferenças no que diz respeito à obtenção dos espectros. [24]

3.6.1 – FUNDAMENTO FÍSICO DA ESPECTROSCOPIA RAMAN

Um fóton, ao interagir com a matéria, pode ser absorvido ou espalhado por ela. Nos dois casos o fóton incidente é destruído, mas quando ocorre espalhamento um novo fóton é criado, o qual pode ter a mesma energia do incidente (espalhamento elástico) ou ligeiramente diferente (espalhamento inelástico). O espalhamento elástico também é chamado de espalhamento Rayleigh enquanto que o inelástico é chamado de espalhamento Raman. Especificamente no caso do espalhamento Raman, a diferença de energia entre o fóton incidente e o emitido é igual à energia necessária para provocar uma transição vibracional, assim, sempre que esse tipo de espalhamento ocorre há uma alteração na energia vibracional da molécula ou íon poliatômico em estudo.

Um espectro Raman consiste, portanto, em um gráfico no qual registra-se o número de fótons com uma determinada energia que são espalhados pela amostra. O número de fótons é representado no eixo das ordenadas através de uma contagem, ao passo que o eixo das abscissas é dado já em termos da diferença de energia (em número de ondas, cm^{-1}) entre o fóton incidente e o espalhado. Essa diferença é chamada de "deslocamento Raman" apesar desse ser um termo em desuso para denominar o eixo, que é identificado apenas por "Número de ondas / cm^{-1} ". O fóton espalhado pode ter energia maior ou menor que o incidente; caso a molécula ou íon poliatômico estejam no estado vibracional de menor energia, o processo de espalhamento pode deixá-la em um estado vibracional excitado; caso já esteja no estado vibracional excitado (o que deve ocorrer com uma fração significativamente menor de moléculas ou íons, devido à lei de distribuição de Boltzmann) ao interagir com o fóton, pode retornar ao estado vibracional mais baixo fazendo com que a radiação espalhada tenha uma energia maior. Dessa forma, o espectro Raman mostra duas regiões distintas, denominadas região Stokes e anti-Stokes, que correspondem a fótons espalhados com energia menor e maior, respectivamente, que os fótons incidentes.

Na figura 3.17 é mostrada uma representação gráfica do espalhamento Raman Stokes e anti-Stokes. Os modos ocorrem simultaneamente, dependendo do estado vibracional inicial das

moléculas na amostra. À temperatura ambiente, a maior parte das moléculas (ou íons poliatômicos) encontra-se no estado fundamental, com isso as linhas Stokes possuem uma intensidade maior. A diferença na intensidade entre as linhas Stokes e anti-Stokes pode ser usada como uma medida da temperatura do material, pois quanto maior a temperatura, maior será a quantidade de moléculas fora do estado vibracional fundamental. No caso de um sólido, maior será a quantidade de fônons fora do seu estado fundamental. [25]

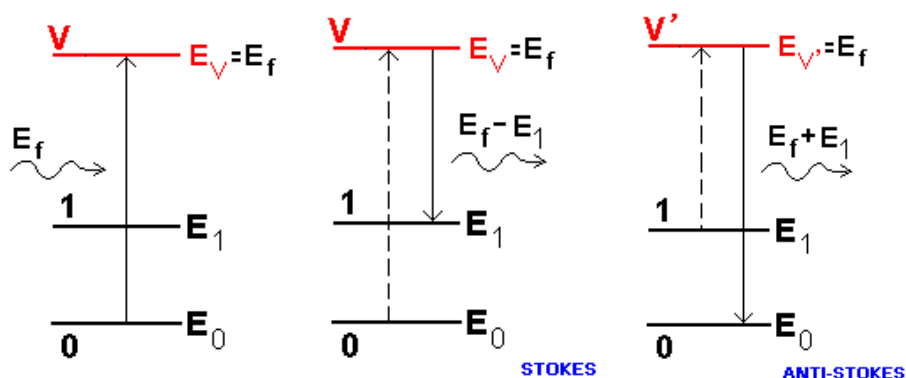


Figura 3.17 - Representação gráfica do espalhamento Raman *Stokes* e anti-*Stokes* [25]

A radiação laser usada para produzir o espectro Raman pode ter qualquer comprimento de onda, mas, geralmente, empregam-se linhas no visível, tipicamente geradas por *lasers* de He-Ne, íons argônio, kriptônio, etc. Quando a amostra apresenta fluorescência ou qualquer tipo de luminescência, a opção é utilizar uma linha no infravermelho próximo, uma vez que a energia dessa radiação, geralmente, é insuficiente para produzir luminescência na amostra analisada. [10] Esse foi um dos problemas encontrados durante a análise das amostras do tecido filtrante de poliamida coletadas na área industrial, daí a necessidade de utilizar a técnica de FT-Raman.

3.6.2 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL – FT-IR

Apesar de ser uma técnica que fornece muitas informações sobre as amostras estudadas, o FT-IR, geralmente, implica em algum grau de manipulação da amostra. No caso de tecidos de poliamidas deste estudo, a preparação de filmes mais finos para serem estudados por transmissão, causaria alterações irreversíveis nas ligações de hidrogênio que são de importância central nas propriedades mecânicas dos polímeros.

Por esse motivo, optou-se por utilizar um acessório de reflectância total atenuada (ATR), o qual não necessariamente requer a destruição ou manipulação da amostra. [10] Neste caso, o tecido foi colocado diretamente sobre o cristal e analisado tal como estava. A técnica está

baseada no fato de que, quando uma radiação é refletida na interface entre dois meios de índice de refração bem diferentes, uma fração dela tem uma pequena penetração no meio de índice de refração menor (tipicamente algo em torno de 1 μm). Se em contato com esse meio de índice de refração menor houver uma amostra que absorva no infravermelho, causará a atenuação, ou seja, absorção de alguns componentes dessa radiação evanescente, dando origem ao espectro de ATR. ^[10]

3.7 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear é reconhecidamente uma das técnicas mais importantes para a investigação de materiais em nível molecular, permitindo obter informações estruturais e dinâmicas, tanto no estado líquido como no estado sólido. Uma das grandes vantagens em relação a outros métodos analíticos qualitativos e quantitativos é a sua característica não invasiva e não destrutiva. ^[26,27]

3.7.1 – FUNDAMENTO FÍSICO DA RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

A técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) fundamenta-se na absorção de ondas eletromagnéticas pelo spin nuclear quando sujeito à presença de um campo magnético. ^[27] Na ausência do campo magnético os spins de uma determinada substância não possuem uma orientação preferencial. Entretanto, na presença de um campo magnético externo, chamado B_0 , os mesmos tendem a orientar-se a favor ou contra este campo.

O estado de energia em cada uma destas orientações é diferente: α , de menor energia em que o spin se orienta paralelamente ao campo; e β , de maior energia no qual o spin está orientado antiparalelamente ao campo. ^[27]

A Figura 3.18 mostra a separação dos spins, com $I = 1/2$, em dois níveis de energia na presença de um campo magnético.

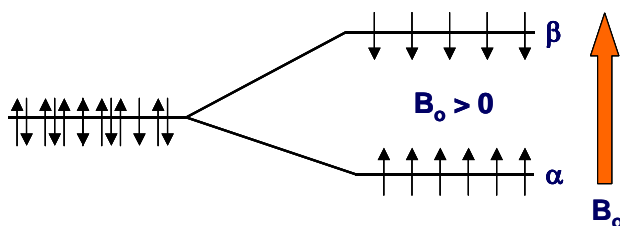


Figura 3.18 - Separação dos níveis de energia em um campo magnético para spin $I = 1/2$. ^[27]

A diferença de energia entre os dois estados, ΔE , é característica de cada núcleo atômico e corresponde à energia da rádio frequência necessária para excitar os spins, ou seja, fazer com que ocorra o salto de um nível de menor energia para um de maior.

Para provocar esta excitação, aplica-se um “pacote” de rádio frequência (RF) com alta energia, chamado pulso de rádio frequência, que causará a mudança na orientação dos spins. Quando o pulso de rádio frequência é cessado, o spin volta ao estado de equilíbrio e, assim fazendo, libera energia em forma de rádio frequência, originando o espectro de RMN. [27] Essas radiofrequências são distintas para diferentes espécies de núcleos, dependendo do seu ambiente químico, portanto núcleos diferentes absorvem energias diferentes. Quanto maior for a intensidade do campo aplicado B_0 , maior será a diferença de energia entre os estados α e β . Além disso, ΔE também depende da constante giromagnética, γ , é característica de cada núcleo e do momento magnético nuclear. O momento magnético de cada núcleo, em uma molécula, depende do ambiente químico, ou seja, da blindagem do núcleo, σ . Conseqüentemente, a energia necessária para causar as transições entre os estado do spin, varia de núcleo para núcleo (Equação 3.6). [27,28]

$$\Delta E = \frac{\gamma}{2\pi}(1 - \sigma)B_0 \quad (3.6)$$

Como:
$$\Delta E = h\nu \quad (3.7)$$

A frequência medida em RMN será:
$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi h}(1 - \sigma)B_0 \quad (3.8)$$

Cessada a excitação, o sistema demora um certo tempo para retornar ao seu estado de equilíbrio. Este tempo é descrito pela taxa de relaxação.

Parte da energia absorvida é liberada para as vizinhanças por meio do movimento molecular. A este tempo de relaxação dá-se o nome spin-rede, longitudinal ou T_1 . Esta relaxação está relacionada com o tempo necessário para o sistema voltar ao equilíbrio, após a excitação dos spins por um pulso de rádio frequência. [27]

Assim, como dois ímãs magnéticos interagem quando estão próximos, os spins também interagem entre si. Estas interações causam flutuações no campo magnético B_0 e originam uma segunda forma do sistema liberar energia. Esta forma de relaxação é chamada spin-spin, transversal ou T_2 e está relacionado ao tempo necessário para que a magnetização transversal desapareça. [27,28]

Estes dois tempos de relaxação são utilizados, principalmente, para estudos de dinâmica molecular em solução. Entretanto, no estado sólido, o valor de T_1 é extremamente longo (dezenas de segundos), especialmente em polímeros cristalinos. Para investigação da dinâmica molecular em sólidos, a metodologia mais eficiente é medir T_1 , utilizando a polarização cruzada, chamado $T_{1\rho}$. Este parâmetro corresponde ao tempo de relaxação dos spins no referencial girante. $T_{1\rho}$ cobre uma faixa de movimento molecular limitado, característica do estado sólido.

Por isso é que $T_{1\rho}$ é usado somente para estudos de dinâmica em sistemas com movimentos mais lentos e T_1 e T_2 para sistemas cujas moléculas têm maior liberdade - em que a mobilidade é muito maior - como, por exemplo, nos líquidos.

Para um átomo em particular (^{13}C), $T_{1\rho}$ é da ordem de milisegundos, variando de composto para composto, de acordo com as características da amostra a ser analisada.^[27]

Resumidamente, a medida de $T_{1\rho}$ é 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 tempo de contato, ocorre transferência de polarização do núcleo de hidrogênio-1 (^1H) para o núcleo de carbono-13 (^{13}C).^[28] O valor de $T_{1\rho}$ é então determinado a partir da atenuação das intensidades dos picos no espectro ^{13}C , 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 $T_{1\rho}$.^[29]

O valor de $T_{1\rho}$ é medido simultaneamente com o espectro de RMN durante a relação da freqüência do spin, após o pulso de rádio freqüência.

3.8 – DIFRAÇÃO DE RAIOS - X

A difração de raios-X é uma ferramenta importante no estudo da estrutura interna dos materiais. Como os cristais são arranjos simétricos de átomos, contendo direções e planos de alta densidade atômica, eles são capazes de agir como redes tridimensionais de difração. Se raios de luz são eficientemente difratados por uma rede, então o espaçamento da rede deve ser igual a múltiplo inteiro do comprimento de onda da luz.

Quando raios-X de uma dada freqüência atingem um átomo, eles interagem com seus elétrons, fazendo-os vibrar com a mesma freqüência do feixe de raios-X. Como os elétrons se tornam cargas elétricas em vibração, eles re-irradiam os raios-X, sem mudar a freqüência.

Esses raios refletidos saem dos átomos em muitas direções, ou, em outras palavras, os elétrons “espalham” o feixe de raios-X em todas as direções, como mostra a figura 3.19.

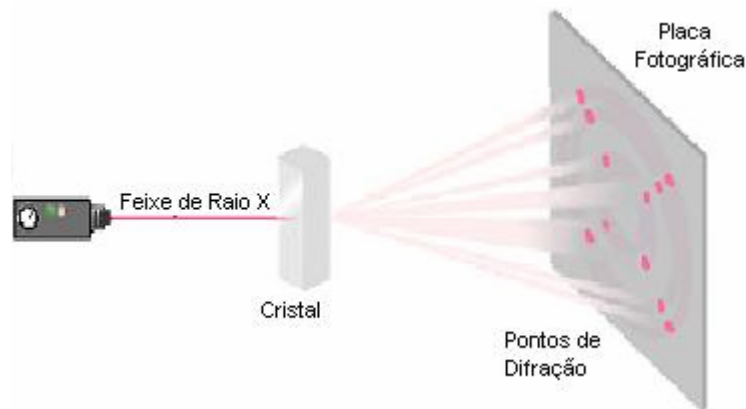


Figura 3.19 – Representação esquemática de um feixe de raios-X. [30]

Quando átomos espaçados regularmente são atingidos por um feixe de raios-X, os raios refletidos sofrem interferência. Em certas direções ocorre a interferência construtiva, enquanto em outras ocorre interferência destrutiva. Os ângulos de difração nos permitem descrever a estrutura dos cristais com alto grau de precisão e segurança.

A poliamida-6 pode existir em duas formas principais: α (monoclínica) e γ (pseudo-hexagonal), dependendo do tipo de empacotamento das cadeias, sendo que na forma alfa as ligações de hidrogênio são formadas entre cadeias antiparalelas formando um zigue-zague localizado no mesmo plano, sendo que cada plano compõe uma folha, as quais vão se empilhando na estrutura do cristal do polímero (Ver Figura 3.7).

Na forma γ , as ligações de hidrogênio são formadas entre diferentes folhas, estabelecendo-se entre cadeias paralelas e, com isso, sua densidade é menor que a forma α . Talvez a diferença mais significativa seja devido aos grupos envolvidos nas ligações de hidrogênio estarem mais distantes na forma γ que na α . A distância dos átomos de hidrogênio (H...H) entre grupos metilênicos, em cadeias adjacentes, é 2,140 Å para a forma α e 2,466 Å para a forma γ , talvez por isso as interações da forma α sejam mais fracas do que na forma γ .

Estudos realizados sobre a ductibilidade de Nylon-6 mostraram que a forma γ é mais dúctil que a α , indicando claramente o tipo de influência exercida pelas ligações de hidrogênio. [11]

O difratograma de uma amostra com distribuição isotrópica de cristais α deve apresentar dois picos de intensidades, aproximadamente iguais, em $2\theta = 20,3^\circ$ ($d = 4,37 \text{ \AA}$) e $23,4^\circ$ ($d = 3,80 \text{ \AA}$), referentes às reflexões nos planos (200) e (002). Já cristais γ , apresentam apenas uma única reflexão para $2\theta = 21,5^\circ$. [11]

3.8.1 – DIFRATÔMETRO DE RAIOS - X

É um dispositivo que mede a intensidade das reflexões de raios-X produzidas por um cristal, utilizando um aparelho eletrônico, tal como um contador *Geiger* ou câmara de ionização, em vez de uma chapa fotográfica.

O sistema é montado de forma que o cristal e o medidor de intensidade girem. O contador, entretanto, sempre se move com uma velocidade angular 2 vezes maior que a da amostra, o que o mantém sob ângulo, adequado durante a rotação do cristal, de forma a captar a reflexão de Bragg tão logo ela ocorra. [12,30]

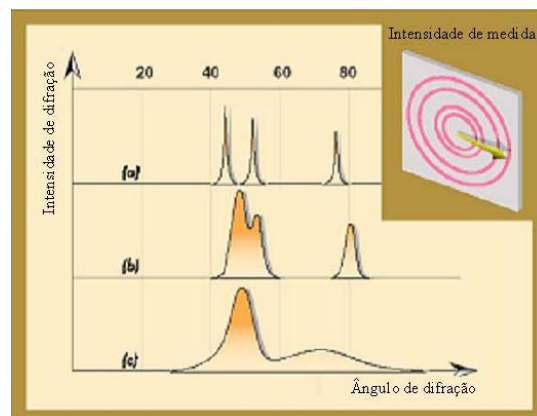


Figura 3.20 – Representação esquemática de difração de raios-X. [30]

4 - PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os métodos e equipamentos, que foram utilizados para condução dos experimentos realizados para investigar o fenômeno de degradação do tecido de poliamida.

4.1 - PROCEDIMENTO PARA PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A metodologia usada para obtenção das amostras industriais, e em escala de laboratório, foram conduzidas nas seguintes etapas:

Etapa 01 - Seleção e caracterização dos tecidos industriais de acordo com o tempo de utilização;

Etapa 02 – Exposição do tecido filtrante novo a diferentes condições em escala de laboratório;

Etapa 03 – Caracterização do material incrustado no tecido filtrante;

Etapa 04 – Caracterização microestrutural do tecido filtrante por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e sonda EDS;

Etapa 05 - Análise das propriedades dos tecidos por Espectroscopia Vibracional (Raman e IR) e difração de raios-X;

Etapa 06 - Análise das propriedades dos tecidos por Ressonância Magnética Nuclear;

Etapa 07 – Análise da resistência física do tecido por meio de ensaios de tração, alongamento na ruptura e gramatura.

4.1.1 - SELEÇÃO DOS TECIDOS INDUSTRIAIS DE ACORDO COM TEMPO DE UTILIZAÇÃO

A primeira etapa realizada para entender o fenômeno de degradação da poliamida foi selecionar amostras de tecido filtrante usado industrialmente, nas condições atuais de processo, com diferentes horas de uso (100, 200, 300, 400, 500 e 600 horas) para comparar a resistência física destes tecidos com um tecido filtrante de poliamida novo.

O estudo foi conduzido por meio da realização de ensaios de resistência a tração no Laboratório Técnico da empresa CASFIL, seguindo a norma NBR 11912 – Materiais têxteis – Determinação da resistência à tração e alongamento de tecidos planos (tira) – baseada na Norma ISO 5081:1977, Ensaio de Gramatura segundo a norma técnica NBR 10591 da ABNT - Materiais Têxteis - Determinação da gramatura de tecidos e caracterização através de ensaios de Raman, FT-IR, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura com microsonda acoplada (EDS), ressonância magnética nuclear e microscopia óptica, em

amostras industriais e preparadas em escala de laboratório, expostas a situações críticas de ocorrência deste fenômeno.

4.1.2 – EXPOSIÇÃO DE TECIDO FILTRANTE DE POLIAMIDA A DIFERENTES CONDIÇÕES - ESCALA DE LABORATÓRIO

Amostras de tecido filtrante de poliamida foram expostas a diferentes condições, por cerca de 100 horas, utilizando as seguintes premissas para um melhor entendimento do fenômeno de degradação da poliamida:

- (i) Eliminar o efeito mecânico de sopro e vácuo sobre as fibras de poliamida;
- (ii) Minimizar possíveis “ruídos” industriais sobre a vida útil do tecido filtrante;
- (iii) Controlar todas as variáveis do experimento;
- (iv) Avaliar, isoladamente, a influência de alguns reagentes utilizados na polpa de minério de ferro da Samarco, na degradação do tecido de poliamida.

Os tecidos filtrantes ficaram expostos por um período de aproximadamente 100 horas em uma cuba, ilustrada na figura 4.1, sobre agitação fixa e posterior análise de espectroscopia vibracional, difração de raios-X, RMN e ensaios de tração.

Baseados nas premissas acima foram definidos os seguintes ensaios:

- (a) Tecido filtrante exposto à água do *Batch*, no início do bombeamento da polpa em Germano – Minas Gerais;
- (b) Tecido filtrante exposto à água do *Batch*, no final do bombeamento da polpa em Ponta Ubu – Espírito Santo;
- (c) Tecido filtrante exposto à água destilada, contendo amido gelatinizado (reagente utilizado no processo de flotação em Germano – Minas Gerais);
- (d) Tecido filtrante exposto à água destilada, contendo amina (reagente utilizado no processo de flotação em Germano – Minas Gerais);
- (e) Tecido filtrante exposto à água de processo, contendo Hidróxido de Sódio (NaOH) e pH sendo controlado em 11,5 (reagente utilizado antes do processo de flotação em Germano – Minas Gerais);
- (f) Tecido filtrante exposto à água de processo, contendo Cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e pH sendo controlado em 11,5 (reagente utilizado antes do início do bombeamento de minério de ferro para controle da reologia da polpa em Germano – Minas Gerais);

- (g) Tecido filtrante exposto à polpa de minério de ferro contendo cal hidratada (Ca(OH)_2) e pH sendo controlado em 11,5 (Polpa coletada no final do bombeamento do Mineroduto – Ponta Ubu – Espírito Santo);
- (h) Tecido filtrante exposto à polpa de minério de ferro sem dosagem de reagentes (Minério de ferro processado na Fundação Gorceix – UFOP e utilizado água destilada para repolpamento do minério de ferro);

Os tecidos filtrantes ficaram expostos, nas condições relatadas acima, por um período de aproximadamente 100 horas em uma cuba, ilustrada na figura 4.1, sobre agitação fixa de 500 rpm, visando manter o material particulado em suspensão.



Figura 4.1 – Cuba e sistema de agitação utilizados na exposição do tecido filtrante

Foi realizada uma caracterização de todas as águas utilizadas na exposição do tecido filtrante e as amostras de tecido foram enviadas para empresa CASFIL para realização de ensaios de tração; Instituto de Química da USP para realização de ensaios de Espectroscopia Raman e FT-IR, difração de raios-X; Central Analítica do Departamento de Química da UFPE para ensaios de RMN; Departamento de Metalurgia da UFMG para ensaios no MEV, as análises químicas das microrregiões foram obtidas pela microsonda EDS e ao laboratório Químico da Samarco para realização de análise química através de espectrometria de emissão atômica de plasma, conforme padrão ISO 11535.

4.1.3 – CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA UTILIZADA NA EXPOSIÇÃO DO TECIDO FILTRANTE NOVO

Nas análises químicas, com exceção das análises para determinação do FeO e do Ferro Total, os quais foram determinados por meio da análise química via úmida e das análises do carbono

que foi determinado via LECO, os demais elementos foram realizados através de espectrometria de emissão atômica de plasma conforme padrão ISO 11535.

4.1.4 – CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL INCRUSTADO NO TECIDO FILTRANTE INDUSTRIAL

Para caracterização do material incrustado nas tramas do tecido filtrante de poliamida, coletado na área industrial, foi realizada a retirada manual por meio de movimentação intensa do tecido e as análises foram realizadas por peneiramento a úmido, em peneiras circulares, de 8” (203 mm) de diâmetro por 2” (50 mm) de altura, com telas fabricadas em aço inox. As distribuições granulométricas das amostras de pellet feed foram realizadas utilizando-se um equipamento de medição do tamanho de partículas denominado de *mastersize*.

A determinação da área superficial específica foi realizada utilizando-se o permeabilímetro Blaine e o peso específico dos materiais foi determinado por meio do procedimento interno, com a utilização do picnômetro a gás hélio.

4.1.5 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E SONDA EDS

As observações no microscópio eletrônico de varredura (SEM) foram conduzidas no Departamento de Metalurgia da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura - Marca JEOL - Modelo JSM 35 C, cujas 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, tempo de análise 30 s e correção do espectro pelo método PROZA.

4.1.6 – ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NOS TECIDOS DE POLIAMIDA – 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, modelo 127), conforme figuras 4.2 e 4.3.

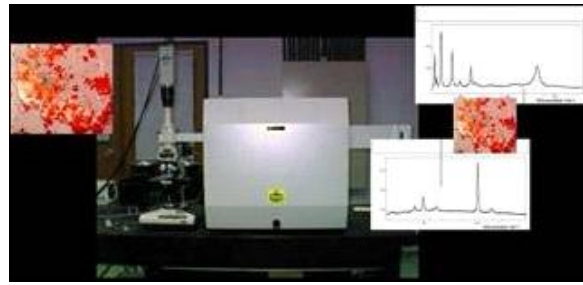


Figura 4.2 - Microscópio Raman Renishaw System 3000

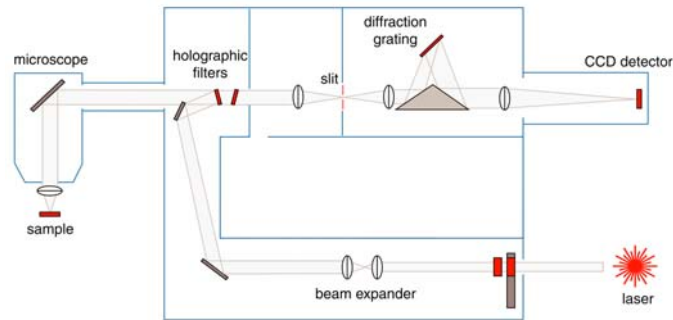


Figura 4.3 - Desenho esquemático de funcionamento do Microscópio Raman Renishaw System 3000 (reproduzido com autorização da Renishaw plc) ^[10]

Foi utilizado também o Espectrômetro Raman Bruker RFS-100, dotado de detector de Germânio e acoplado a microscópio Nikon Eclipse E400, conforme figura 4.4. A excitação dos espectros nesse equipamento foi feita em 1064 nm (laser de Nd³⁺/YAG, Coherent).



Figura 4.4 - Espectrômetro Raman Bruker RFS-100, dotado de detector de Germânio e acoplado a microscópio Nikon Eclipse E400.

4.1.6.1 – ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DOS TECIDOS DE POLIAMIDA POR FT-IR.

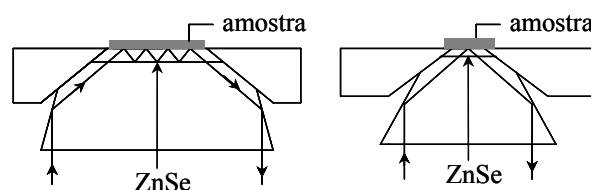


Figura 4.5 - Foto Esquema de acessórios de reflexões múltiplas e simples. ^[10]



Figura 4.6 - Foto de acessório de FT-IR com uma única reflexão (Silver Gate, Specac).

As figuras 4.5 e 4.6 mostram, respectivamente, o esquema de acessórios de reflexões múltiplas e simples, bem como, a foto do acessório de uma única reflexão utilizados nos ensaios de FT-IR dos tecidos filtrantes.

4.1.7 – ANÁLISE DE RMN DOS TECIDOS DE POLIAMIDA

As análises de RMN dos tecidos filtrantes de poliamida foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

Todos os espectros foram obtidos com um espectrômetro VARIAN Unity Plus 300, conforme mostrado na figura 4.7, utilizando uma sonda VT-CP/MAS, operando a 299,9 MHz para o núcleo Hidrogênio -1 (^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 4 kHz, à temperatura ambiente.



Figura 4.7 - Espectrômetro de RMN - VARIAN Unity Plus 300 e sonda VT-CP/MAS

De cada amostra, obtiveram-se 08 (oito) espectros variando o tempo de contato (tempo de contato = 200, 400, 2000, 4000 e 8000 ms) e o valor de $T1\rho$ foi determinado a partir da atenuação das intensidades dos picos no espectro ^{13}C em função do aumento do tempo de contato.

O valor do tempo de contato é o valor que gera o espectro com maior intensidade para o pico em questão. Utilizou-se o sinal da metila do hexametil benzeno (deslocamento químico = 17,3 ppm) como referência externa de deslocamento químico.

4.1.8 – ENSAIO DE TRAÇÃO

Amostras de tecido filtrante de poliamida foram enviadas à empresa CASFIL para realização de ensaios de tração e alongamento na ruptura.

Os ensaios de tração foram baseados na Norma da ABNT - NBR 11912 – Materiais Têxteis - Determinação da resistência à tração e alongamento de tecidos planos - baseada na Norma ISO 5081:1977.



Figura 4.8 – Ensaio de tração e alongamento na ruptura no tecido filtrante

4.1.9 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os ensaios com Difração de raios-X no tecidos filtrantes de poliamida foram realizados no Departamento de Química da USP, utilizando um difratômetro de raios-X *Rigaku*.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos na condução dos experimentos realizados para investigar o fenômeno de degradação do tecido de poliamida.

5.1 – CARACTERIZAÇÃO DO TECIDO FILTRANTE DE POLIAMIDA

TABELA 5.1 - ESPECIFICAÇÃO DO TECIDO FILTRANTE DE POLIAMIDA

| Item | Propriedade |
|--|---------------------------------|
| Fibra | Poliamida |
| Tipo de Fio: Trama / Urdume | Multifilamento / Multifilamento |
| Contextura | Sarja |
| Acabamento | Calandrado / Termofixado |
| Gramatura | 150 – 170 g / m ² |
| Permeabilidade ao Ar (diferencial de pressão de ½” de água) | 140 – 160 CFM / ft ² |
| Peso específico | 1,14 g / cm ³ |
| Absorção de umidade | 4 – 6 % |

A tabela 5.1 mostra as características do tecido filtrante poliamida. Este tecido de poliamida é utilizado na etapa de filtragem de minério de ferro e teve a vida útil média reduzida de 800 horas para 350 horas, após o início da dosagem de cal hidratada na polpa de minério de ferro, antes do início de bombeamento no mineroduto. Com essa alteração de processo, o consumo específico de tecidos utilizados nos filtros industriais passou de aproximadamente 1561 unidades/filtro/ano para cerca de 3396 unidades/filtro/ano.

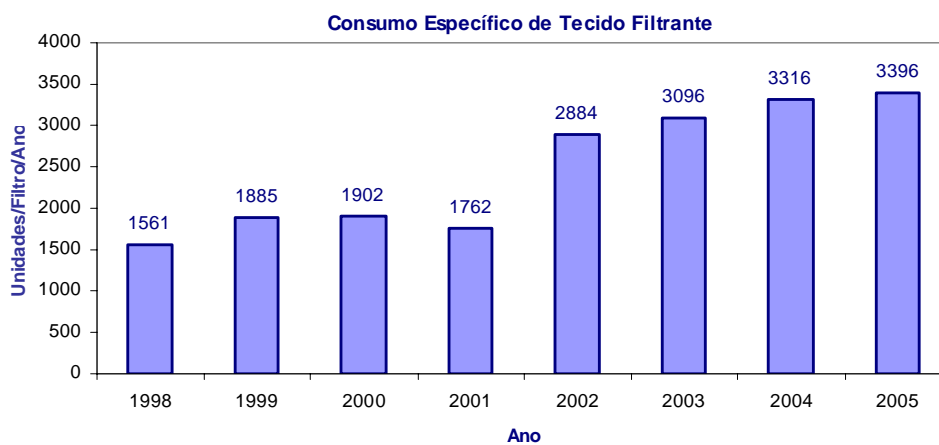


Figura 5.1 – Consumo específico de tecido filtrante de poliamida

5.2 – ANÁLISE COMPARATIVA DO TECIDO FILTRANTE DE POLIAMIDA NOVO COM AMOSTRAS DE TECIDOS DA ÁREA INDUSTRIAL

As figuras de 5.2 a 5.6 apresentam uma análise comparativa da resistência física do tecido filtrante de poliamida novo com amostras de tecido filtrante de poliamida, coletadas na área industrial, com diferentes horas de utilização (100, 200, 300, 400, 500 e 600 horas).



Figura 5.2 – Amostras dos tecidos filtrantes de poliamida com diferentes horas de utilização

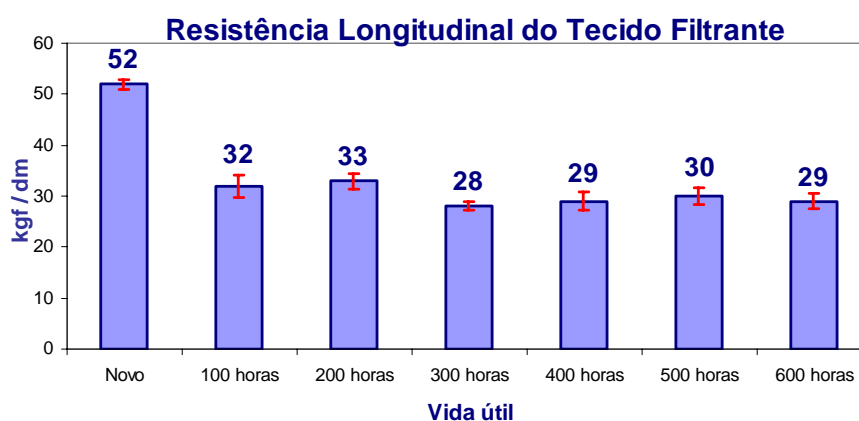


Figura 5.3 – Análise comparativa da resistência longitudinal dos tecidos filtrantes de poliamida

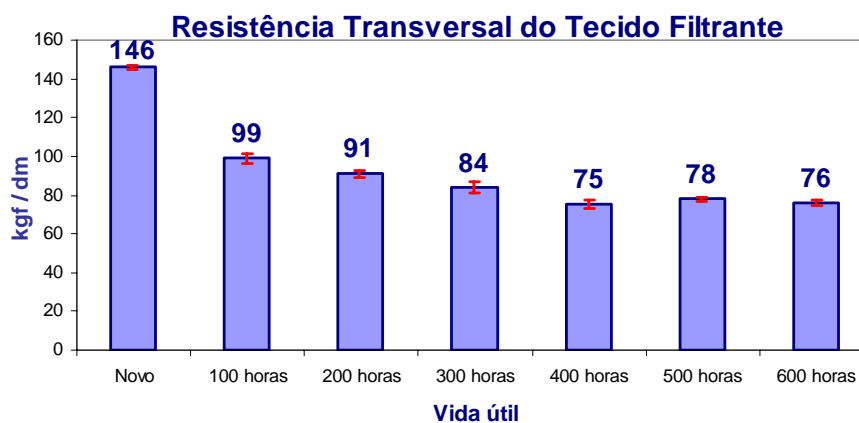


Figura 5.4 – Análise comparativa da resistência transversal dos tecidos filtrantes de poliamida

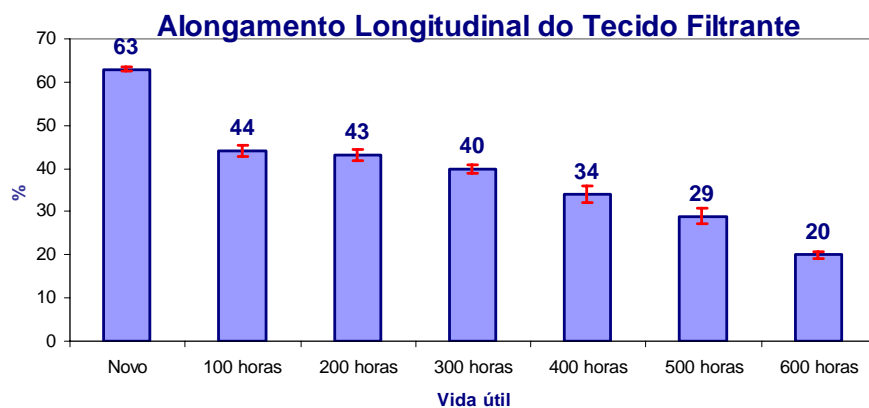


Figura 5.5 – Análise comparativa do alongamento longitudinal dos tecidos filtrantes de poliamida

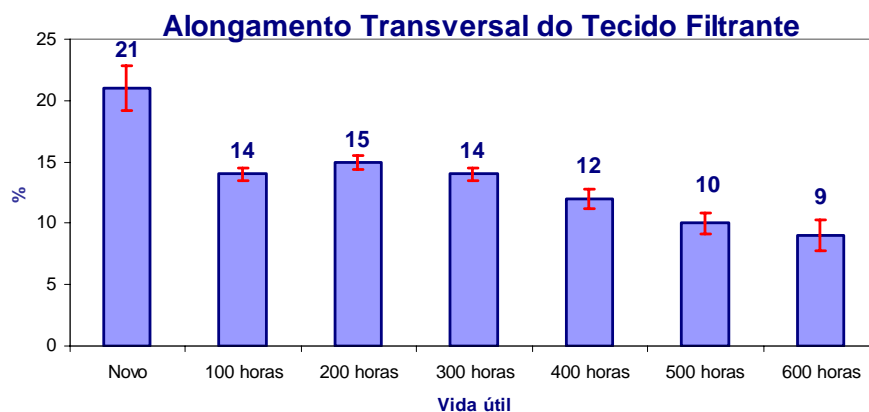
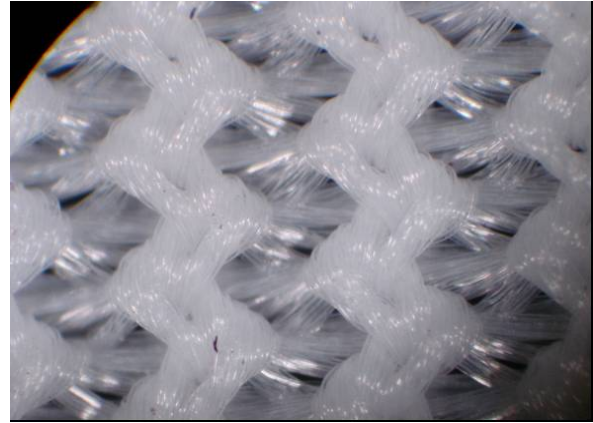
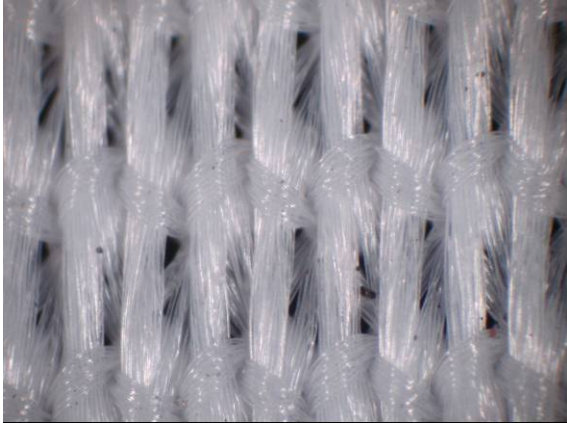


Figura 5.6 – Análise comparativa do alongamento transversal dos tecidos filtrantes de poliamida

Os resultados da análise comparativa demonstram que o tecido filtrante de poliamida vai reduzindo sua resistência física com o tempo de utilização. Um fator relevante nestes resultados é a resistência entre o tecido de poliamida novo e o tecido filtrante de poliamida com 100 horas de utilização, observa-se uma redução significativa nas primeiras 100 horas de utilização na área industrial, porém existe uma estabilização ou pequena redução para os demais tecidos, seja no sentido transversal ou longitudinal, com o aumento das horas de utilização. Este fenômeno também é observado em relação ao alongamento.

Esta característica está relacionada à contextura do tecido que permite uma maior elasticidade no sentido longitudinal, favorecendo a liberação da torta de filtragem durante a etapa de sopro. A figura 5.7 mostra a face externa e interna de um tecido filtrante, sendo a face externa onde fica retido o minério de ferro na etapa de filtração.



(a) Tecido filtrante novo - face externa (x20) (b) Tecido filtrante novo – face interna (x20)
Figura 5.7 – Contextura do tecidos filtrante de poliamida – Face externa e interna

Outra variável importante na avaliação de um tecido filtrante é a gramatura - peso em gramas de um determinado material em relação a uma área específica.

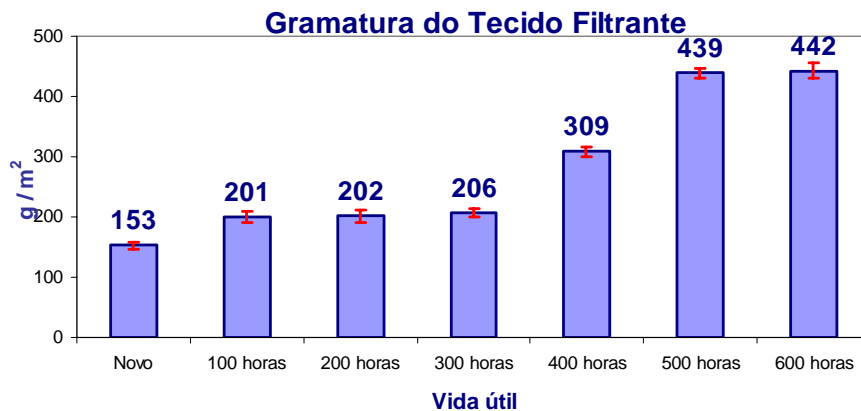


Figura 5.8 – Análise comparativa da gramatura dos tecidos filtrantes de poliamida

A figura 5.8 demonstra que a gramatura do tecido filtrante de poliamida vai aumentando com o tempo de utilização. Este resultado é um indicativo de que está ocorrendo o fenômeno de cegamento do tecido filtrante, ou seja, está ocorrendo a obstrução das tramas do tecido e afetando diretamente a permeabilidade, conforme mostrado na figura 5.9.

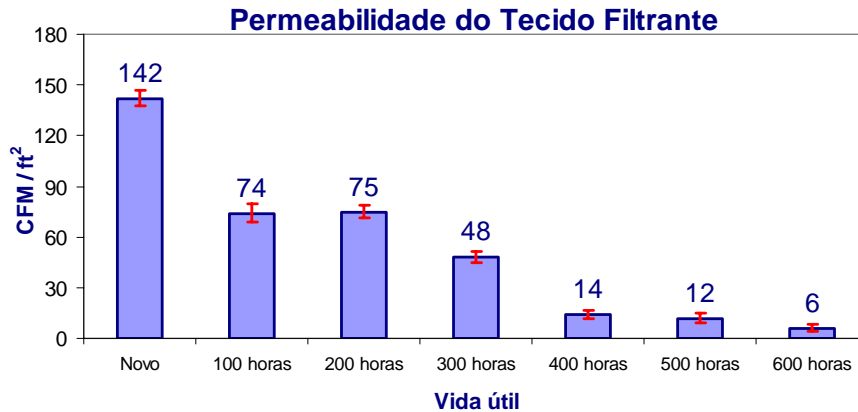
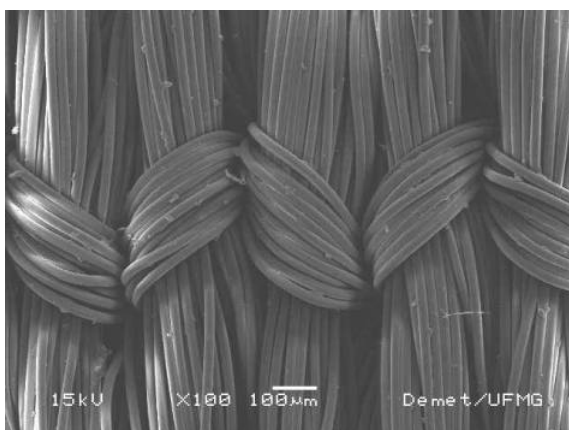


Figura 5.9 – Análise comparativa da permeabilidade dos tecidos filtrantes de poliamida

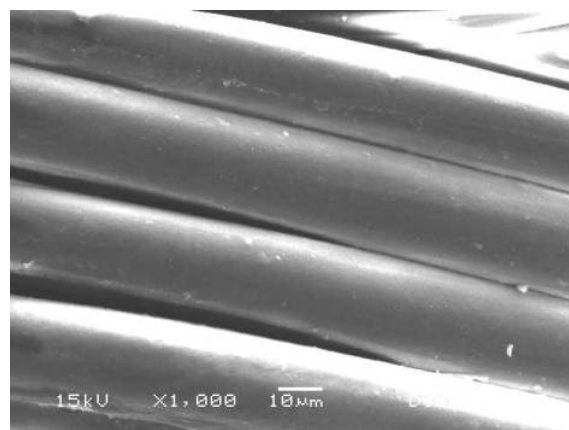
Permeabilidade é uma medida padrão de abertura definida como: "o número de pés cúbicos de ar que passarão através de um pé quadrado do tecido em um minuto, a um diferencial de pressão de meia polegada de água". A figura 5.9 demonstra que o fenômeno de cegamento reduz 50 % da permeabilidade nas primeiras 100 horas, afetando significativamente a operação de filtragem, conforme a teoria de escoamento laminar através de um meio poroso homogêneo que é baseado num experimento clássico, originalmente desenvolvido por *Darcy*, em 1856 e que foi expresso na equação 3.1.

5.3 – ANÁLISE DOS TECIDOS FILTRANTES INDUSTRIAIS POR MEV

Após a análise da resistência física dos tecidos filtrantes surgiu a necessidade de uma análise no microscópio eletrônico de varredura. As micrografias poderiam mostrar com maior detalhe o efeito de cegamento do tecido filtrante e verificar o grau de degradação da poliamida. As Figuras 5.10 a 5.16 mostram imagens da superfície dos tecidos filtrantes de poliamida novo e coletados na área industrial com diferentes horas de utilização.

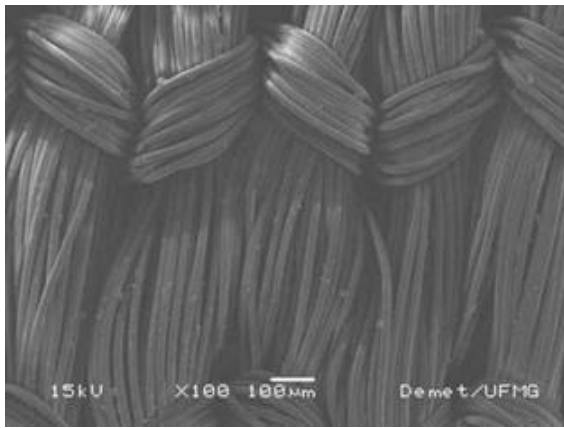


(a) Tecido filtrante novo (x100)

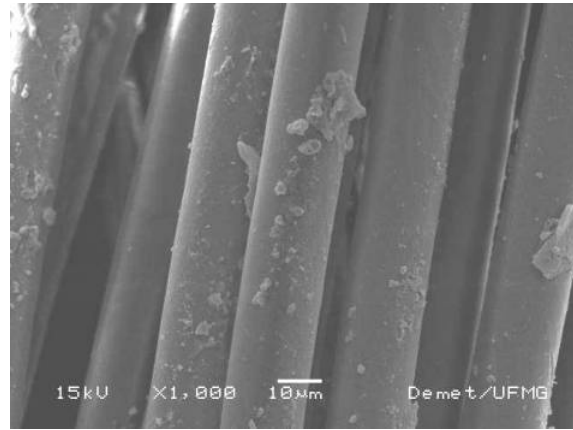


(b) Tecido filtrante novo (x1000)

Figura 5.10 – Imagens da superfície do tecido filtrante novo.

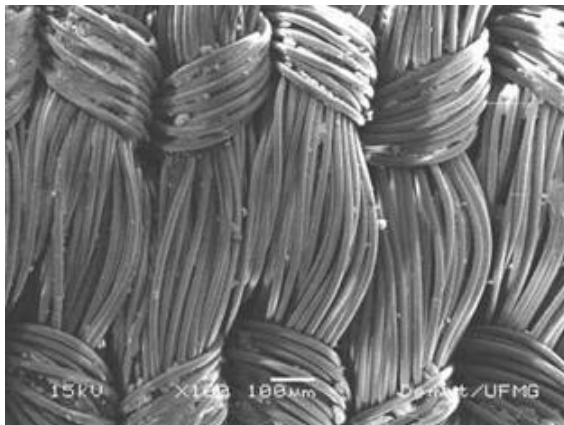


(a) Tecido filtrante 100 horas (x100)

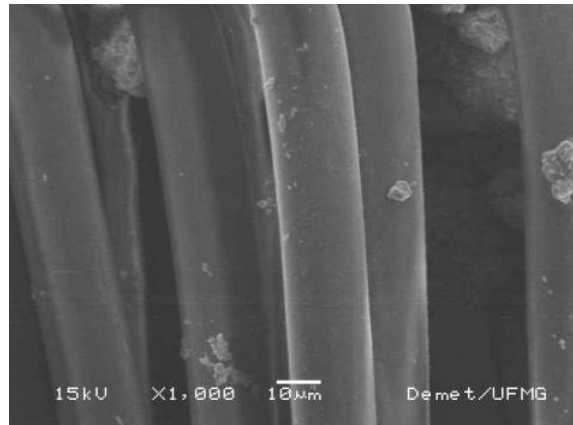


(b) Tecido filtrante 100 horas (x1000)

Figura 5.11 – Imagens da superfície do tecido filtrante com 100 horas de utilização

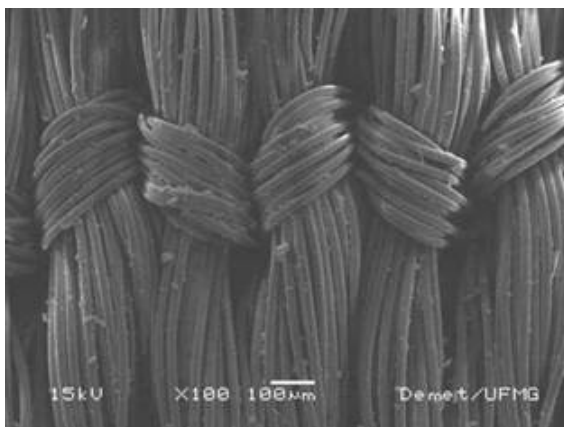


(a) Tecido filtrante 200 horas (x100)

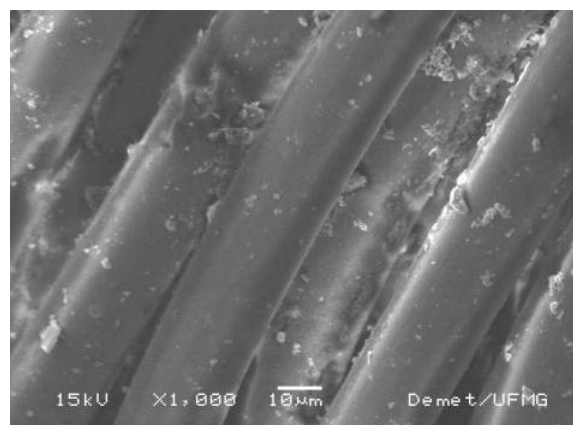


(b) Tecido filtrante 200 horas (x1000)

Figura 5.12 – Imagens da superfície do tecido filtrante com 200 horas de utilização

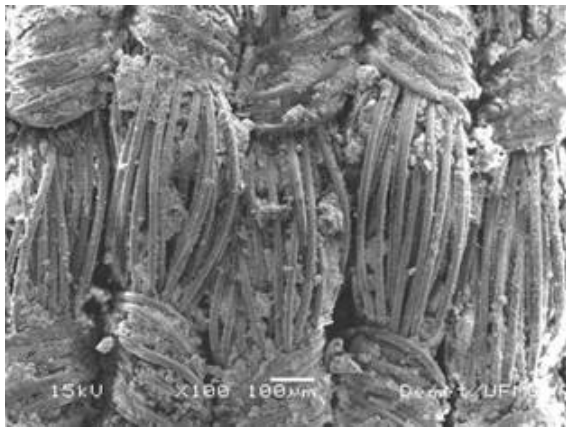


(a) Tecido filtrante 300 horas (x100)

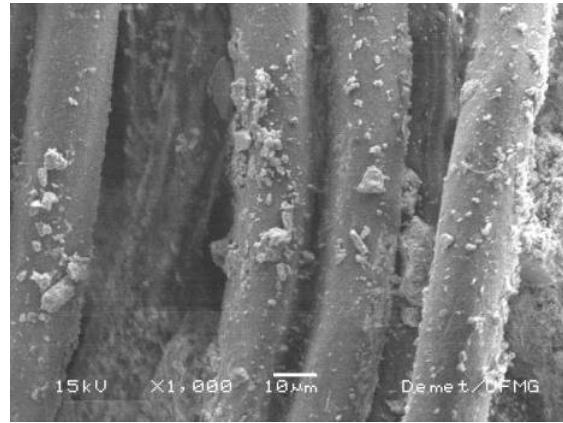


(b) Tecido filtrante 300 horas (x1000)

Figura 5.13 – Imagens da superfície do tecido filtrante com 300 horas de utilização

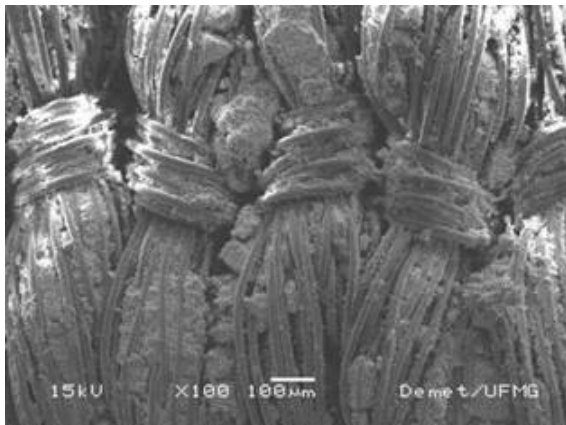


(a) Tecido filtrante 400 horas (x100)

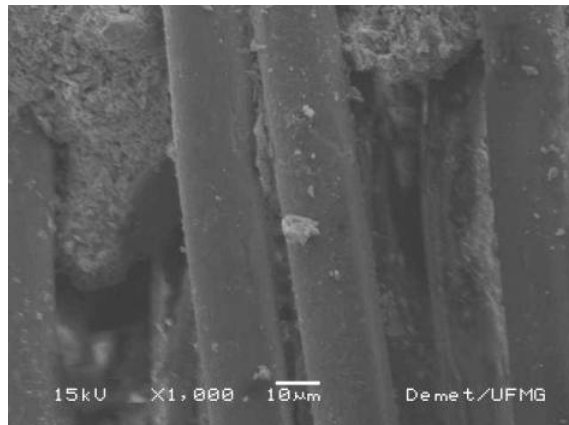


(b) Tecido filtrante 400 horas (x1000)

Figura 5.14 – Imagens da superfície do tecido filtrante com 400 horas de utilização

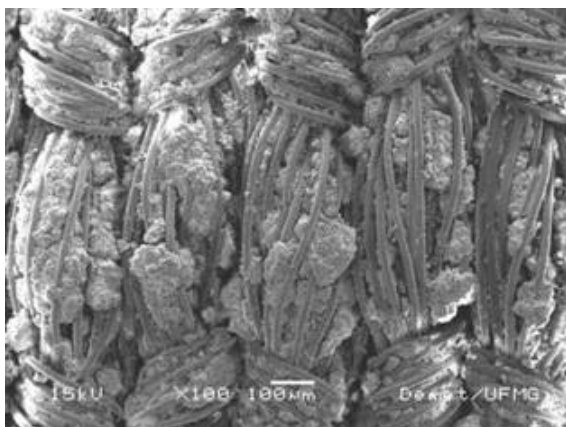


(a) Tecido filtrante 500 horas (x100)

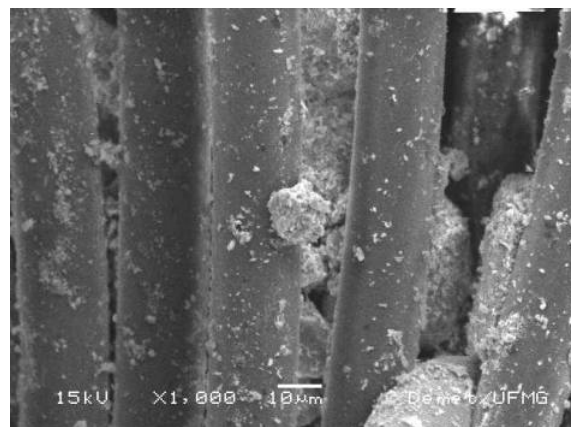


(b) Tecido filtrante 500 horas (x1000)

Figura 5.15 – Imagens da superfície do tecido filtrante com 500 horas de utilização



(a) Tecido filtrante 600 horas (x100)



(b) Tecido filtrante 600 horas (x1000)

Figura 5.16 – Imagens da superfície do tecido filtrante com 600 horas de utilização

A análise das figuras de 5.10 a 5.16 comprova o efeito do aumento da gramatura e redução da permeabilidade do tecido filtrante que foram expressos nas figuras 5.8 e 5.9, porém a análise das imagens não foi conclusiva para determinar o grau de degradação da poliamida.

5.4 – ANÁLISE DO MATERIAL RETIDO NO TECIDO FILTRANTE

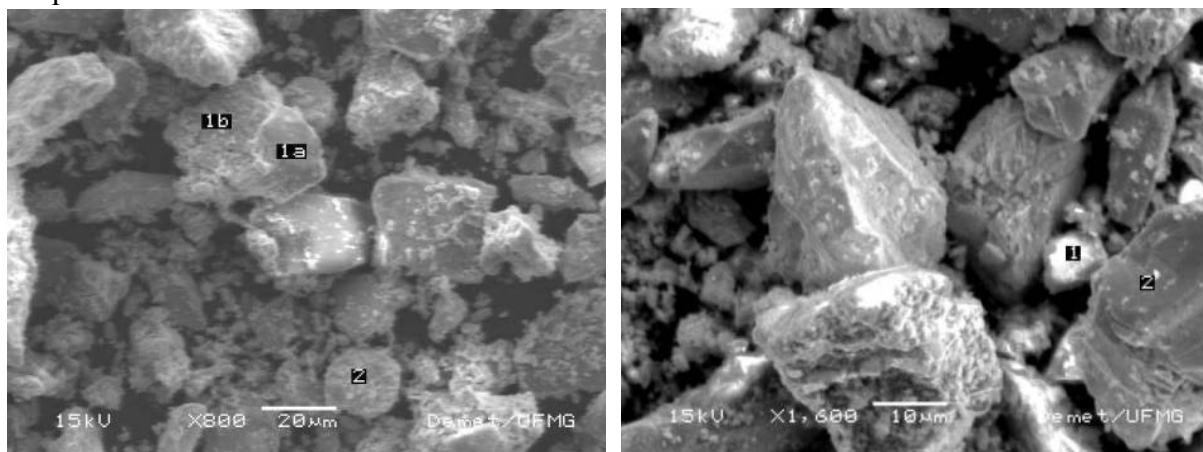
TABELA 5.2 - ANÁLISE MINERALÓGICA DO MATERIAL RETIDO NO TECIDO FILTRANTE

| <i>Microscopia Ótica</i> | |
|--|--------------|
| Hematita Especular | 34,41 |
| Martita | 43,50 |
| Goethita | 11,45 |
| Magnetita | 2,45 |
| Quartzo | 0,75 |
| Outros minerais não identificados | 7,45 |

TABELA 5.3 – ANÁLISE QUÍMICA DO MATERIAL RETIDO NO TECIDO FILTRANTE

| <i>Análise Química (%)</i> | |
|------------------------------------|--------------|
| Fe Total | 56,77 |
| FeO | 1,21 |
| SiO₂ | 1,62 |
| Al₂O₃ | 0,39 |
| CaO | 8,32 |
| MgO | 0,02 |
| P | 0,042 |
| S | 0,05 |
| Zn | 0,002 |
| K₂O | 0,005 |
| Na₂O | 0,022 |
| TiO₂ | 0,022 |
| Mn | 0,024 |
| Perda por calcinação | 8,39 |

As tabelas 5.2 e 5.3 mostram a análise mineralógica e química do material retirado das tramas do tecido. Os valores de CaO, basicidade binária (relação Cão / SiO₂ O = 5,14) e PPC (Perda por calcinação = 8,39) mostram que a quantidade de cálcio retido nas tramas do tecido filtrante coletado na área industrial é elevado. Uma amostra deste material foi submetida à análise química das microregiões pelo método EDS - espectrômetro de energia dispersiva de raios-X, conforme mostrado na figura 5.17 e na Tabela 5.4, comprovando a existência de composto de cálcio.



(a) Material retido no Tecido (x800)

(b) Material retido no Tecido (x1600)

Figura 5.17 – Imagens do material retido no tecido filtrante – Pontos assinalados foram analisados por EDS

TABELA 5.4 – ANÁLISE QUÍMICA DAS MICROREGIÕES DO MATERIAL RETIDO NO TECIDO FILTRANTE

| Elemento | 1a | 1b | 2 | 1 | 2 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Fe (%) | 4,64 | 88,49 | 43,43 | 93,81 | 95,88 |
| Si (%) | 70,02 | 1,11 | 46,29 | – | – |
| Ca (%) | 25,34 | 10,40 | 10,28 | 6,19 | 4,12 |

Como comentado no item 5.2, o fenômeno de cegamento é responsável pela redução da permeabilidade do meio filtrante e uma das alternativas para minimizar ou evitar este fenômeno é efetuar lavagens periódicas dos tecidos filtrantes, com jatos de água com pressão e vazão adequada para limpeza das tramas e possuir um sistema de sopro eficiente que permita a liberação de toda a torta formada e, conseqüentemente, a limpeza das tramas, como será mostrado nas figuras 5.18 e 5.19. Para minimizar o cegamento, muitos fabricantes

utilizam elastômeros no sentido das tramas, para aumentar a eficiência deste processo, principalmente em tecidos de monofilamento rígido.

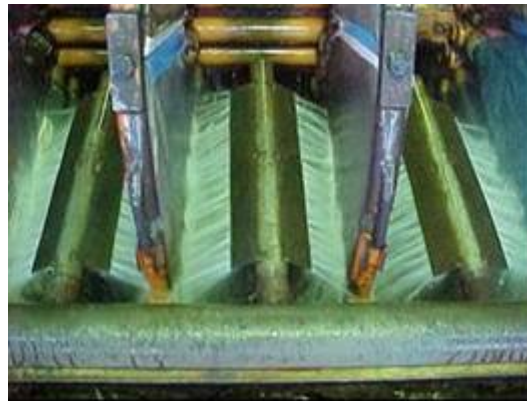
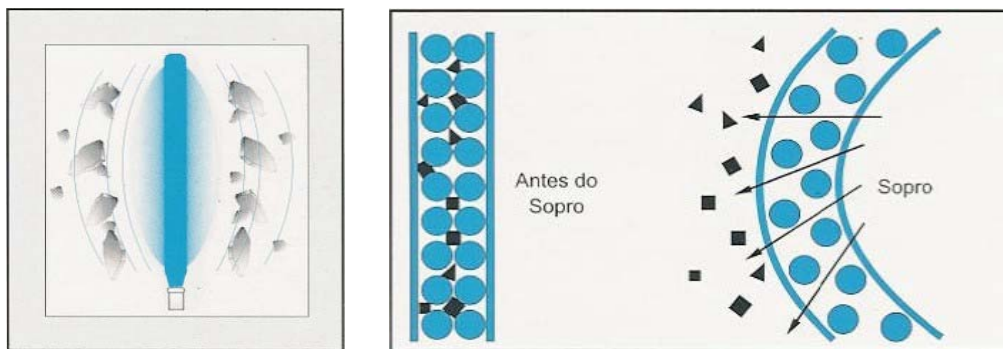


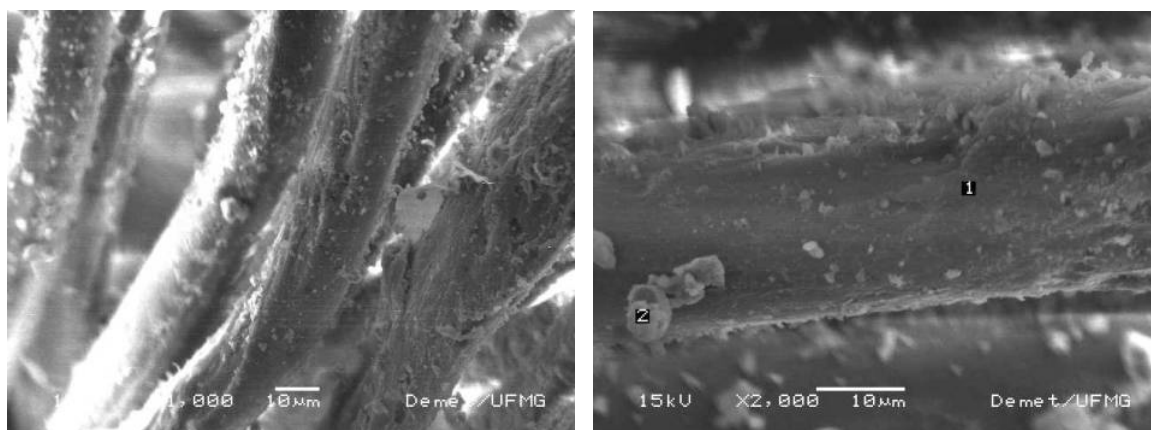
Figura 5.18 – Sistema de lavagem do tecido filtrante no filtro industrial



(a) Desprendimento da torta (b) Abertura e auto-limpeza dos poros do tecido

Figura 5.19 – Representação esquemática da limpeza das tramas do tecido filtrante^[31]

As análises das micrografias indicaram a presença de substâncias químicas depositadas na superfície da poliamida, como mostra a figura 5.20.



(a) Tecido filtrante industrial (x1000) (b) Tecido filtrante industrial (x2000)

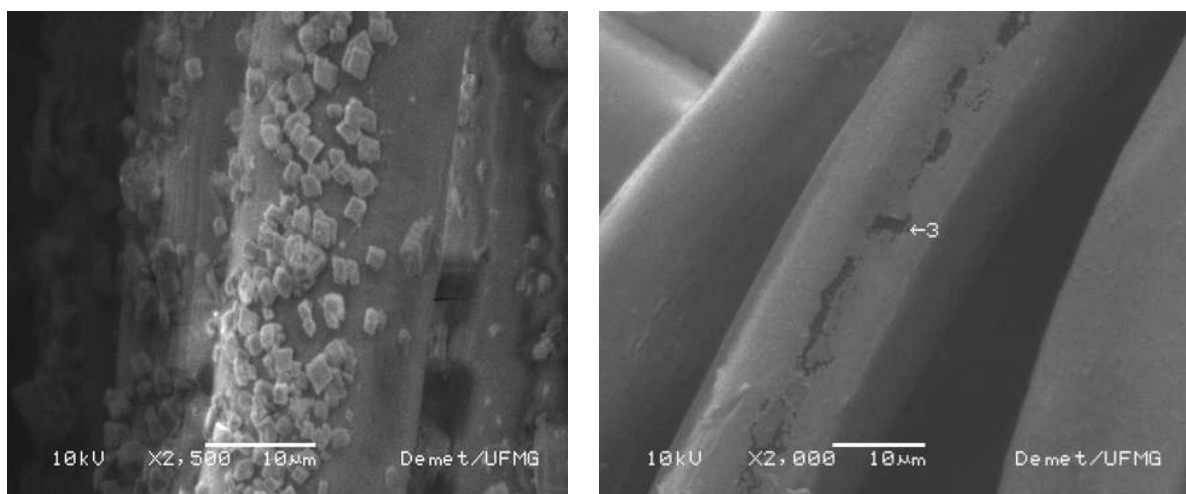
Figura 5.20 – Imagens da superfície do tecido filtrante com 500 horas de utilização

TABELA 5.5 – ANÁLISE QUÍMICA DAS MICROREGIÕES DA SUPERFÍCIE DO TECIDO FILTRANTE COM 500 HORAS DE UTILIZAÇÃO

| Tecido | Al (%) | Si (%) | Mg (%) | Ca (%) | Fé (%) | O (%) |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| Tecido A (x1000) | 5,85 | 1,71 | 3,34 | 13,66 | 47,78 | 27,65 |
| Tecido B (x2000) | 23,5 | – | 0,68 | 75,81 | – | – |

Para uma avaliação detalhada da influência dos elementos químicos da Tabela 5.5, na degradação da poliamida, foi realizada uma limpeza química da superfície do tecido com uma solução de HCl, na concentração de 10 % em peso, durante 10 minutos sob agitação lenta.

Após a limpeza química, foi realizada uma análise da micrografia da superfície do tecido a qual indicou que a metodologia não apresentou os resultados esperados, conforme mostrou a figura 5.21-A. Foi realizada uma nova limpeza, desta vez durante um período de 30 minutos, e a análise da micrografia da superfície do tecido, indicou a presença de defeitos na fibra da poliamida.



(a) Tecido filtrante industrial (x1000)

(b) Tecido filtrante industrial (x2000)

Figura 5.21 – Imagens da superfície de um tecido filtrante industrial após limpeza química

Não foi possível determinar, a partir dessa imagem, se a irregularidade que se percebe na superfície da fibra de poliamida, da figura 5.21-B, deve-se ao processamento da polpa, nem se está relacionada à degradação da poliamida.

Uma outra tentativa para análise das substâncias químicas depositadas na superfície do tecido foi realizada por meio da análise dos resíduos de tecidos industriais, com diferentes horas de utilização, após queima em mufla. As amostras foram cortadas em áreas iguais e colocadas em um cadinho. A amostra em cada cadinho foi queimada a 815 °C, durante 40 minutos, para

garantir a queima total do polímero. A Tabela 5.6 mostra os resultados da análise química dos resíduos gerados por esse procedimento.

TABELA 5.6 – ANÁLISE QUÍMICA DOS RESÍDUOS DE TECIDO FILTRANTE

| ANÁLISE QUÍMICA DOS RESÍDUOS | | | | | | | |
|----------------------------------|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | Tecido Novo | 100 hs | 200 hs | 300 hs | 400 hs | 500 hs | 600 hs |
| % PPC (815°C) | - | 93,32 | 46,72 | 83,9 | 44,68 | 38,98 | 61,95 |
| % Resíduo | - | 6,68 | 53,28 | 16,71 | 55,32 | 61,02 | 38,05 |
| % Fe | < 0,01 | 53,30 | 43,90 | 6,40 | 49,10 | 41,10 | 51,40 |
| % SiO ₂ | < 0,01 | 1,23 | 1,11 | 1,64 | 1,14 | 1,16 | 2,18 |
| % Al ₂ O ₃ | < 0,01 | 0,50 | 0,65 | 0,58 | 0,70 | 0,76 | 0,55 |
| % CaO | < 0,01 | 16,30 | 30,60 | 8,82 | 23,80 | 33,80 | 20,30 |
| % MgO | < 0,01 | 0,05 | 0,02 | 0,04 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| % P | 0,008 | 0,182 | 0,070 | 0,100 | 0,082 | 0,077 | 0,088 |
| % Mn | <0,001 | 0,039 | 0,030 | 0,043 | 0,03 | 0,028 | 0,035 |
| % Cr | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 |
| % V | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 |
| % Zn | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | 0,003 |
| % K ₂ O | - | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,006 | 0,005 |
| % Na ₂ O | - | 0,014 | 0,015 | 0,014 | 0,015 | 0,017 | 0,016 |
| % TiO ₂ | 0,320 | 4,78 | 0,181 | 1,59 | 0,194 | 0,115 | 0,460 |
| % Cu | < 0,001 | 0,001 | 0,003 | 0,001 | 0,003 | 0,003 | 0,003 |

A tabela 5.6 mostra uma avaliação comparativa do material aderido na fibra da poliamida e retido entre as tramas do tecido com o tempo de utilização industrial. Os resultados comprovam uma presença elevada de cálcio. As amostras de 200, 400 e 500 horas de uso tiveram um comportamento semelhante, transformando-se em estruturas rígidas no formato da trama do tecido. As amostras de 100, 300 e 600 horas de utilização formaram uma massa compacta sem forma definida, sendo que a amostra de 300 horas formou uma massa com coloração diferente das demais, conforme mostra a figura 5.22. Comparando a figura 5.22 com os resultados da tabela 5.6, observa-se que as amostras dos tecidos de poliamida que formaram estruturas rígidas, possuíam teores de Ferro mais baixos e teores de CaO mais elevados. Pelo formato dos resíduos formados após a calcinação e pelas análises químicas

realizadas pode-se afirmar que uma parte considerável deste cálcio encontrava-se depositado na superfície da fibra de poliamida, entretanto foram utilizadas outras técnicas para comprovar esta afirmação.



Figura 5.22 – Foto dos resíduos de um tecido filtrante industrial após processo de calcinação

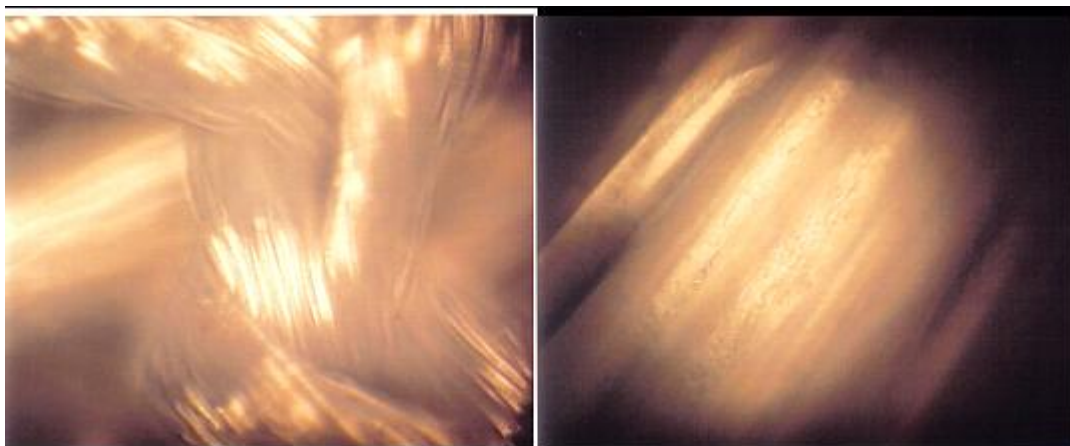
5.5 – ANÁLISE COMPARATIVA DE AMOSTRAS DE TECIDOS FILTRANTES EM ESCALA DE LABORATÓRIO

Após a caracterização do tecido filtrante usado industrialmente foram utilizadas diferentes técnicas para mitigação do fenômeno de degradação da poliamida, entre elas:

5.5.1 – ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL – RAMAN

Antes da obtenção dos espectros Raman foi feita uma inspeção visual da superfície da amostra, de modo a permitir a escolha do ponto, de poucos micrômetros (μm) de diâmetro, do qual foi obtido o espectro. Essa inspeção visual foi feita com o microscópio óptico - microscópio metalúrgico Olympus BH2-UMA - e permitiu magnificações de 400 a 1600 vezes, dependendo da objetiva utilizada. As imagens mostradas foram registradas com aumento de x1000 ou x1600, conforme especificado em cada caso. Tal magnificação permitiu que fosse feita uma avaliação preliminar da superfície.

A figura 5.23 mostra fibras da poliamida, sendo que a figura 5.23-A, é de um tecido filtrante novo (aumento de x1000) e a figura 5.23-B é a de um tecido filtrante retirado da área industrial com 300 horas de uso (aumento de x1600) e, posteriormente, lavado com água destilada em banho de ultra-som.



A- tecido novo (x1000);

B- tecido retirado da área industrial com 300 horas

Figura 5.23 - Fotografias de fibras de poliamida feitas em microscópio metalúrgico

Não é possível determinar, a partir dessa imagem, se a irregularidade que se percebe na superfície da fibra de poliamida da figura 5.23-B, deve-se ao processamento da polpa, nem se está relacionada à perda de eficiência na filtração.

Os espectros Raman com excitação no visível (632,8 nm) foram obtidos de pontos distintos da fibra, para garantir a reprodutibilidade da análise e averiguar a homogeneidade do tecido. Na realidade, esse foi o procedimento padrão adotado com todas as análises feitas, mas exceto quando necessário, apenas o espectro mais representativo será apresentado.

A Figura 5.24 apresenta espectros feitos de vários pontos de tecido filtrante retirado da área industrial com 300 horas de uso.

Os espectros de vibraçõais (Raman e IR) consistem em uma série de picos, cujas intensidades (ordenada) representam as proporções relativas de núcleos para cada componente de determinada frequência (abscissa).

O espectro mostrado na parte de baixo da figura 5.24 – (a) refere-se ao tecido filtrante novo; (b) refere-se ao tecido filtrante com 300 horas de utilização e apresenta bandas características da poliamida mais um fundo de luminescência; (c) espectro de uma hematita pura e (d) espectro de uma hematita com um pouco de carbonato de cálcio.

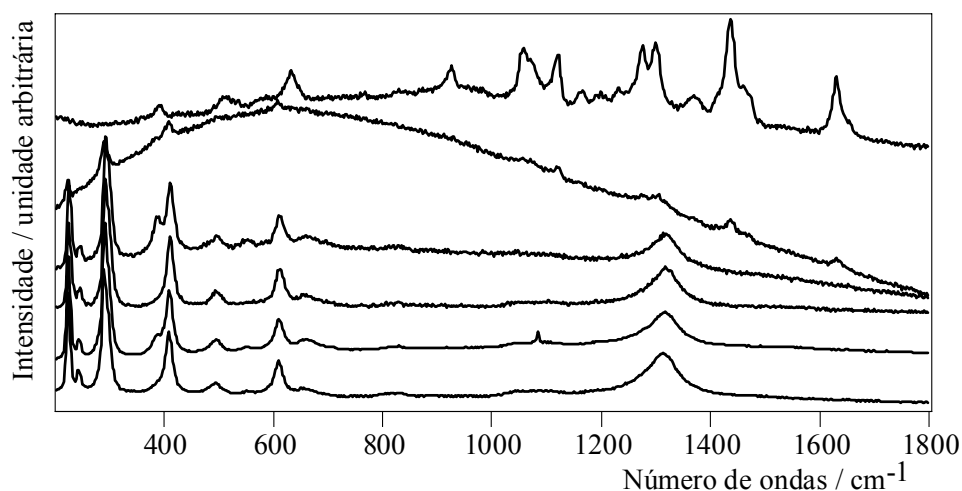


Figura 5.24 - Espectros Raman do tecido filtrante sem uso (primeiro de cima para baixo) e de diversos pontos da superfície de um tecido usado por 300 horas.

O espectro do tecido filtrante novo está de acordo com o reportado na literatura ^[31] e, praticamente, não apresenta fundo sobreposto às bandas Raman. Os espectros do tecido filtrante retirado da área industrial, com 300 horas de uso, têm intensidade maior ou comparável ao espalhamento Raman e, como uma luminescência pode ocorrer, simultaneamente, com o espalhamento, portanto o espectro registrado (segundo de cima para baixo) é a somatória dos dois efeitos, ou seja, o espalhamento Raman e uma apreciável luminescência.

Caso a luminescência fosse devida à degradação da superfície da fibra ou a espécies a ela aderidas, deveria desaparecer ou ser minimizada em espectros feitos na superfície de cortes estratigráficos da fibra, ou seja, feitos perpendicularmente ao eixo da fibra, uma vez que a parte central da mesma não fica exposta aos agentes agressores que provocam a degradação da poliamida, portanto, se houvesse um agente agressor às propriedades das fibras e que necessitasse difundir-se através delas, seu efeito deveria ser muito mais intenso nas camadas mais externas da fibra, decrescendo em intensidade em direção ao seu centro, porém isso não foi observado nestes ensaios. Além disso, esse tipo de corte também permitiria avaliar a existência ou não de substâncias entre as tramas das fibras.

A primeira tentativa nesse sentido foi feita, simplesmente, observando ao microscópio um fragmento do tecido cortado com lâmina de bisturi, perpendicularmente à direção de observação (Figura 5.25). O fragmento de tecido era cuidadosamente colocado sobre lâmina de microscópio e os espectros eram obtidos de pontos centrais da fibra.



Figura 5.25 - Fotografia de corte estratigráfico das fibras de poliamida

A figura 5.25 sugere a presença de material entre as fibras, entretanto, a qualidade da foto ficou comprometida pela disposição das fibras, que não se encontravam suficientemente alinhadas, dificultando o ajuste de foco, não permitindo que se tirassem conclusões definitivas a esse respeito. Por esse motivo, um fragmento do tecido foi embutido em parafina, a qual foi deixada secar e, depois disso, seccionada com lâmina de bisturi, em direção perpendicular ao eixo da fibra. A parafina empregada era de grau comercial e nela, ainda fundida, foi inserido um pedaço do tecido a ser estudado. Algumas fotos obtidas dessas superfícies estão mostradas na figura 5.26.

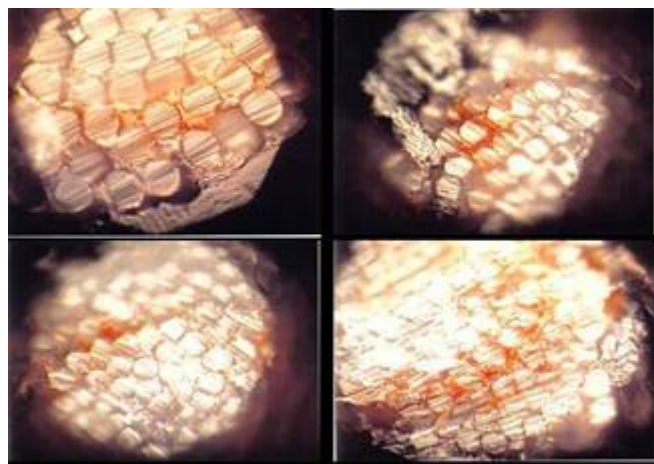


Figura 5.26 - Fotografia do corte estratigráfico das fibras de poliamida embutida em parafina

Claramente as fotografias da figura 5.26 mostram acúmulo de material entre as fibras, o que certamente contribui para a redução da permeabilidade do tecido.

Diversos espectros foram feitos para confirmar que a luminescência não era ocasionada por contaminação, devido ao procedimento adotado, por exemplo, arraste de material durante o corte com a lâmina - a qual era usada uma única vez.

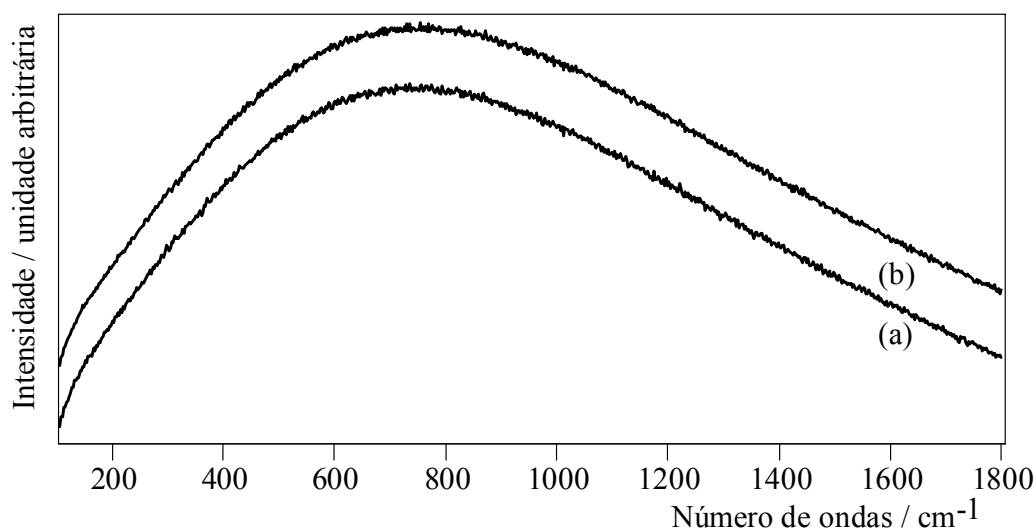


Figura 5.27 – Espectros Raman feitos de uma fibra de poliamida de um tecido filtrante retirado da área industrial com 300 horas de uso - parte central (a) e da parte próxima à borda (b).

Apenas a luminescência do polímero é observada, tanto no centro quanto na borda da fibra de poliamida, como mostrado na figura 5.27, evidenciando que a emissão de luz não decorre de espécies presentes na superfície da mesma.

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, principalmente, ou em reações fotoquímicas, portanto, está relacionada ao polímero como um todo, podendo estar associada à hidratação das cadeias químicas das fibras da poliamida. ^[11]

Empregando o microscópio Raman como um microespectrofluorímetro, visando medir a luminescência, é possível determinar que o máximo de emissão dos tecidos de poliamida situa-se em aproximadamente 675 nm. Isso foi feito, simplesmente, determinando a posição dos máximos de emissão nos espectros obtidos (em cm^{-1}), subtraindo-o do valor (também em cm^{-1}) da radiação de excitação usada (632,8 nm) e convertendo o resultado para nanômetros.

Em poliamidas, a luminescência, geralmente, ocorre em comprimentos de onda substancialmente menores do que esse, tipicamente abaixo de 460 nm, observada durante oxidação térmica e fotoquímica, atribuída a grupos carbonílicos. ^[11]

Apesar das razões para o aparecimento de luminescência acima de 700 nm não estarem totalmente esclarecidas, ela foi observada para todos os tecidos submetidos a condições controladas, conforme mostra as figuras 5.28 a 5.31, sendo que no caso do tecido exposto à água destilada contendo uma dosagem de amina, a luminescência apresentada é suficientemente baixa para permitir que as bandas Raman apareçam com intensidade significativa no espectro. Como a luminescência estava centrada na região inicial do espectro, foi possível registrar a região de N-H e observar que não ocorrem alterações mensuráveis nessa região do espectro (Espectros não mostrados).

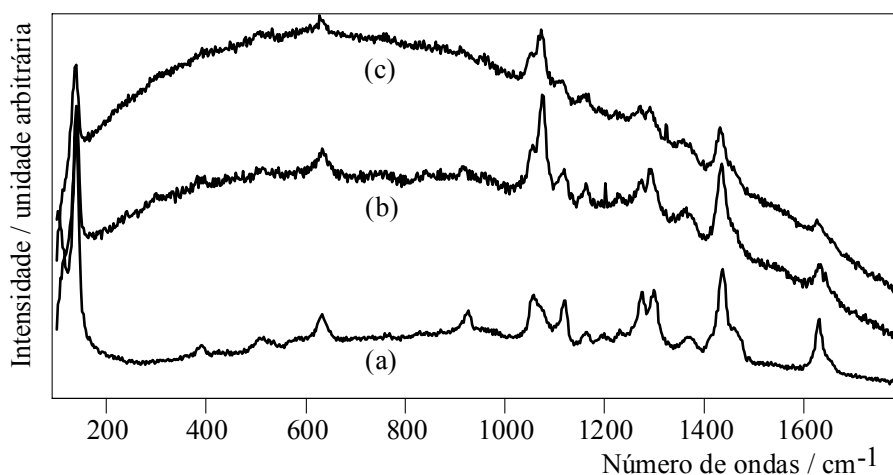


Figura 5.28 – Espectros Raman do tecido novo (a) e exposto à solução de amina (b) e (c).

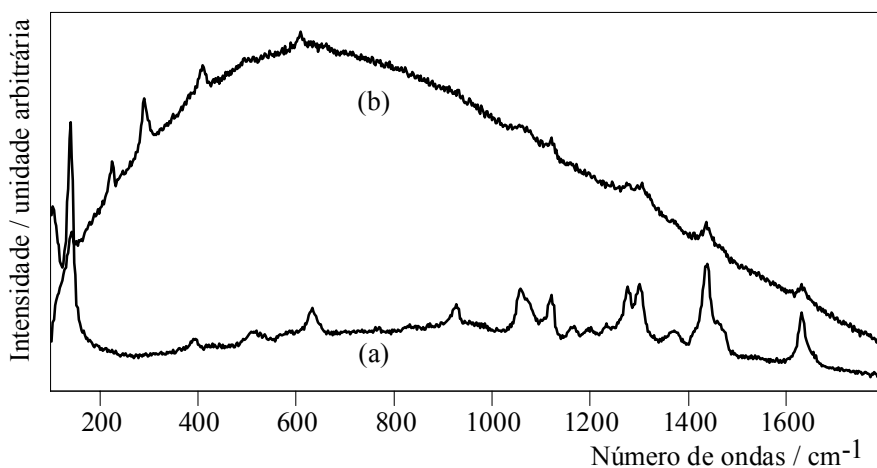


Figura 5.29 – Espectro Raman do tecido novo (a) e tecido exposto a uma polpa de minério de ferro contendo cal hidratada e pH sendo controlado em 11,5 (b).

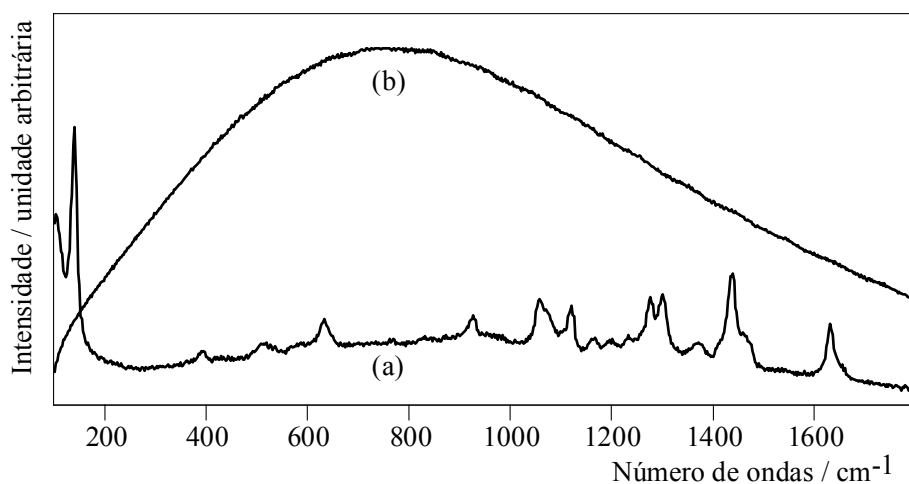


Figura 5.30 – Espectro Raman do tecido novo (a) e tecido exposto à água do *Batch* (b).

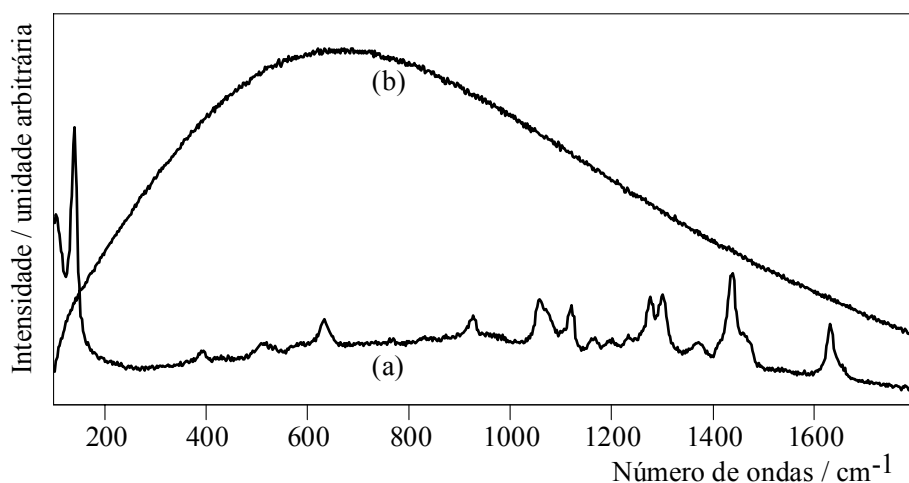


Figura 5.31 – Espectro Raman do tecido novo (a) e tecido exposto a amido gelatinizado (b).

Como já foi dito na discussão da Figura 5.24, independentemente do tempo de utilização do tecido filtrante de poliamida, os resíduos retidos nas tramas continham uma grande quantidade de minério de ferro, sendo, essencialmente, hematita (picos característicos em 228, 295, 412 cm^{-1}). Foi detectada também a presença de carbonato de cálcio (pico característico em 1086 cm^{-1}), conforme mostra a figura 5.32.

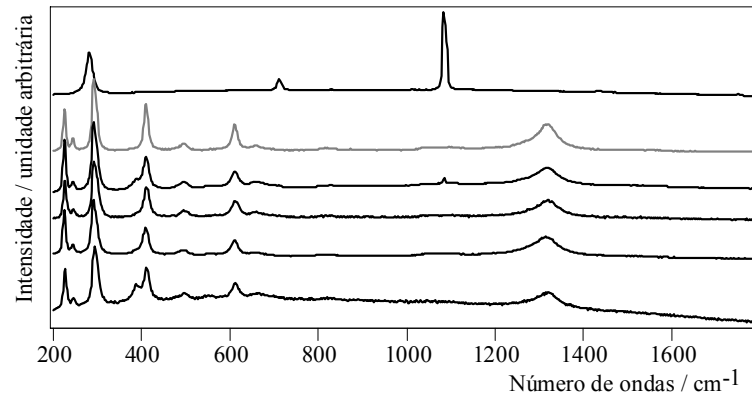


Figura 5.32 – Espectros Raman feitos do resíduo coletado no tecido filtrante.

Ao contrário do que Santos ^[13] afirmou, não foram observados quaisquer sinais que possam ser atribuídos à presença de “hidróxidos complexos” e que poderiam apresentar contribuições na região de baixa frequência – região de vibrações envolvendo os íons de metais - e alta frequência do espectro – região de vibrações internas do grupo OH. A presença desse tipo de substância também não foi detectada por meio da análise elementar realizada por sonda eletrônica. As amostras de tecido, coletadas na área industrial, apresentaram luminescência que impedia a observação das bandas Raman. A excitação dos espectros foi feita em 632,8 nm, porém a luminescência tem seu máximo ao redor de 675 nm, um valor muito alto quando comparado com os reportados na literatura para luminescência de poliamidas (abaixo de 430 nm), portanto não foi possível obter os espectros Raman com excitação no visível, e optou-se por utilizar a espectroscopia FT-Raman (excitação em 1064 nm).

5.5.2 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL – FT-RAMAN

As figuras 5.33 a 5.38 mostram uma análise comparativa do espectro FT-Raman do tecido filtrante de poliamida novo com o tecido exposto a diferentes condições.

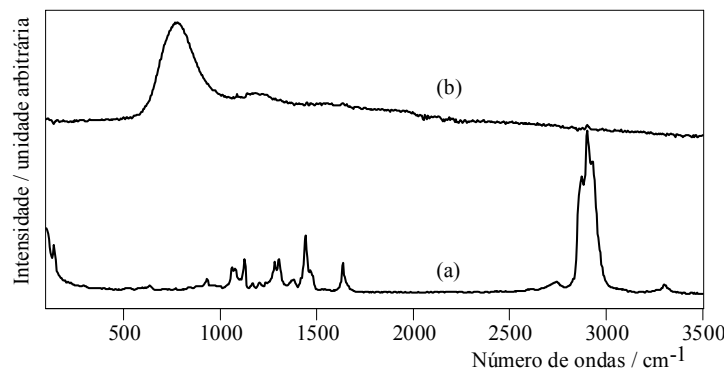


Figura 5.33 – Espectro FT-Raman do tecido novo (a) e um tecido exposto à água de processo industrial tendo o pH corrigido com cal hidratada para 11,5 (b).

O tecido exposto à água de processo industrial, tendo o pH corrigido com cal hidratada para 11,5, ficou enrijecido após o ensaio na cuba, mostrando um comportamento semelhante às amostras de tecidos retiradas da área industrial, onde se observa uma redução expressiva na elasticidade. A banda larga e intensa, em cerca de 770 cm^{-1} , corresponde à vibração de estiramento envolvendo íons Ca^{2+} e átomos de oxigênio. Para fins comparativos, a figura 5.34 mostra os espectros característicos de um carbonato de cálcio e uma hematita.

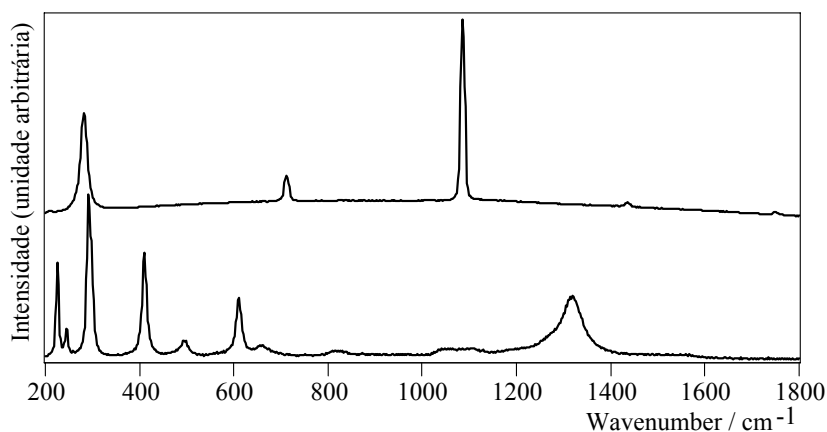


Figura 5.34 – Espectro FT-Raman característicos de um carbonato de cálcio (acima) e uma hematita (abaixo).

Na Figura 5.35 pode ser visto que o espectro Raman é dominado por uma banda intensa e larga, centrada em 770 cm^{-1} , a qual refere-se à vibração de estiramento da ligação Ca-O, provavelmente de filmes de CaO-Ca(OH)_2 que cresceram na superfície da poliamida, ou então, a íons cálcio coordenados à cadeia polimérica através dos grupamentos com a carbonila.

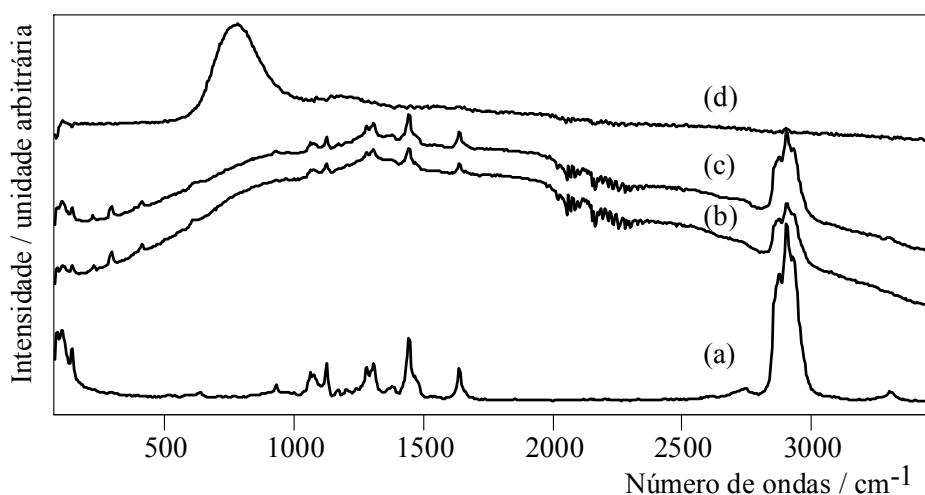


Figura 5.35 – Espectros de FT-Raman do tecido novo (a), tecido exposto à água do *batch* (b) e (c) e um tecido exposto à água de processo industrial, tendo o pH corrigido com cal hidratada para 11,5 (d).

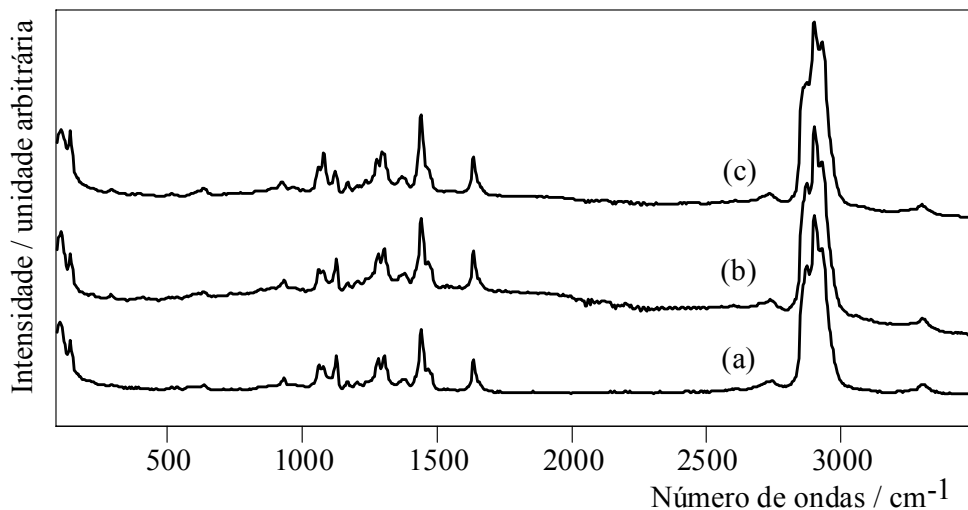


Figura 5.36 – Espectros FT-Raman do tecido novo (a), tecido exposto à água de processo industrial, tendo o pH corrigido com cal hidratada para 11,5 (b) e tecido exposto à água com amina (c).

Nem mesmo a excitação em 1064 nm permite que seja integralmente contornado o problema da luminescência, como mostrado na figura 5.37.

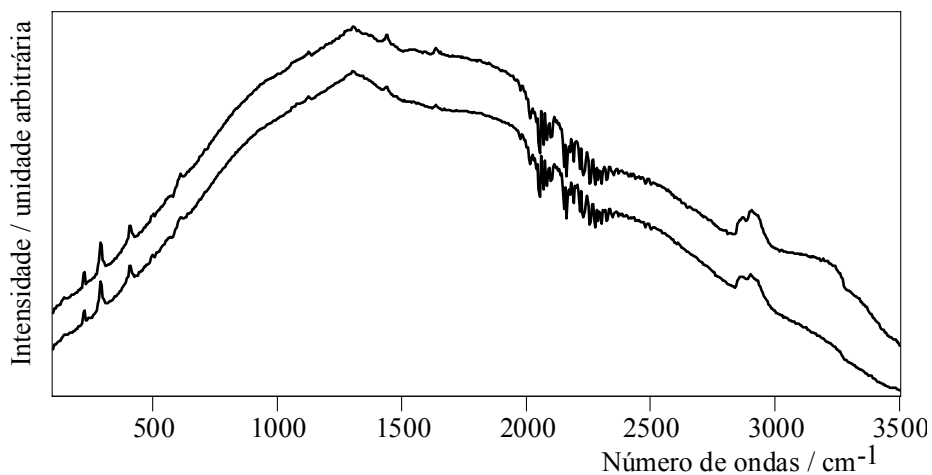


Figura 5.37 – Espectros FT-Raman de tecido exposto à água do *batch* de Germano.

Nos espectros feitos de tecidos que ficaram de alguma forma expostos à presença do minério de ferro (Figuras 5.35 e 5.37), podem ser observadas bandas referentes à hematita, nas mesmas posições que as reportadas para excitação no visível (Figura 5.24) e no espectro característico de uma hematita (Figura 5.34). A única outra alteração nos espectros dos

tecidos obtidos, tanto em condições simuladas quanto dos tecidos coletados na área industrial, com diferentes horas de utilização, é a presença de uma certa luminescência em cerca de 1200 nm (1100 cm^{-1} , com espectro excitado em 1064 nm), a qual é muito mais fraca que a observada com excitação no visível.

Considerando a possibilidade de que as ligações de hidrogênio, na estrutura da poliamida, estivessem sendo afetadas pelas condições do meio, por exemplo, pela composição química da água de processo, foram feitos espectros com resolução aumentada (1 cm^{-1} , quando tipicamente os espectros são obtidos com resolução de 4 cm^{-1}) na região do espectro mais sensível às alterações nessas ligações, que é a região de estiramento da carbonila.

A Figura 5.38 mostra que os espectros feitos com tal resolução para o tecido exposto à água do “batch” e um tecido exposto à água destilada, tendo o pH corrigido com hidróxido de sódio (NaOH) para 11,2 são indistinguíveis, demonstrando que alterações nas ligações de hidrogênio, se presentes, não afetam os espectros Raman de forma detectável. Diante destes resultados, foi comprovada a necessidade de utilização de outras técnicas de espectroscopia vibracional (FT-IR), de difração de raios-X e RMN.

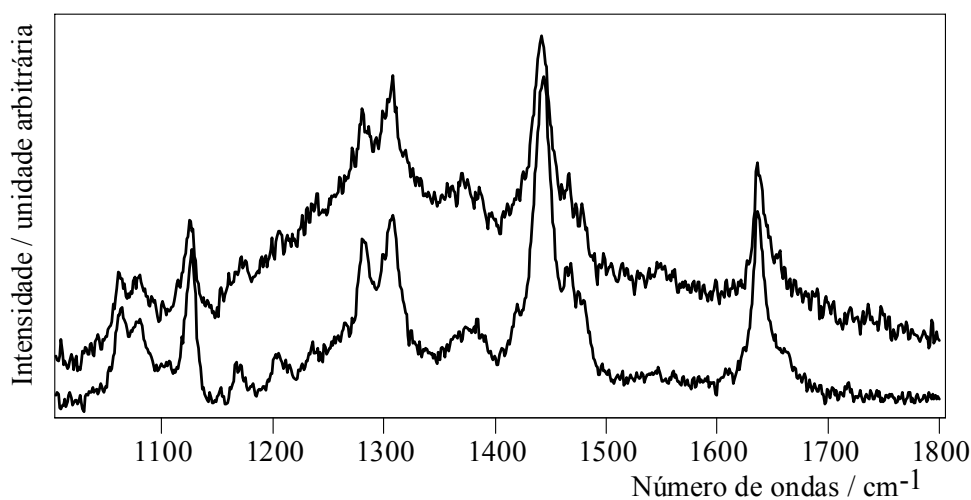


Figura 5.38 – Espectros FT-Raman de maior resolução (1 cm^{-1}) do tecido exposto à água do *batch* (acima) e um tecido exposto à água destilada, tendo o pH corrigido com hidróxido de sódio para 11,2 (abaixo).

5.5.3 – ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL – FT-IR

Considerando que a espectroscopia FT-IR é mais sensível às vibrações envolvendo ligações da carbonila (C=O), foram feitas tentativas de obtenção dos espectros FT-IR dos tecidos fornecidos, apesar das condições experimentais adversas.

Os espectros feitos em acessório de reflectância total atenuada (ATR) apresentaram apenas duas pequenas alterações: leve diminuição na intensidade da banda de estiramento N-H (exceto para os tecidos filtrantes para polpa de minério de ferro) e vibração do grupo amida em cerca de 1535 cm^{-1} (exceto para os tecidos filtrantes expostos à amina e amido gelatinizado), mas são pouco significativas.

No ATR, a penetração da onda evanescente na amostra depende do índice de refração do meio e do cristal usado no acessório, o qual não é necessariamente comparável entre os tecidos por causa da diferente quantidade de aderências de ferro na superfície das fibras. ^[11] Talvez isso mostrasse pequenas mudanças de intensidade na região de estiramento N-H, porém os resultados não foram conclusivos.

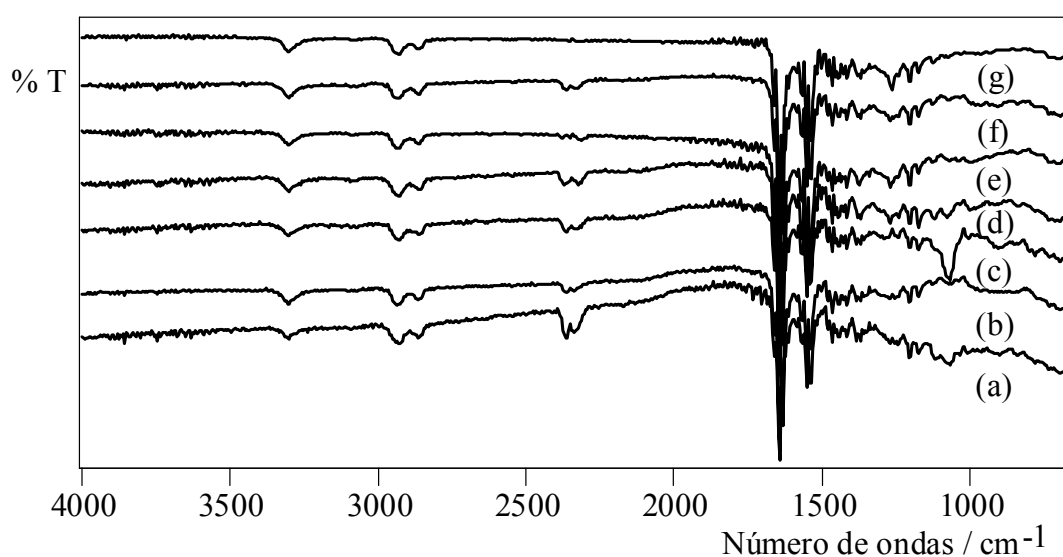


Figura 5.39 – Espectros FT-IR com acessório de ATR: Tecido exposto: (a) amido; (b) *batch* Ubu; (c) *batch* Germano; (d) amina; (e) água com pH 11,5; (f) polpa; (g) novo.

Foi feita também uma tentativa, em modo de transmissão, de se registrar a região de estiramento N-H ($\text{Número de ondas} / \text{cm}^{-1} = 3200$), visando obter informações sobre as ligações de hidrogênio, como mostra a figura 5.40. Não foi feita qualquer manipulação nos tecidos nessa tentativa, mas devido à espessura da amostra, muito pouca luz chegou ao detector, fazendo com que o espectro tivesse uma relação sinal/ruído ruim. Mesmo assim não existe qualquer alteração digna de menção na região de interesse.

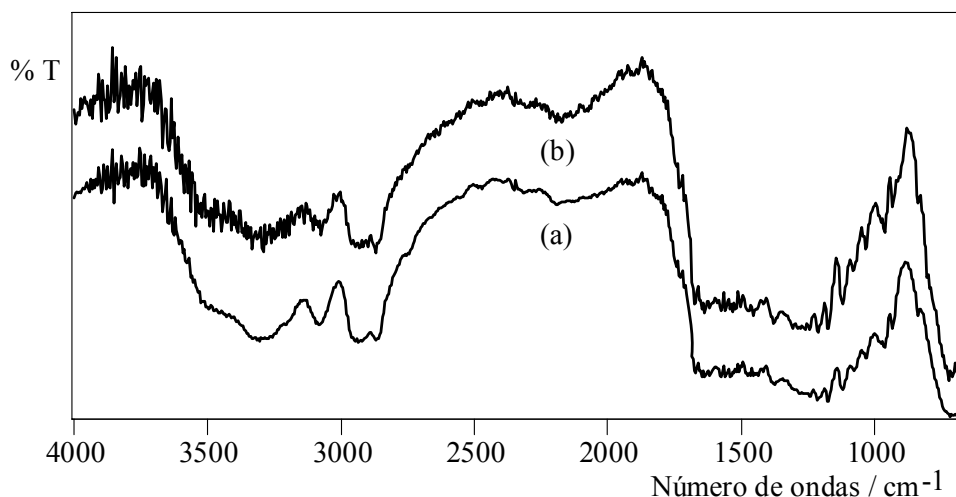


Figura 5.40 – Espectros FT-IR em modo de transmissão: Tecido novo (a) Tecido exposto a polpa de minério de ferro.

5.5.4 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

O comportamento observado até aqui, com o aparecimento de luminescência, sugere que alterações na estrutura do polímero estejam acontecendo. Isso pode implicar em uma alteração na cristalinidade da amostra e, por esse motivo, foram feitos seus difratogramas de raios-X.

A luminescência apresentada pelo tecidos sugeria, alterações na região do estiramento N-H (devido às ligações de hidrogênio), e carbonila, entretanto, nem os espectros Raman nem os de absorção no infravermelho foram conclusivos nesse sentido.

A luminescência poderia ainda estar relacionada com a diminuição na cristalinidade do material, o que poderia gerar separação de cargas. Por esse motivo foram realizados ensaios de difração de raios-X.

Os difratogramas foram feitos para o tecido novo, tecido exposto à água do *batch* - Ubu, tecido exposto ao *pellet feed* e tecido exposto ao *batch* - Germano. Os difratogramas foram feitos de retalhos cortados no mesmo sentido e com a mesma face exposta à radiação.

O difratograma do tecido novo mostra claramente picos em $2\theta = 20,3^\circ$ (forte), $21,5^\circ$ (muito fraco) e $23,1^\circ$ (forte), mostrando que a forma cristalina predominante é a α . A análise dos outros tecidos mostrou que ocorreu uma diminuição na intensidade máxima e um aumento na meia largura dos picos, indicando que aconteceu uma diminuição na cristalinidade da amostra. ^[11]

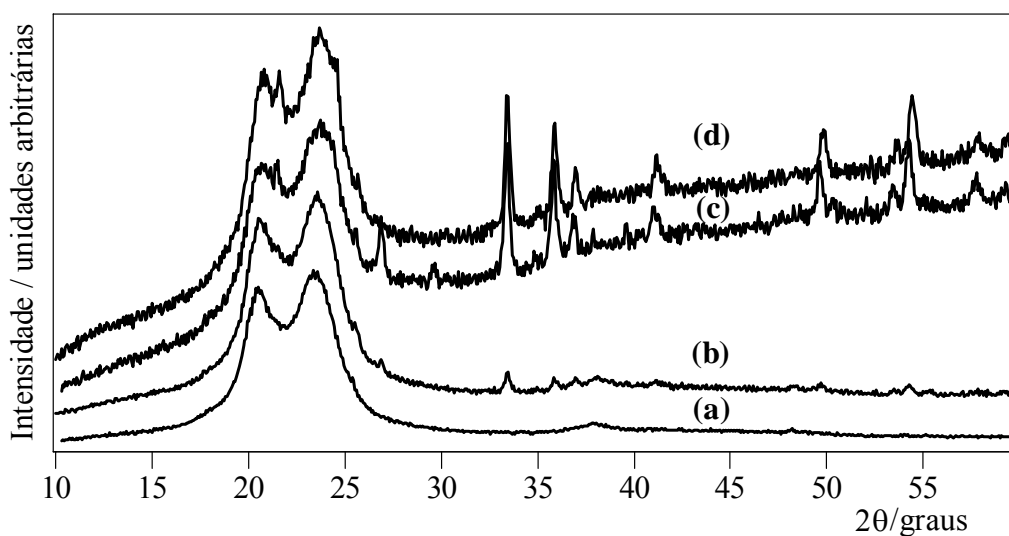


Figura 5.41 – Difração de raios-x de tecidos. De cima para baixo: tecido filtrante novo (a), tecido exposto à água do *batch* (b), tecido exposto à polpa de minério de ferro com (c) e sem cal hidratada (d).

5.5.5 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR E RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

O espectro da frequência de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) consiste em uma série de picos, cujas intensidades (ordenada) representam as proporções relativas de núcleos para cada componente de determinada frequência. O deslocamento químico desses componentes é expresso em ppm (abscissa).

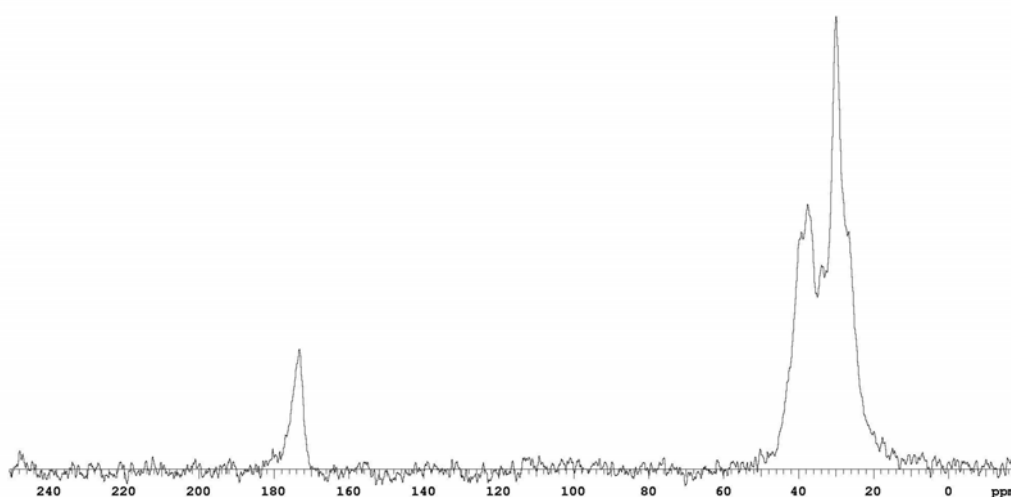
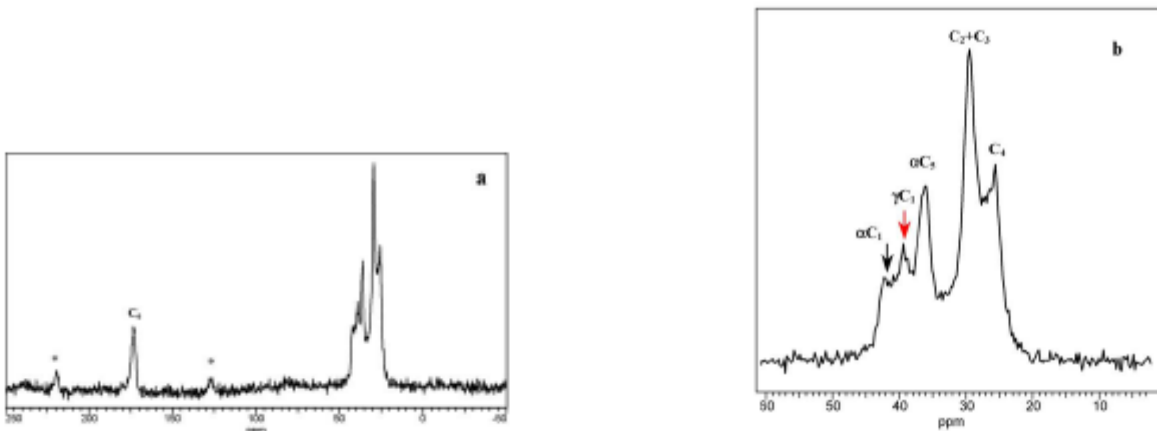


Figura 5.42 – Espectro de RMN do tecido filtrante de poliamida novo

O espectro da figura 5.42 corresponde ao tecido filtrante de poliamida novo. Para fazer a atribuição dos sinais de RMN, utilizaram-se os dados reportados na literatura, mostrados na

figura 5.43. [27,28 e 29] As formas α e γ se referem às diferentes formas de cristalinização do polímero.



(a) Espectro mostrando picos referentes a carbonila (C_6) (b) Expansão da região alifática

Figura 5.43 – Espectro de RMN da literatura mostrando a atribuição dos sinais. [27]

Os espectros de RMN das amostras de tecido filtrante de poliamida coletadas na área industrial, com diferentes horas de utilização, não apresentaram uma boa relação sinal/ruído e a análise destes espectros ficou prejudicada, como mostrado na figura 5.44.

Isto ocorreu, provavelmente, devido à presença de hematita (Fe^{+3}) nas amostras. O ferro (Fe^{+3}) é um núcleo paramagnético e causa alargamento nos sinais dos espectros de RMN. [34]

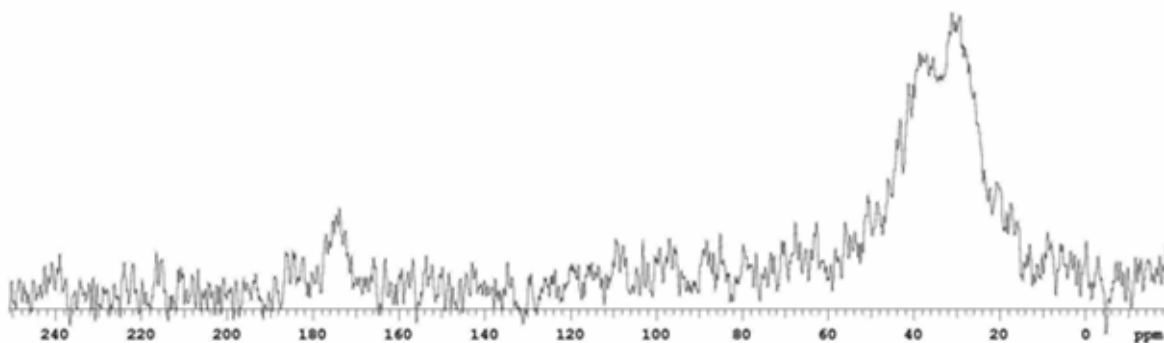


Figura 5.44 – Espectro RMN do tecido filtrante de poliamida com 600 horas de utilização

Foi realizada uma tentativa de limpeza dessas amostras com água natural e, posteriormente, a amostra foi secada em estufa a uma temperatura de 140 °C por 30 minutos, porém houve pouca alteração no espectro, como mostra a figura 5.45.

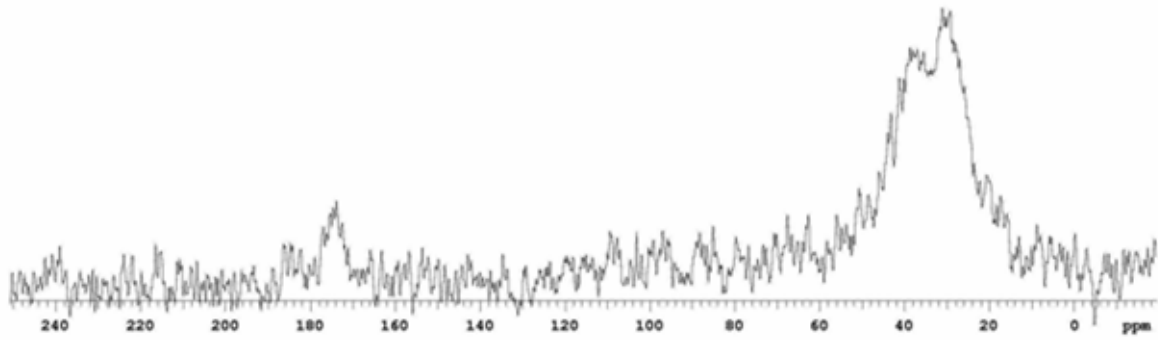


Figura 5.45 – Espectro RMN do tecido filtrante de poliamida com 200 horas de utilização após limpeza.

Quando excitamos um núcleo, o seu estado excitado pode sobreviver por vários segundos. Por isso a necessidade de se acumular vários transientes, repetindo a seqüência de pulsos para alcançar uma boa relação sinal / ruído. Apesar de cada espectro ter sido realizado com 8 transientes para os diferentes tempos de contato, a relação sinal / ruído obtida não foi satisfatória para estas amostras.

As demais avaliações foram realizadas por meio da análise comparativa dos espectros de RMN entre Grupos de tecidos, preparados em escala de laboratório, seguindo as premissas relatadas no capítulo 4.1.2, comparativamente com os ensaios de tração, alongamento na ruptura e gramatura.

Essa forma de agrupar os resultados facilitará a análise, pois a resistência da fibra de poliamida está ligada à formação de ligações de hidrogênio entre a carbonila e o hidrogênio da amida, conforme mostra a figura 5.46.

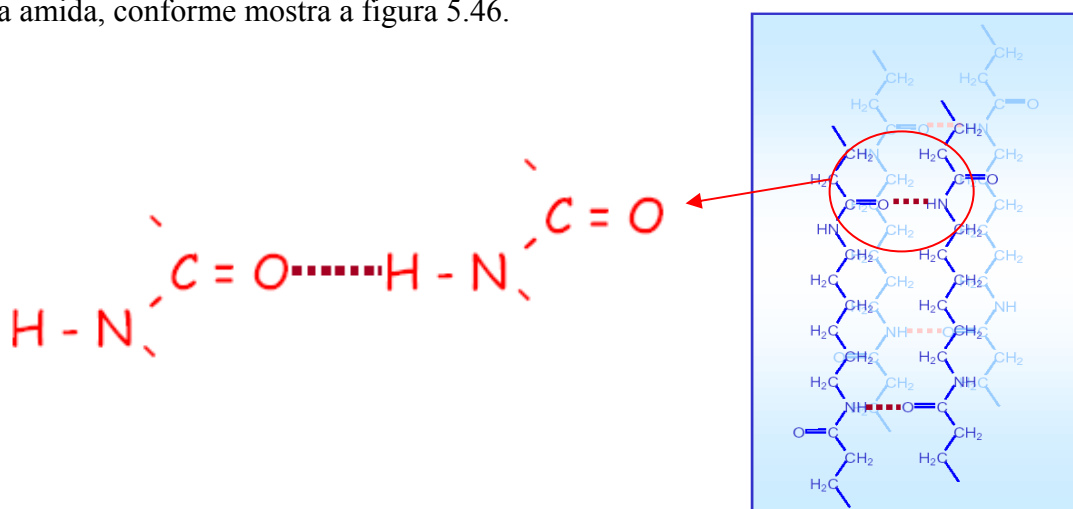


Figura 5.46 – Esquema representativo da estrutura química de uma poliamida, indicando as ligações entre a carbonila e o hidrogênio da amida. [12,35]

São essas ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas que fornecem a estruturação da poliamida. ^[35] 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 a amida, na presença destas ligações a carbonila perde a mobilidade, ou seja, fica mais rígida. Quando estas ligações de hidrogênio rompem-se, a carbonila fica com maior mobilidade e, portanto o valor do $T_{1\rho}$ é alterado.

A quebra das ligações de hidrogênio pode ocorrer por diversos fatores. A presença do íon cálcio na água, compete com as pontes de hidrogênio da poliamida e, ao invés do oxigênio da carbonila se ligar ao hidrogênio se ligará ao cálcio, desestruturando o polímero e, conseqüentemente, degradando a poliamida, ou seja, reduzindo sua resistência física e, conseqüentemente, a vida útil do tecido filtrante.

A poliamida é facilmente afetada por fatores que interferem com as ligações de hidrogênio, porque muitas de suas propriedades mecânicas, especialmente a resistência à tração, dependem diretamente delas. A figura 5.47 mostra a representação da estrutura química da poliamida sob esforço mecânico de tração.

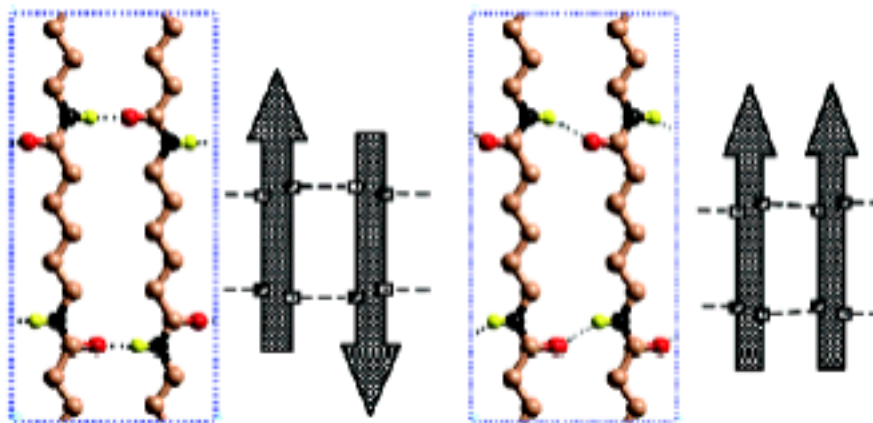


Figura 5.47 – Esquema representativo da estrutura de uma poliamida sob esforço mecânico ^[35]

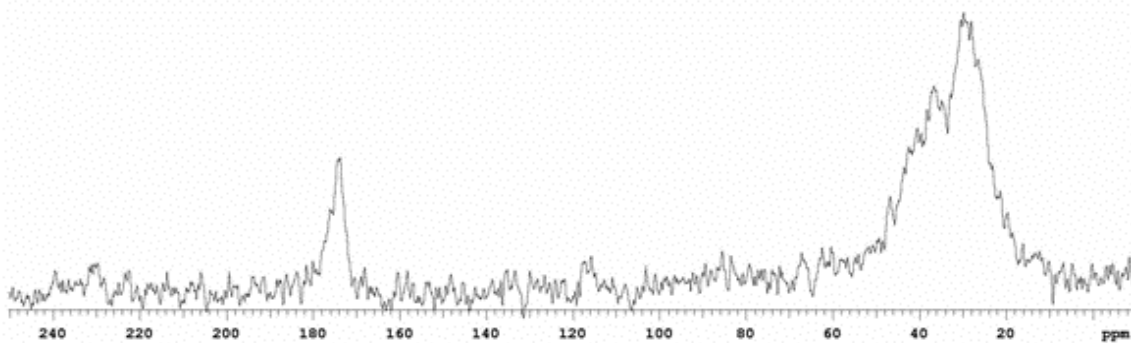
Grupo 01 – Avaliar a influência da elevada alcalinidade e dureza da água do filtrado e água de processo.

Amostra 01 - Tecido filtrante de poliamida novo.

Amostra 02 - Tecido filtrante de poliamida exposto ao filtrado coletado na área industrial.

Amostra 03 - Tecido filtrante exposto à água de processo corrigindo o pH com cal hidratada até 11,5.

As figuras 5.48 a 5.51 mostram a análise comparativa do tecido filtrante novo com um tecido exposto à água de processo corrigindo o pH com cal hidratada até 11,5 e um tecido filtrante exposto ao filtrado coletado na área industrial.



Erro!

Figura 5.48 – Espectro RMN do tecido filtrante de poliamida exposto ao filtrado.

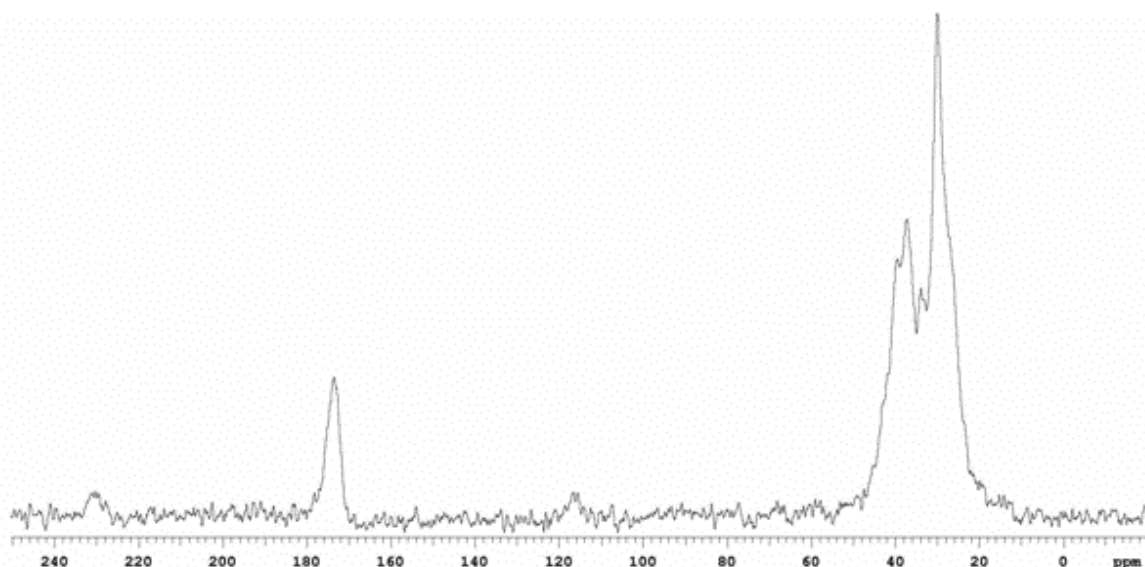
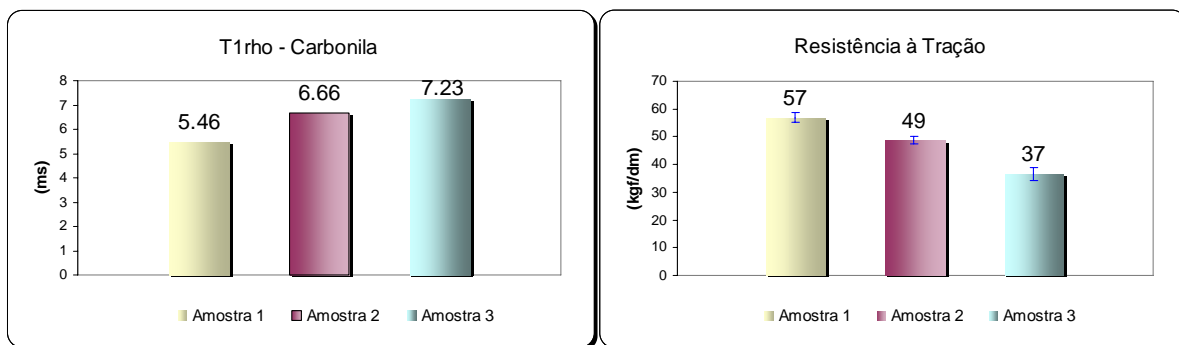


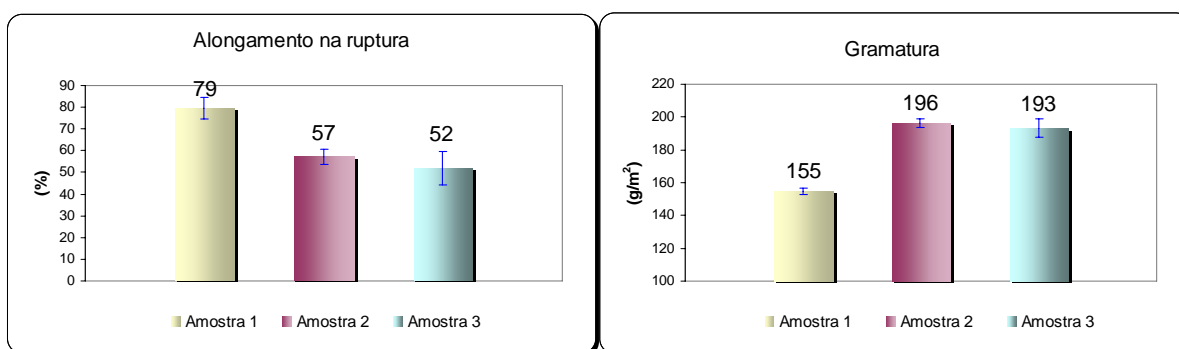
Figura 5.49 – Espectro RMN do tecido filtrante de poliamida exposto à água de processo, corrigindo o pH com cal hidratada até 11,5.



(a) Valores de T1 ρ

(b) Valores de resistência à tração

Figura 5.50 – Valores comparativos de T1 ρ e resistência à tração das amostras do Grupo 1.



(a) Alongamento na ruptura

(b) Gramatura

Figura 5.51 – Valores comparativos de alongamento e gramatura das amostras do Grupo 1.

Os resultados dos ensaios das amostras de tecidos de poliamida do Grupo 01, mostrado nas figuras 5.48 a 5.51, apresentaram uma tendência nos resultados, ou seja, quando a resistência à tração diminui, o valor de T1 ρ aumenta. No Grupo 1, o tecido filtrante de poliamida novo apresentou maior resistência à tração e os outros dois tecidos apresentaram uma redução à resistência à tração e aumento no valor de T1 ρ . Vale ressaltar que, tanto a água do filtrado coletado na área industrial e a água de processo com o pH corrigido para 11,5 com cal hidratada, utilizadas na metodologia possuem valores elevados de alcalinidade e dureza total muito semelhante, pois ambas possuem uma supersaturação de cal hidratada. A diferença básica entre as duas águas é a quantidade de sólidos sedimentáveis na água do filtrado, devido à presença de partículas ultrafinas de minério de ferro e outros reagentes do processo industrial.

Desta forma, quanto menor o valor de T1 ρ , menor será a mobilidade da carbonila. Conseqüentemente, quanto maior o número de ligações de hidrogênio, mais estruturada estará a poliamida e menor será a mobilidade da carbonila. À medida que as ligações de hidrogênio

começam a se romper, pela complexação do cálcio e coordenação com o oxigênio da carbonila, a cadeia polimérica torna-se mais flexível, devido à maior mobilidade da carbonila, com isso o valor de $T1\rho$ aumenta. Assim, podemos afirmar que quanto maior o valor de $T1\rho$, menor deverá ser a resistência à tração. Este mesmo comportamento foi observado nos demais ensaios realizados.

Grupo 02 – Avaliar a influência da polpa de minério e da cal hidratada na degradação da poliamida.

Amostra 01 - Tecido filtrante de poliamida novo.

Amostra 04 - Tecido filtrante exposto a uma polpa de minério de ferro sem dosagem de cal hidratada.

Amostra 05 - Tecido filtrante exposto a uma polpa de minério de ferro, corrigindo o pH com cal hidratada até 11,5.

As figuras 5.52 a 5.55 mostram a análise comparativa do tecido filtrante novo com um tecido exposto a uma polpa de minério de ferro (70 % sólidos), sendo a primeira condição sem a adição de cal hidratada e a segunda, com a adição de cal hidratada e pH = 11,5. O fator preponderante nesta análise comparativa é a adição de cal hidratada.

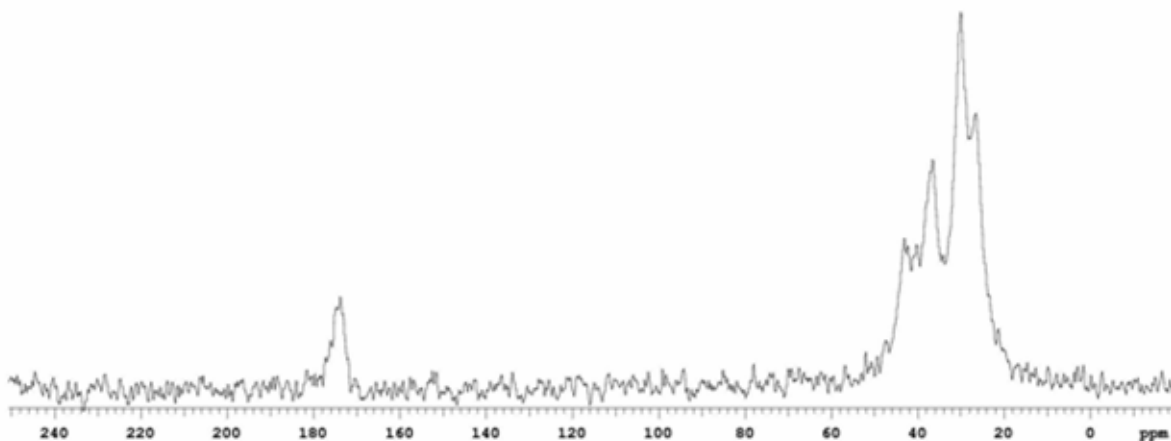


Figura 5.52 – Espectro RMN do tecido filtrante de poliamida exposto a uma polpa de minério de ferro sem dosagem de cal hidratada.

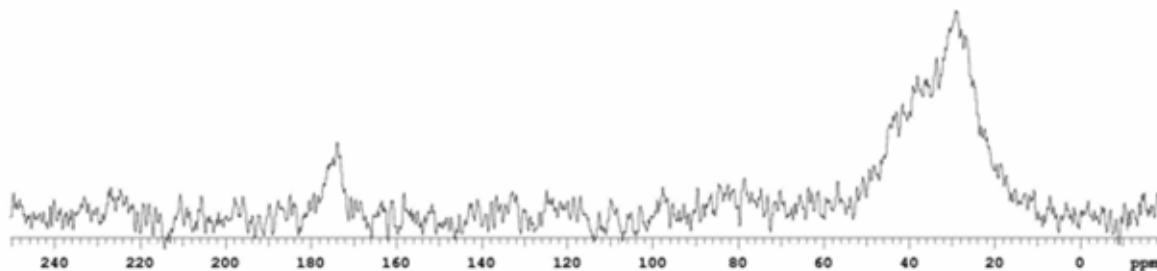
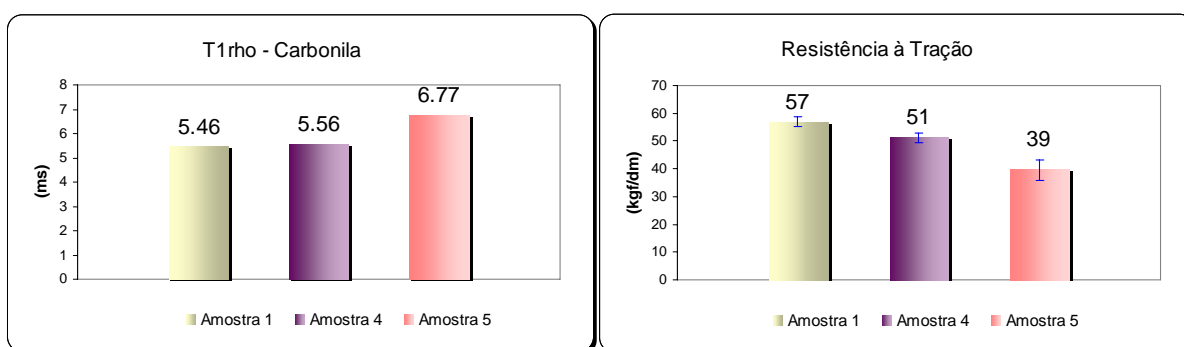


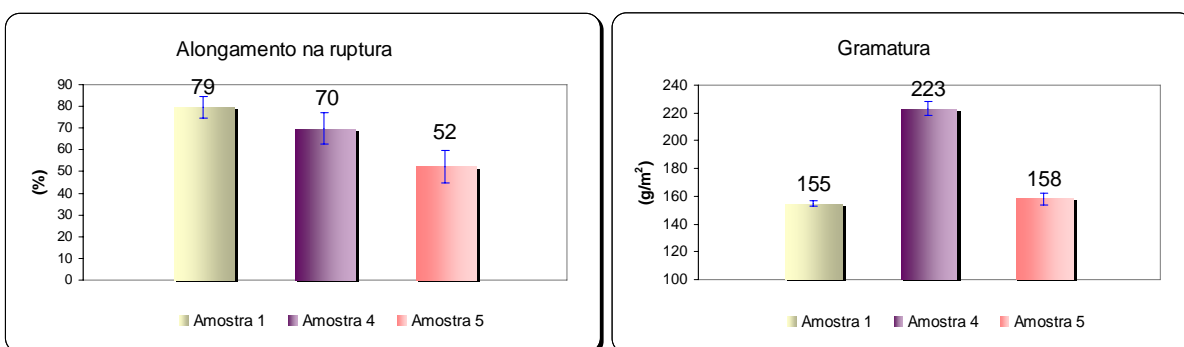
Figura 5.53 – Espectro RMN do tecido filtrante de poliamida exposto a uma polpa de minério de ferro, corrigindo o pH com cal hidratada até 11,5.



(a) Valores de T1ρ

(b) Valores de resistência à tração

Figura 5.54 – Valores comparativos de T1ρ e resistência à tração das amostras do Grupo 2



(a) Alongamento na ruptura

(b) Gramatura

Figura 5.55 – Valores comparativos de alongamento e gramatura das amostras do Grupo 2.

Os resultados dos ensaios das amostras de tecidos de poliamida do Grupo 02 apresentaram a mesma tendência do Grupo 1. Pode-se afirmar que 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 os espectros do tecido de poliamida exposto a uma

polpa de minério de ferro sem dosagem de cal hidratada tiveram uma boa relação sinal-ruído, podendo ser avaliado normalmente. Avaliando os espectros de RMN 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.

A redução dos valores de alongamento na ruptura da amostra 2 deve-se, exclusivamente, à presença de partículas ultrafinas e coloidais nos filamentos das tramas do tecido. Esta afirmação pode ser comprovada pela análise dos resultados de gramatura, onde a amostra 2 apresentou um valor muito maior que os demais tecidos. Este resultado está diretamente relacionado ao estado de agregação das partículas de minério.

Agentes coagulantes criam condições favoráveis à agregação de partículas de minérios pela neutralização de cargas superficiais e, assim, reduzindo a repulsão interpartículas. Essas cargas superficiais podem ser afetadas também pelo pH, por isso seu controle é essencial. No processo industrial da Samarco, a polpa é processada na etapa de filtração com pH fortemente alcalino (pH = 11,0 a 11,5), devido a uma supersaturação de cal hidratada. Neste nível de pH a cal hidratada torna-se um ótimo coagulante e reduz a repulsão eletrostática das partículas de minério, minimizando a tendência de cegamento, ou seja, a impermeabilização do tecido filtrante.

O controle do pH, portanto, torna-se ainda mais importante, devido ao percentual de partículas ultrafinas e coloidais do minério de ferro processado na Samarco, pois cerca de 20 % de todo o material está abaixo de 10 μm e cerca de 3 % está abaixo de 1 μm . A redução do pH para níveis abaixo de 11,0 altera o estado de agregação das partículas de minério de ferro, reduzindo a produtividade, aumentando a umidade final e contribuindo para a redução da permeabilidade do tecido filtrante.

Grupo 03 – Avaliar a influência do reagente, na mesma faixa de pH, na degradação da poliamida.

Amostra 01 - Tecido filtrante de poliamida novo.

Amostra 03 - Tecido filtrante exposto à água de processo corrigindo o pH com cal hidratada até 11,5.

Amostra 06 - Tecido filtrante exposto à água de processo corrigindo o pH com hidróxido de sódio até 11,5.

As figuras 5.56 a 5.58 mostram a análise comparativa do tecido filtrante novo com um tecido exposto à água de processo, corrigindo o pH com cal hidratada até 11,5 e água de processo, corrigindo o pH com hidróxido de sódio até 11,5. O fator preponderante nesta análise comparativa é o reagente utilizado para atingir a faixa de pH=11,5.

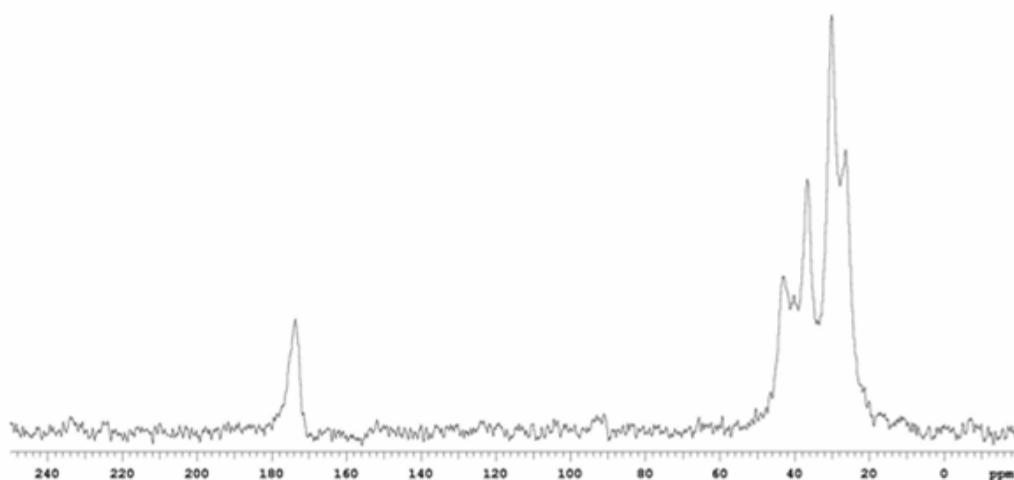
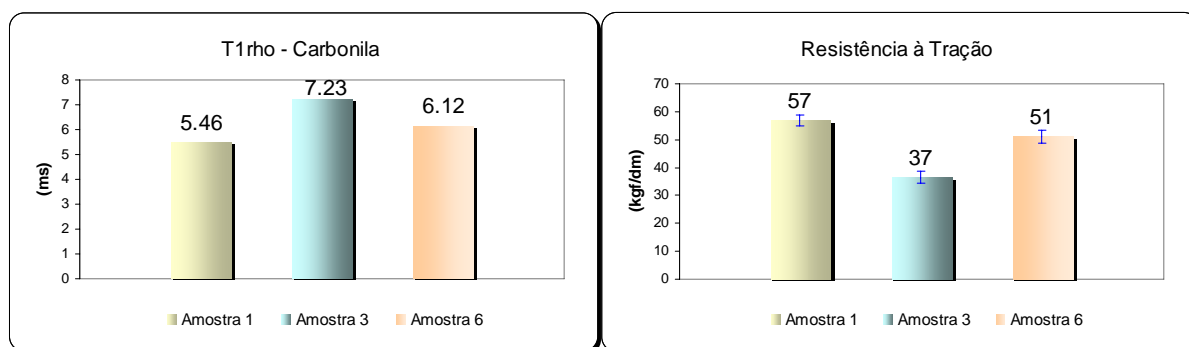


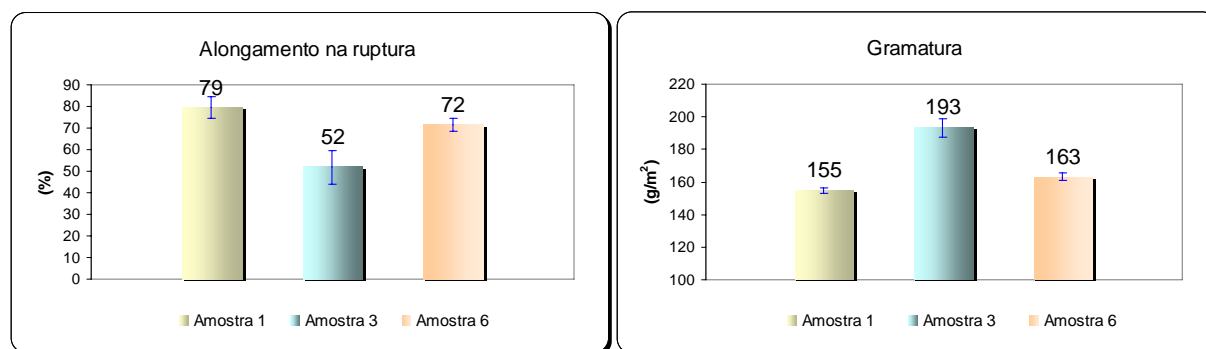
Figura 5.56 – Espectro RMN do tecido filtrante de poliamida exposto à água destilada, corrigindo o pH com hidróxido de sódio até 11,5.



(a) Valores de T1 ρ

(b) Valores de resistência à tração

Figura 5.57 – Valores comparativos de T1 ρ e resistência à tração das amostras do Grupo 3.



(a) Alongamento na ruptura

(b) Gramatura

Figura 5.58 – Valores comparativos de alongamento e gramatura das amostras do Grupo 3.

Os resultados dos ensaios das amostras de tecidos de poliamida do Grupo 03 apresentaram a mesma tendência anterior. Observa-se uma redução significativa na resistência do tecido filtrante, na presença de cal hidratada, em comparação com o tecido novo e o tecido exposto à água com hidróxido de sódio. O valor de $T1\rho$ da amostra 6 é mais elevado que a amostra 1 e esse resultado se reflete também nos resultados de resistência à tração e no alongamento na ruptura, porém a redução destes fatores pode ser considerada pequena e não parece ser significativa para o processo de degradação da poliamida. Novos estudos fazem-se necessários para entender e quantificar a influência do pH na degradação da poliamida.

Grupo 04 – Avaliar a influência dos reagentes do processo de flotação na degradação da poliamida.

Amostra 01 - Tecido filtrante de poliamida novo.

Amostra 06 - Tecido filtrante exposto à água destilada com NaOH e pH= 11,5

Amostra 07 - Tecido filtrante exposto à água destilada com amido gelatinizado por soda cáustica.

Amostra 08 - Tecido filtrante de poliamida exposto à água destilada com amina.

As figuras 5.59 a 5.62 mostram a análise comparativa do tecido filtrante novo com um tecido exposto à água destilada e NaOH com pH=11,5, um tecido exposto à água destilada com amido gelatinizado e outro com água destilada com amina. O fator preponderante, nesta análise comparativa, é avaliar se os reagentes utilizados no processo de flotação influenciam na degradação da poliamida.

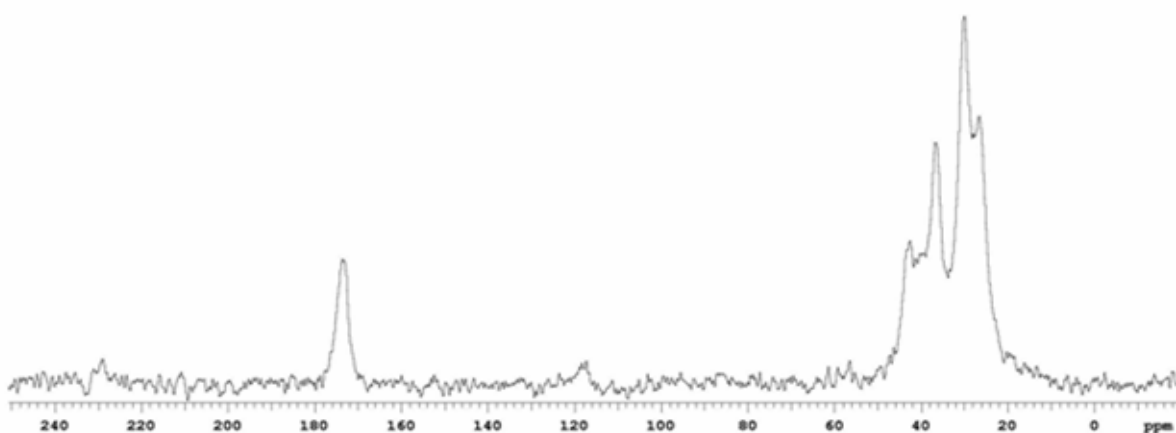


Figura 5.59 – Espectro RMN do tecido filtrante de poliamida exposto à água destilada com amido gelatinizado por soda cáustica.

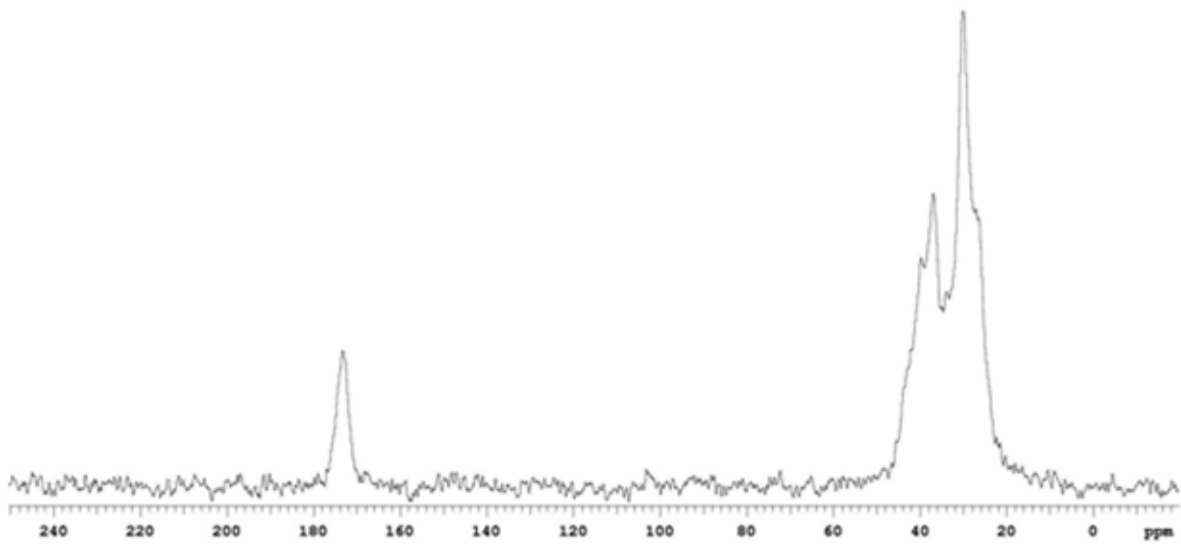
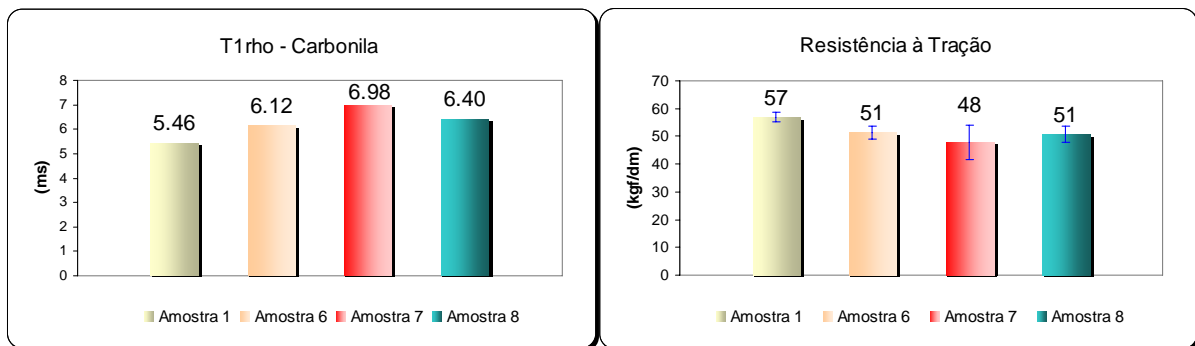


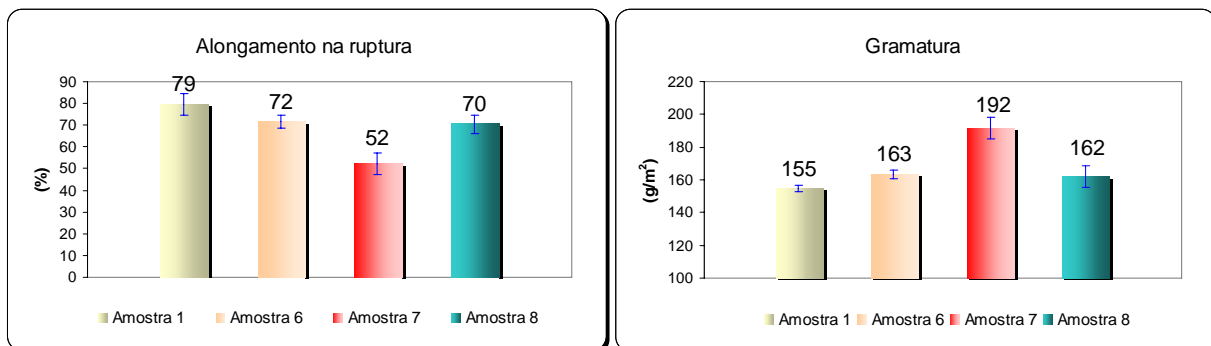
Figura 5.60 – Espectro RMN do tecido filtrante de poliamida exposto à água destilada com amina.



(a) Valores de T1 ρ

(b) Valores de resistência à tração

Figura 5.61 – Valores comparativos de T1 ρ e resistência à tração das amostras do Grupo 4.



(a) Alongamento na ruptura

(b) Gramatura

Figura 5.62 – Valores comparativos de alongamento e gramatura das amostras do Grupo 4.

Observa-se que o valor de $T1\rho$ da amostra 7 é mais elevado que a amostra 1 e esse resultado se reflete também nos resultados de resistência à tração, no alongamento na ruptura e, principalmente, no de gramatura.

A primeira hipótese para entender este resultado está ligada à metodologia utilizada na preparação da amostra em laboratório. Após a gelatinização do amido de milho, com hidróxido de sódio, foi dosado cerca de 1,5 kg/TMS em uma cuba para exposição do tecido filtrante. Após 100 horas, amostras desse tecido foram enviadas para realização dos ensaios das figuras 5.59 a 5.62. Provavelmente, resíduos deste amido ficaram depositados nas tramas do tecido, aumentando a gramatura e afetando o resultado de alongamento na ruptura.

Na área industrial, o amido gelatinizado é utilizado no processo de Flotação como depressor do minério de ferro, posteriormente, esse minério passa por etapa de moagem secundária para adequar a granulometria ao processo de bombeamento de polpa no mineroduto. Portanto, espera-se que todo o amido tenha sido gelatinizado e nenhum resíduo chegue ao processo de filtração.

Pouco se sabe sobre a presença deste reagente no processo de filtração e, principalmente, sua interferência no fenômeno de cegamento e/ou degradação da poliamida. Para um melhor entendimento do resultado com este reagente, foram realizados outros estudos para tentar entendê-lo, os quais serão descritos no item 5.6.

Grupo 05 – Avaliar a influência da água do *batch* na degradação da poliamida.

Amostra 01 - Tecido filtrante de poliamida novo.

Amostra 09 - Tecido filtrante de poliamida exposto à água do *batch* do início do bombeamento do mineroduto em Germano.

Amostra 10 - Tecido filtrante de poliamida exposto à água do *batch* do final do bombeamento do mineroduto em Ponta Ubu.

As figuras 5.63 a 5.67 mostram a análise comparativa do tecido filtrante novo com um tecido exposto à água do *batch*, em Germano e Ponta Ubu. O fator preponderante nesta análise comparativa é avaliar se a água contida na polpa de minério de ferro influencia na degradação da poliamida.

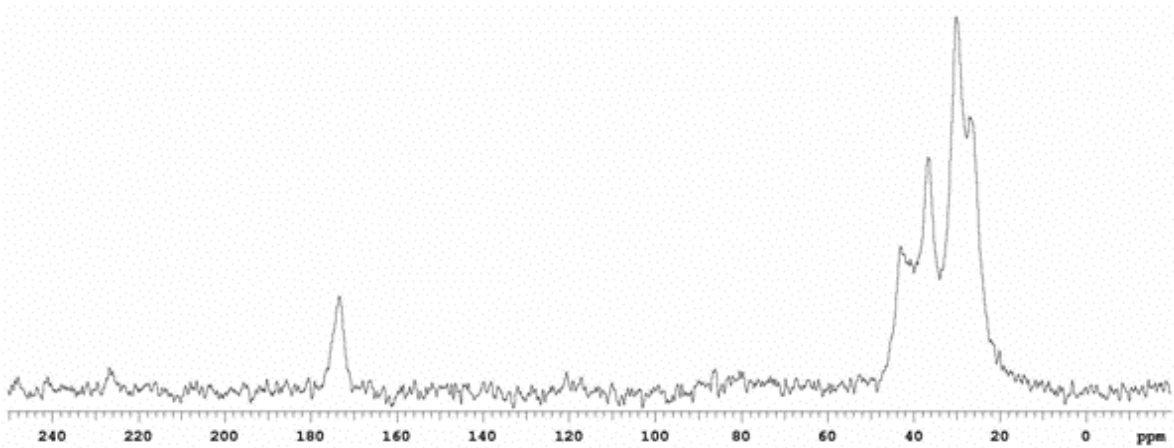


Figura 5.63 – Espectro RMN do tecido filtrante de poliamida exposto à água do batch de Germano.

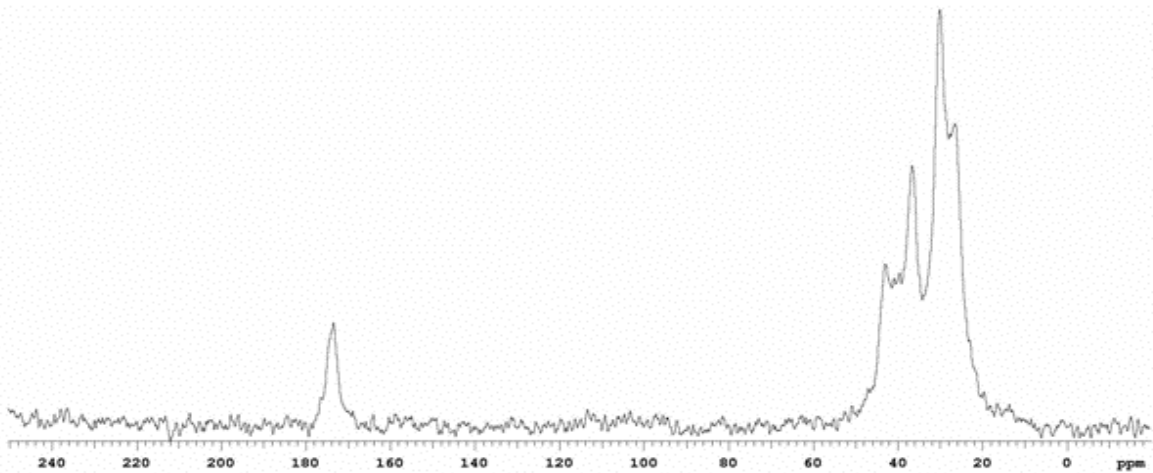
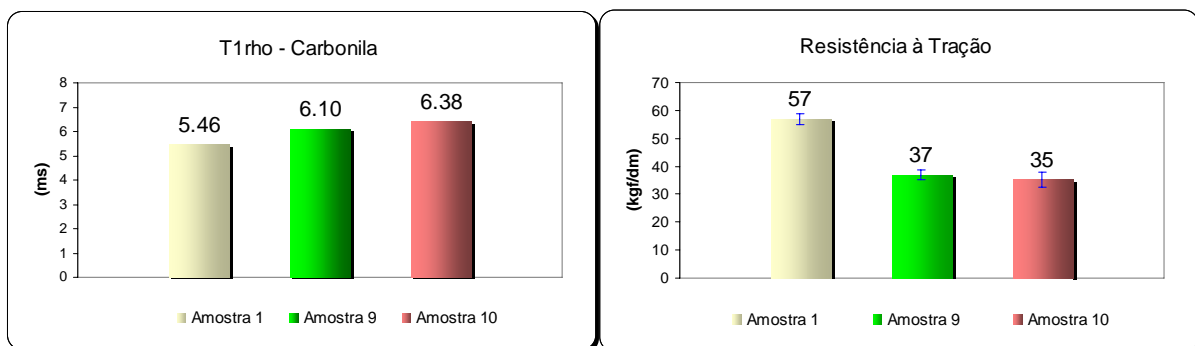


Figura 5.64 – Espectro RMN do tecido filtrante de poliamida exposto à água do batch de Ponta Ubu.



(a) Valores de $T1\rho$

(b) Valores de resistência à tração

Figura 5.65 – Valores comparativos de $T1\rho$ e resistência à tração das amostras do Grupo 5.

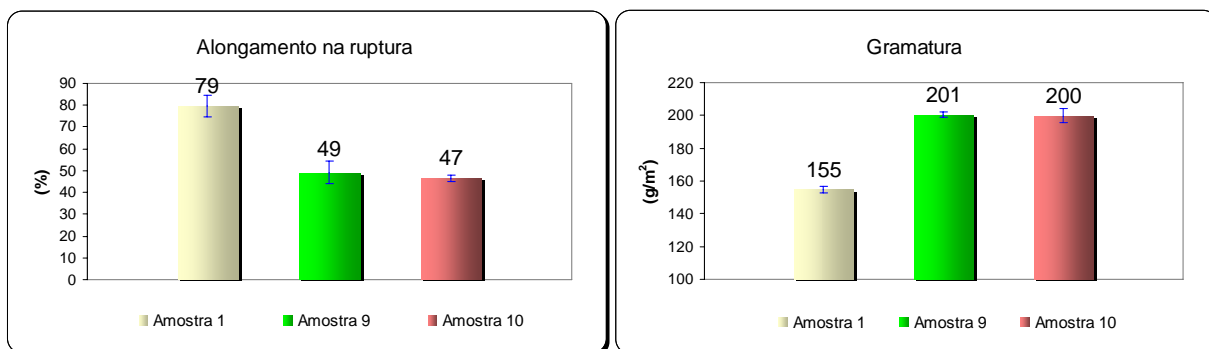


Figura 5.66 – Valores comparativos de alongamento e gramatura das amostras do Grupo 5.

As figuras 5.63 a 5.66 mostram a análise comparativa do tecido filtrante novo com um tecido exposto à água do batch de Germano e água do batch de Ponta Ubu. O fator preponderante nesta análise comparativa é avaliar se a água coletada na polpa de minério de ferro, no início do bombeamento do mineroduto (Germano – MG) ou no final do bombeamento (Ponta Ubu - ES) influenciam na degradação da poliamida.

Observa-se que o valor de $T1\rho$ da amostra 9 é muito semelhante ao valor de $T1\rho$ da amostra 10. O mesmo comportamento é observado nos demais ensaios, mostrando, portanto, que a degradação da poliamida é muito semelhante nestas duas condições. As duas amostras possuem a mesma dosagem de cal hidratada e foram coletadas no mesmo batch. Os resultados indicam que o principal fator responsável pela degradação é a supersaturação de cal hidratada na polpa de minério de ferro.

Grupo 06 – Avaliar a ocorrência de hidrólise na degradação fibra da poliamida.

Amostra 01 - Tecido filtrante de poliamida novo.

Amostra 11 - Tecido filtrante de poliamida exposto à água destilada.

As figuras 5.67 a 5.70 mostram a análise comparativa do tecido filtrante novo com um tecido exposto à água destilada. O fator preponderante nesta análise é verificar a ocorrência de hidrólise na fibra da poliamida.

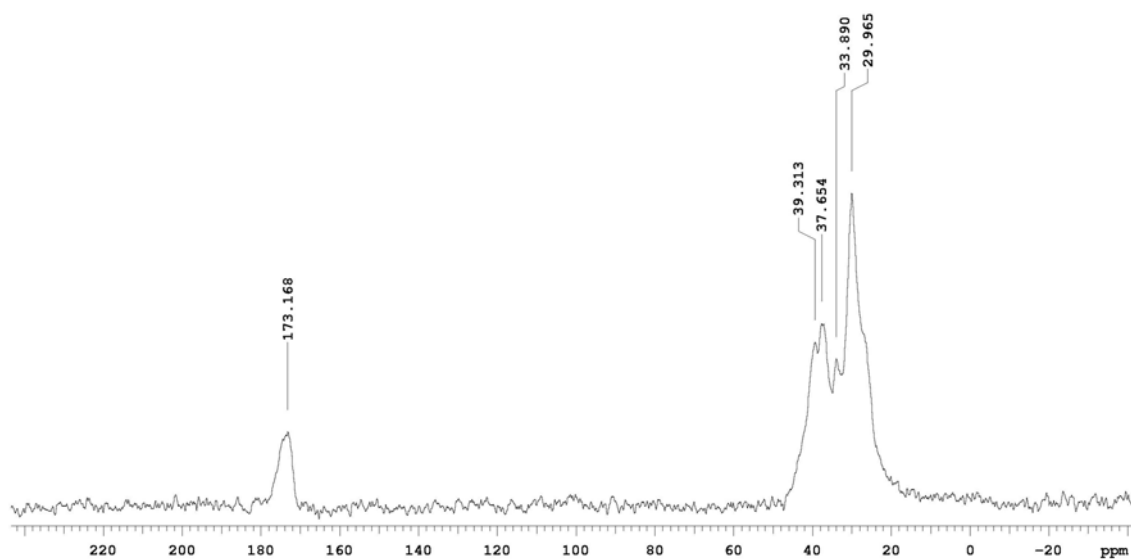
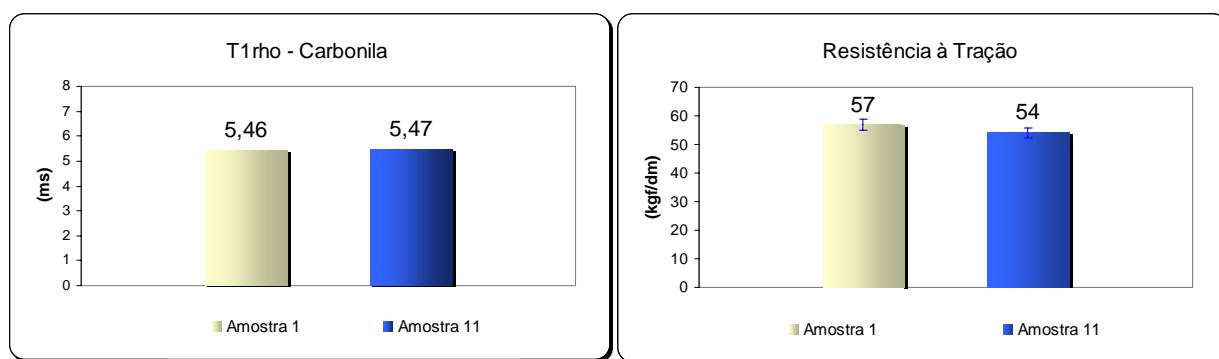


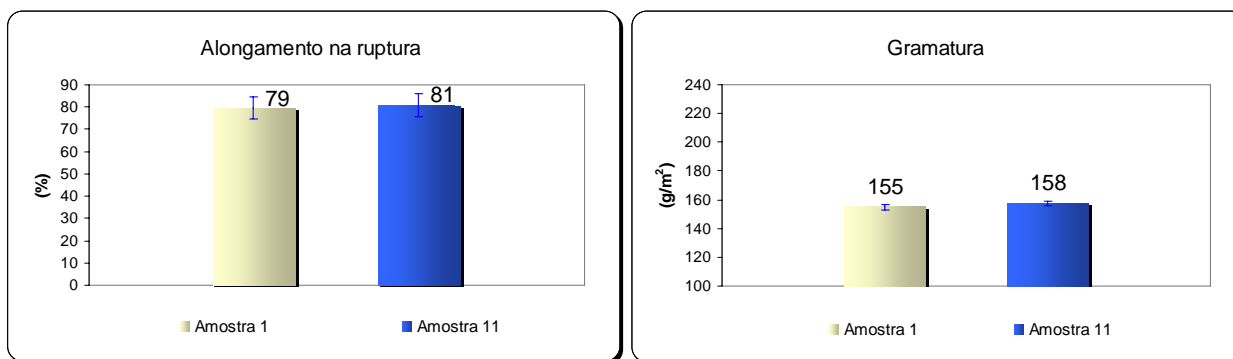
Figura 5.67 – Espectro RMN do tecido filtrante de poliamida exposto à água destilada.



(a) Valores de $T1\rho$

(b) Valores de resistência à tração

Figura 5.68 – Valores comparativos de $T1\rho$ e resistência à tração das amostras do Grupo 6.



(a) Alongamento na ruptura

(b) Gramatura

Figura 5.69 – Valores comparativos de alongamento e gramatura das amostras do Grupo 6.

A análise comparativa do Grupo 6 mostra que, no período de exposição de 100 horas deste estudo, não foi detectado a ocorrência hidrólise nas fibras de poliamida, ou seja, uma reação química de degradação iniciada pela água levando a uma cisão da cadeia polimérica. Este resultado é idêntico ao relatado por Santos ^[13] em 2001.

5.6 – INFLUÊNCIA DO AMIDO GELATINIZADO NA VIDA ÚTIL DO TECIDO FILTRANTE

O amido é um polissacarídeo formado por dois componentes básicos: a amilose e a amilopectina, que estão presentes em quantidades variáveis. A amilose é formada por unidades de D-glucose unidas linearmente por ligações α -1,4 e possui uma extremidade redutora e outra não-redutora. Seu peso molecular pode variar de alguns milhares, por isso um amido é utilizado como floculante.

Colocando iodo em uma amostra de amido pode-se verificar que a amilose fica com uma cor azul, característica do tratamento com iodo, devido ao fato do iodo intercalar-se em uma posição específica no interior da estrutura helicoidal que a amilose assume quando suspensa na água. ^[36]

A amilopectina é um polissacarídeo ramificado. Na sua molécula, cadeias mais curtas de glucose ligadas por α -1,4 são também unidas entre si por ligações α -1,6. A amilopectina tratada com iodo exibe uma coloração entre púrpura e vermelho. ^[36]

A gelatinização do amido com hidróxido de sódio forma uma goma quando em suspensão em água. Aparentemente, a formação dessa goma destrói, ao menos em parte, a estrutura helicoidal da amilose, o que implica na não formação da cor azul específica com a reação do iodo, entretanto o ensaio característico com iodo para caracterizar o amido não se aplica no caso da polpa de minério de ferro.

Para avaliar a possível influência do amido na redução da vida útil do tecido filtrante foram realizadas duas etapas distintas:

- 1- Extração da fase orgânica impregnada no tecido filtrante, por meio de extratores tipo *Soxhlet*;
- 2- Hidrólise ácida do extrato orgânico obtido com posterior caracterização química por meio de ensaios qualitativos;

Metodologia utilizada:

Pesaram-se 35 g de tecido impregnado com minério e transferiu-se para extrator tipo *Soxhlet*.

Extraiu-se a amostra com cerca de 150 mL de álcool etílico absoluto, p.a., durante 40 horas à temperatura de ebulição do álcool (~72 °C). O extrato alcoólico, assim obtido, possuía cor amarelada e total limpidez desprovido, portanto, de qualquer material em suspensão. No final desta etapa, o extrato foi evaporado em chapa de aquecimento até quase securo. Por esse processo foi obtido um resíduo de natureza oleosa, de cor castanho avermelhado e sem odor. O resíduo oleoso (cerca de 100 microlitros) foi novamente suspenso em 1 mL de água destilada, obtendo-se assim uma mistura de duas fases bem nítidas:

- a- Fase sólida - precipitado sem aparente definição cristalográfica;
- b- Fase líquida – líquido de cor castanho avermelhada.

O teste qualitativo para carboidratos solúveis não foi conclusivo. Pela natureza oleosa do extrato obtido, e pelo fato dele ser totalmente solúvel em solvente orgânico (álcool etílico) e somente parcialmente solúvel em água, pode-se afirmar que se trata de um extrato que, certamente, contém substâncias de natureza orgânica, porém não foi possível quantificá-lo para iniciar uma avaliação da sua influência na vida útil do tecido filtrante.

Outras técnicas foram utilizadas na tentativa de avaliar e quantificar a presença de amido no tecido, entre elas, a Espectroscopia Raman, FT-Raman, FT-IR e RMN, mas nenhuma evidência de sua presença foi encontrada.

5.7 – ALTERNATIVA TÉCNICA PARA AUMENTAR A VIDA ÚTIL DO TECIDO FILTRANTE DE POLIAMIDA.

A alternativa técnica para aumentar a vida útil do tecido filtrante foi desenvolvida por meio do monitoramento dos tecidos industriais, que determinou a região do tecido filtrante, onde ocorre a maior incidência de rasgos devido à degradação da poliamida.

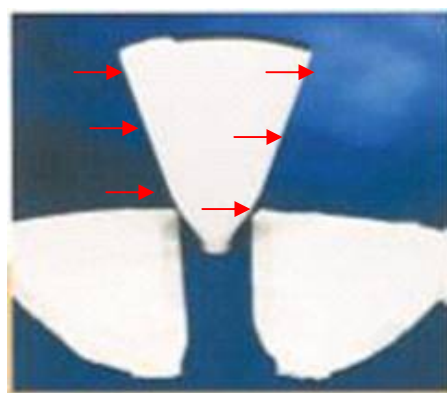


Figura 5.70 – Região de maior incidência de rasgos no tecido filtrante.

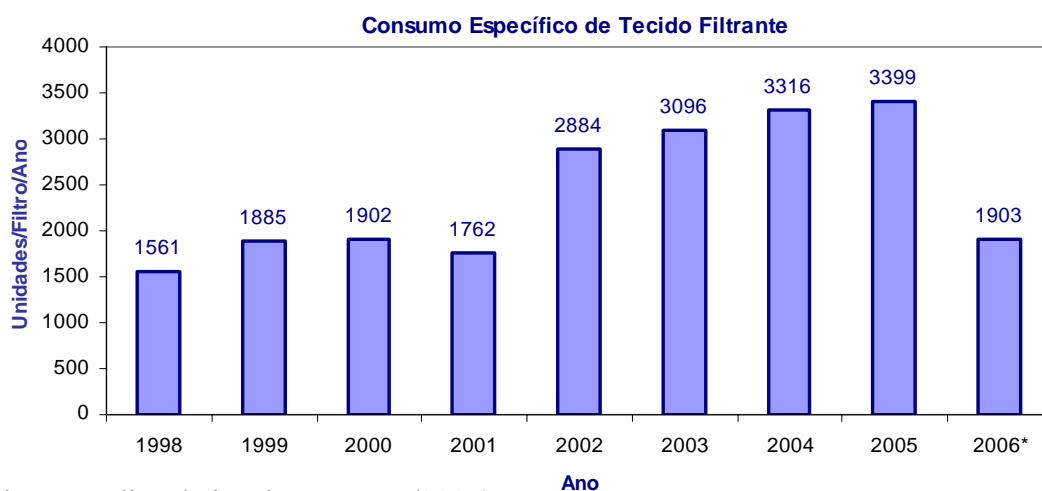
Essa região é a mais afetada devido ao esforço mecânico a que o tecido filtrante é submetido durante a etapa de sopro para desprendimento da torta de filtragem, bem como, ao atrito do tecido no tirante (peça que auxilia a fixação dos setores) na montagem dos setores do filtro a disco. Para minimizar os rasgos nesta região foi desenvolvido, junto ao fornecedor de tecido filtrante, um reforço lateral do mesmo material do tecido, como mostra a figura 5.71.



Figura 5.71 – Tecido filtrante com reforço lateral.

Esta proteção não reduziu a área filtrante e não alterou a formação, secagem ou desprendimento da torta de filtragem, portanto não alterou o processo de filtração.

Esta ação está em fase de implantação industrial desde o início de janeiro de 2006 e os primeiros resultados indicam um aumento de 43 % na vida útil do tecido, como mostra a figura 5.72.



(* Valores médios de janeiro a março/2006)

Figura 5.72 – Consumo específico de tecido filtrante.

Outra alternativa em desenvolvimento é a utilização de um produto químico que possa bloquear ou minimizar a degradação da fibra de poliamida. O produto em desenvolvimento é uma emulsão à base de PTFE (Politetrafluoretileno).

O produto químico utilizado nos testes preliminares foi o Oleophobol® que é produzido pela empresa CIBA®, em parceria com a empresa a DuPont®.

Oleophobol® é um PTFE constituído de cadeias de átomos de carbono e flúor por meio de um processo denominado de telomerização, onde o próprio processo permite domínio sobre o tamanho da cadeia química, a distância entre os átomos e sua forma linear. [37]

O PTFE forma uma barreira molecular em torno das fibras de poliamida, proporcionando uma forte repelência (capacidade de não umectar, não existindo molhagem do tecido) à água, óleo e demais impurezas líquidas impedindo, portanto, a absorção dos mesmos, pelos fios da poliamida.

O PTFE altera a repelência a líquido ou óleo e a impermeabilidade (propriedade de impedir a passagem de líquidos, quer ocorra ou não a molhagem ou umectação do tecido) sem alterar a permeabilidade ao ar. Essa aplicação pode ser realizada em qualquer tipo de tecido ou fibra, sem a necessidade de alterar a textura do tecido filtrante, conforme mostra a figura 5.73.

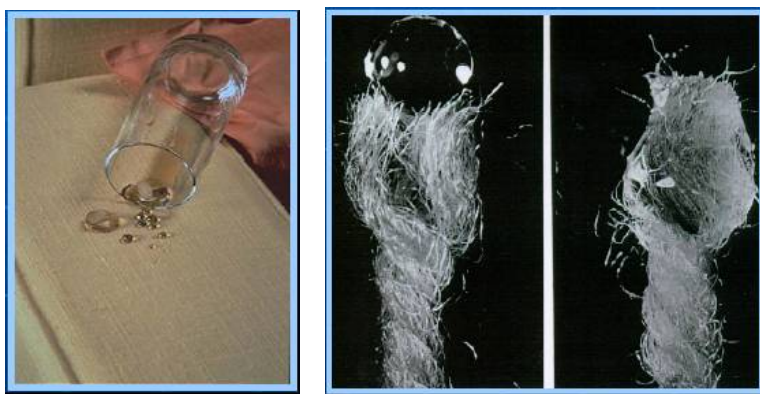


Figura 5.73 – Repelência à água devido à aplicação de PTFE nas fibras do tecido. [37]

Estudo semelhante realizado por LAKSHMINARAYANAN et al [15] mostrou que a adição de uma solução contendo PVA - Poli(álcool vinílico) nas fibras de Poliamida 66, promoveram a adsorção deste polímero na superfície das fibras, formando um “coating”. A exposição destas fibras em uma solução supersaturada de bicarbonato de cálcio ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$) favoreceu o aparecimento da nucleação seletiva de várias formas carbonato de cálcio (calcita e aragonita). [15]

Nesta dissertação a aplicação do PTFE foi realizada por meio da imersão do tecido de poliamida em uma solução contendo uma emulsão de PTFE, em seguida o tecido foi passado entre dois cilindros “espremedores” para retirar o excesso de produto e secado em forno a uma temperatura média, durante um tempo controlado.



Figura 5.74 – Equipamento contendo cilindros “espremedores” utilizado para retirar o excesso de PTFE do tecido filtrante.

A polimerização completa este processo, cujo tecido é submetido, durante um tempo controlado, a uma alta temperatura. É nesta fase que ocorre a fixação do PTFE nas fibras do tecido de poliamida.



Figura 5.75 – Equipamento utilizado para polimerizar o PTFE no tecido filtrante.

A possibilidade de utilização industrial desta alternativa está ligada à identificação da melhor concentração de PTFE, para formação de um *coating* na fibra de poliamida, que possa bloquear a complexação dos íons de cálcio com a carbonila e manter as propriedades do PTFE no tecido filtrante, a médio ou longo prazo.

A concentração de PTFE utilizada no tecido filtrante de poliamida para realização de um teste industrial foi de 10 %, seguindo recomendação do fornecedor.

TABELA 5.7 - ESPECIFICAÇÃO DO TECIDO FILTRANTE DE POLIAMIDA COM *COATING* DE PTFE.

| Item | Propriedade |
|--|---|
| Fibra | Poliamida |
| Tipo de Fio: Trama / Urdume | Multifilamento / Multifilamento |
| Contextura | Sarja |
| Acabamento | Calandrado / Termofixado / <i>Coating</i> de PTFE |
| Gramatura | 180 – 200 g / m ² |
| Permeabilidade ao Ar (diferencial de pressão de ½” de água) | 140 – 160 CFM / ft ² |
| Absorção de umidade | 0 % |

A tabela 5.7 mostra as características do tecido filtrante poliamida após a aplicação de PTFE. Uma amostra deste tecido de poliamida com *coating* de PTFE foi submetida a dezenas de ensaios de filtração em laboratório (*Leaf test*) e, logo após, foi realizada uma verificação para examinar o efeito da dosagem do PTFE ainda era observado no tecido. A figura 5.76 mostra que a repelência e impermeabilização ainda podiam ser observadas, demonstrando a eficiência do processo de polimerização do PTFE na fibra de poliamida.



Figura 5.76 – Efeito de repelência e impermeabilização do tecido filtrante, após *coating* de PTFE, antes e após a realização de ensaios de filtração.

A eficiência da utilização do PTFE nas fibras da poliamida e a mensuração dos ganhos desta alternativa técnica foram constatados em um teste comparativo realizado em um filtro industrial.

Montaram-se 50 % dos tecidos filtrantes sem *coating* de PTFE e os demais 50 % foram montados com tecidos com *coating* de PTFE. As características destes tecidos estão descritas nas tabelas 5.1 e 5.7, respectivamente.

Foram realizados os monitoramentos da produtividade, umidade residual do *pellet feed* e percentual de sólidos no filtrado (medição da passagem de partículas minerais pelas tramas e urdume do tecido filtrante) como mostra as figuras 5.77 a 5.80.

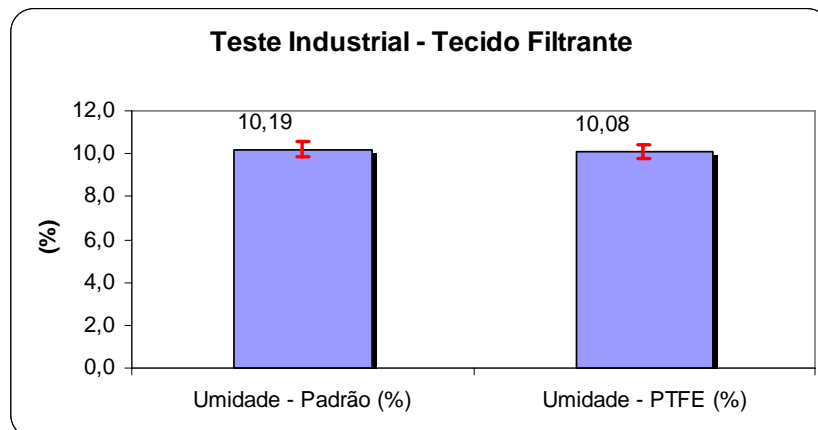


Figura 5.77 – Valores médios de umidade durante teste industrial

Comparação de médias utilizando o software MINITAB® Release 14.1

Two-Sample - T-Test and CI: Umidade Padrão (%); Umidade PTFE (%)

Two-sample T para Umidade Padrão (%) x Umidade PTFE (%)

| | Nº de amostras | Média | Desvio Padrão |
|--------------------|----------------|--------|---------------|
| Umidade Padrão (%) | 21 | 10,196 | 0,346 |
| Umidade PTFE (%) | 21 | 10,087 | 0,308 |

Diferença = média (Umidade Padrão (%)) - média (Umidade PTFE (%))

Diferença estimada: 0,109

Diferença para 95 % do intervalo de confiança: (-0,095105; 0,314152)

Diferença do T-Test = 0 (vs not =): T-Valor = 1,08 P-Valor = 0,286

Os resultados do teste industrial indicam que, no nível de confiança de 95 %, não podemos afirmar que a média dos resultados de umidade sejam diferentes.

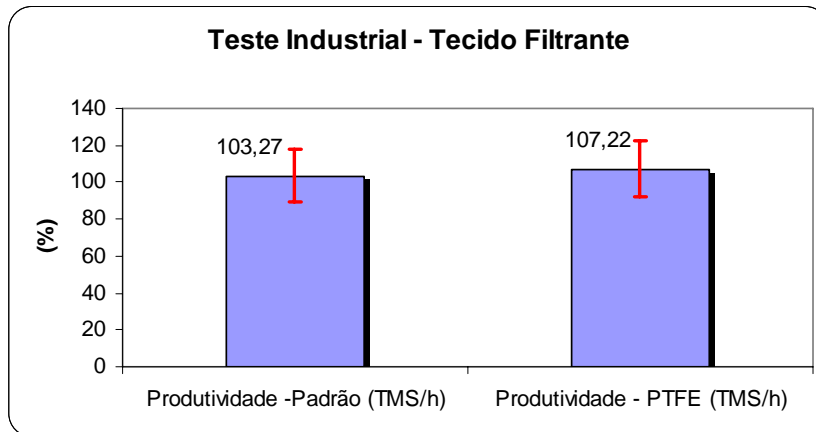


Figura 5.78 – Valores médios de produtividade durante teste industrial

Comparação de médias utilizando o software MINITAB® Release 14.1

Two-Sample - T-Test and CI: Produtividade Padrão; Produtividade PTFE

Two-sample T para Produtividade Padrão (TMS/h) x Produtividade PTFE (TMS/h)

| | Nº de amostras | Média | Desvio Padrão |
|-------------------------------|----------------|-------|---------------|
| Produtividade tecido Padrão | 21 | 103,3 | 14,4 |
| Produtividade tecido com PTFE | 21 | 107,2 | 15,3 |

Diferença = média (Produtividade Padrão (TMS/h)) - média (Produtividade PTFE (TMS/h))

Diferença estimada: -3,94857

Diferença para 95 % do intervalo de confiança: (-13,20471; 5,30757)

Diferença do T-Test = 0 (vs not =): T-Valor = -0,86 P-Valor = 0,393

Os resultados do teste industrial indicam que, no nível de confiança de 95 %, não podemos afirmar que a média dos resultados de produtividade sejam diferentes.

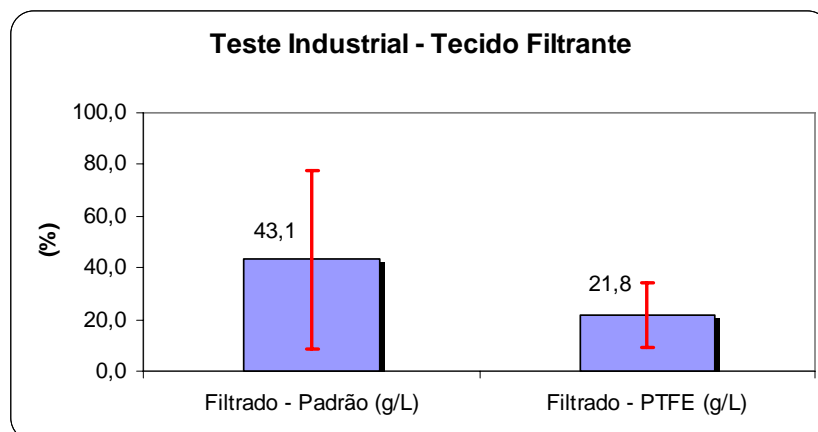


Figura 5.79 – Valores médios de sólidos no filtrado durante teste industrial

Comparação de médias utilizando o software MINITAB® Release 14.1

Two-Sample - T-Test and CI: Filtrado Padrão; Filtrado PTFE

Two-sample T: Filtrado Padrão (g/L) x Filtrado PTFE (g/L)

| | Nº de amostras | Média | Desvio Padrão |
|---------------------------------|----------------|-------|---------------|
| Filtrado: Tecido Padrão (g/L) | 21 | 43,1 | 34,6 |
| Filtrado: Tecido com PTFE (g/L) | 21 | 21,8 | 12,3 |

Diferença = média (Filtrado Tecido Padrão (g/L)) - média (Filtrado Tecido com PTFE (g/L))
Diferença estimada: 21,3

Diferença para 95 % do intervalo de confiança: (4,7770; 37,7753)

Diferença do T-Test = 0 (vs not =): T-Valor = 2,66 P-Valor = 0,014

Os resultados do teste industrial indicam que, no nível de confiança de 95 %, podemos afirmar que a média dos resultados do percentual de sólidos no filtrado são diferentes e que esta diferença é de 21,3 pontos percentuais absolutos.

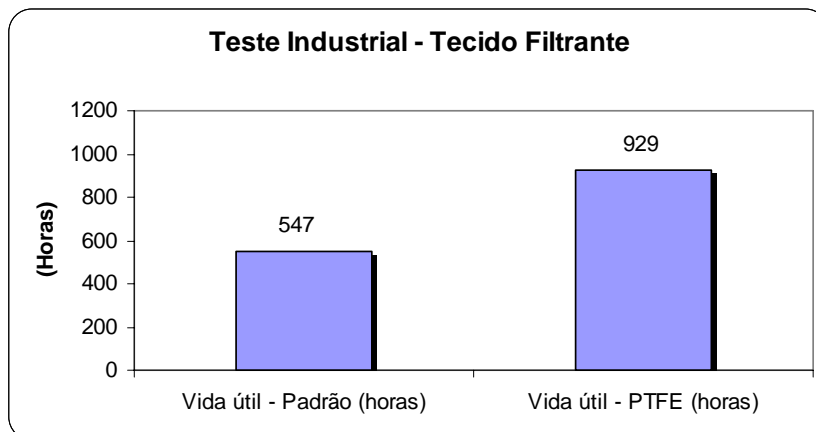


Figura 5.80 – Valores médios de vida útil durante teste industrial

Os tecidos com PTFE apresentaram uma maior resistência física no processo industrial, reduzindo o sólido no filtrado e aumentando a vida útil em 70 % em média.

Estes resultados confirmam a efetividade das alternativas técnicas empregadas neste estudo.

6- CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados neste trabalho são feitos os seguintes comentários a título de conclusões:

1- A degradação das fibras de poliamida tem início após o contato do tecido filtrante com a polpa de minério de ferro com supersaturação de cal hidratada;

2- A presença de minério de ferro nas tramas do tecido filtrante não foi um fator relevante para degradação da poliamida deste estudo, porém pode causar o fenômeno de cegamento que influencia diretamente na performance de filtração;

3- A análise do material retido nas tramas do tecido filtrante identificou a presença de carbonato de cálcio polimórfico como segundo componente majoritário, após a hematita. Não foram observados quaisquer sinais que possam ser atribuídos à presença de “hidróxidos complexos” e que poderiam apresentar contribuições na região baixa frequência – região de vibrações, envolvendo os íons de metais - e alta frequência do espectro de Raman e FT-IR – região de vibrações internas do grupo OH. Se presentes, esses hidróxidos deveriam ser compostos insolúveis de ferro e cálcio, originando um padrão espectral diferente da α -hematita e calcita, além de ser facilmente detectados por microscopia Raman ou através da análise elementar realizada por sonda eletrônica (EDS) no resíduo sólido aderido, o que não ocorreu.

4- Não foi detectada a presença de resíduos orgânicos no material retido no tecido filtrante coletado na área industrial, por nenhuma das técnicas utilizadas, o que significa que não estão presentes em quantidades significativas. Os tecidos expostos aos reagentes do processo de flotação (amina e amido), em laboratório, não apresentaram redução significativa da resistência física, portanto, os reagentes utilizados no processo de flotação não possuem uma influência significativa na degradação da poliamida;

5- Os espectros de Raman e FT-IR, da superfície e do centro das fibras de poliamida apresentaram o mesmo nível de luminescência, o que permite descartar a possibilidade que seja um fenômeno que aconteça apenas na superfície da fibra. A degradação do tecido

filtrante, portanto, não é um fenômeno causado por aderência de partículas à fibra de poliamida, mas por alterações estruturais disseminadas por toda cadeia polimérica;

6- A degradação da poliamida foi causada pelo rompimento das ligações de hidrogênio, porque muitas de suas propriedades mecânicas dependem diretamente delas. A quebra da ligação de hidrogênio ocorreu devido à presença do íon cálcio na água, que compete com as ligações de hidrogênio da poliamida, e, ao invés do oxigênio da carbonila se ligar ao hidrogênio se ligará ao cálcio, desestruturando o polímero e, conseqüentemente, reduzindo a vida útil do tecido filtrante;

7- Os resultados de difração de raios-X mostram uma diminuição na cristalinidade da poliamida, tanto em amostras expostas a uma solução contendo cal hidratada quanto sem cal hidratada. É provável que a interação dos íons cálcio com a poliamida seja favorecida pela diminuição na cristalinidade do polímero;

8- Não está ocorrendo, de forma expressiva, hidrólise nas fibras de poliamida, ou seja, uma reação química de degradação iniciada pela água levando a uma cisão da cadeia polimérica;

9- A aplicação de um material impermeabilizante na superfície das fibras do tecido filtrante deve, seguramente, minimizar o efeito de degradação da poliamida e aumentar a vida útil do tecido filtrante.

7- CONTRIBUIÇÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nas conclusões apresentadas no capítulo 6 e nas oportunidades de desenvolvimento identificadas durante a elaboração do presente trabalho, são feitas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

1. Avaliar o efeito da cal hidratada nas fibras de poliéster e polipropileno utilizadas como meio filtrante;
2. Avaliar a influência de outros íons presentes no minério de ferro na degradação da poliamida;
3. Avaliar a dosagem ideal de um produto impermeabilizante que consiga bloquear a degradação da fibra de poliamida e seja resistente ao atrito do minério durante uma filtragem industrial;
4. Avaliar a influência de diferentes níveis de pH na degradação da fibra de poliamida.
5. Avaliar o efeito da hidratação das fibras de poliamida na resistência física do tecido filtrante.

8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COSTA, A.G.D., ROCHA, J.M., BONFIOLI L., VIEIRA, C.B., *Qualidade dos concentrados e pelotas de minério de ferro da Samarco Mineração S.A.* - Anais do XIV Seminário de Redução e Matérias Primas da ABM, Belo Horizonte, MG, 545-553, 1998.
2. http://www.samarco.com/port/img/graf_oper_mduto_descrtecn.gif - Consulta realizada em 03/01/2006.
3. CARVALHO, M.R. – *Interferência de cátions Ca^{2+} nas etapas de deslamagem e flotação de minério de ferro* - Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia de Minas, UFOP – Ouro Preto, 2003. 67 páginas.
4. SILVA, A.M. – *Proposta de Dissertação de Mestrado apresentada a REDEMAT*, Ouro Preto – MG, em 23 de março de 2005. 51 páginas.
5. AMARANTE, S.C. – *Evolução da filtração na MBR* - 2º Seminário de Filtração - Ouro Preto – MG, 2002. Apresentação do Seminário. 24 slides.
6. SILVA, A.M. et. al. – *Diagnóstico do processo de filtração da Samarco*, Correspondência Interna - Anchieta – ES, 2005. 32 páginas.
7. GOULART, C.L. – Dissertação de Mestrado, *Otimização das operações unitárias de espessamento e filtração da Samarco através de MSR*. Dissertação de Mestrado, Departamento de Metalurgia, UFMG, Belo Horizonte, 1997.
8. PURCHAS, D.B.; SUTHERLAND, K. *Handbook of Filter Media. – 2nd ed.* – Kidlington, Oxford, UK: Elsevier Science Ltd, 2002.
9. RUSHTON, A., WARD, A.S., HOLDICH, R.G., *Solid-Liquid Filtration and Separation Technology. – Second, Completely Revised Edition.* – Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000.
10. KAUFFMAN, G.B.; *Wallace Hume Carothers and Nylon, the First Completely Synthetic Fiber.* Journal of Chemical Education v.65, n 9, 803–808. 1988.
11. FARIA, D.L.A., *Degradação do tecido filtrante de poliamida empregado na separação do minério de ferro* - Relatório de Consultoria Técnica – Departamento de Química, USP, São Paulo, 2005. 35 páginas.
12. BUNN, C.W.; GARNER, E.V.; *Packing of nylon 66 molecules in the triclinic unit cell.* Proc. Royal. Society. A, London, 1947, 189, 39.
13. SANTOS, C.G., *Avaliação do efeito da adição de cal à polpa de minério sobre os tecidos filtrantes utilizados no processo de pelletização* – Relatório de Consultoria Técnica – Departamento de Química, UFOP, Ouro Preto, 2001. 20 páginas.

14. JACOBSON K., STENBERG B., BERZELIUS B., REITBERGER T.; *Polymer Degradation and Stability*. Publisher:Elsevier Science. Vol. 64, Number 1, 17-20, April 1999.
15. LAKSHMINARAYANAN R., et al, *Selective nucleation of calcium carbonate polymorfs: Role of surface functionalization and Poly(Vinyl Alcohol) Additive* – Crystal Growth & Design, 2003, vol.3, no.6, p.953-958.
16. ROCHA, S.D., *Curso de Cristalização/Precipitação com ênfase na formação/prevenção de incrustação em processos industriais*. Notas de aulas, Belo Horizonte, Fevereiro de 2005.
17. GOULART, C.L., OTAVIANO M.M., BEHRING R.S.; *Efeito da cal hidratada no processo produtivo da Samarco em Ponta Ubu*. Material didático do 1º Encontro Técnico da Gerência de Produção da Samarco. 2003, 10 páginas.
18. GIULIETTI, M., SECKLER, M.M., DERENZO, S. et al., *Industrial crystallization and precipitation from solutions: state of the technique* - Braz. J. Chem. Eng., Dec. 2001, vol.18, nº.4, p.423-440. ISSN 0104-6632.
19. MERSMANN, A., LOFFELMANN, N., *How to measure supersaturation?* – Munchen, Germany: Chemical Engineering Science 57, 2002. p.4301-4310.
20. SÖHNEL, O., GARSIDE, J. *Precipitation. basic principles and industrial applications*. Oxford: Butterworth-Heinemann Ltd.1992, p.389.
21. WENDLING, F., *Solubilidade do carbonato de cálcio* – Correspondência Interna – Samarco Mineração S.A., 2001, p.15.
22. TÜNAY, O., KABDASLI, N.I. *Hydroxide precipitation of complexed metals*. Water Research, 1994, v. 28, n. 10, p. 2117-2124.
23. WEIJNEN, M.P.C., ROSMALEN, G.M., *Adsorption of phosphonates on gypsum crystals*, Journal of Cristal Growth, 1996, v.79, p.157-186.
24. SALA, O. *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. - Editora Unesp, São Paulo, Brasil, 1995.
25. MILLEN, R.P., FARIA, D.L.A. de and TEMPERINI, M.L.A. *Raman dispersion models in conjugated polymers*. Química. Nova, Março 2005, vol.28, nº.2, p.289-295. ISSN 0100-4042.
26. GATASS, R.; et al., *Fundamentos da Ressonância Magnética Nuclear*; Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho / UFRJ – Publicado na Revista Cérebro&Mente - <http://www.cerebromente.org.br/n13/tecnologia/ressonancia.htm>, acessado no dia 10/01/2006 às 15:20.

27. HALLWASS, F., *Introdução aos conceitos de Ressonância Magnética Nuclear*, Central Analítica / UFPE, Apostila do Curso de RMN, 2005, p.32.
28. STEJSKAL, E. O., MEMORY, J. D.; *High Resolution NMR in the Solid State: Fundamentals of CP/MAS*, Publisher: Oxford University Press, USA (August 25, 1994), 208 pages.
29. BOVEY, F.A., MIRAU P.A., *NMR of polymers*, Publisher: Academic Press, USA (October 22, 1996), 559 pages.
30. ALEXANDER, L.E.; *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science* - Publisher: Krieger Pub Co, June 1979 – 582 pages.
31. BARBOSA E., PAVAN T.; *Curso avançado de filtragem*. Treinamento Técnico. Samarco Mineração S.A. 2004, Anchieta, p. 18.
32. ZIMBA, C.G., RABOLT, J.F.; *FT-IR spectroscopic investigation on the interaction between nylon 66 and lithium salts*, Journal of Applied Polymer Science, Volume 91, Issue 5, 2004. Pages 2869-2875, Copyright © 2004 Wiley Periodicals. Published Online: 14 Jan 2004.
33. ZIMBA, C.G., RABOLT, J.F.; *Synthesis and crystallization behavior of nylon 12,14. I. Preparation and melting behavior*, Journal of Applied Polymer Science, Volume 88, Issue 6, Pages 1581 – 1589, Copyright © 2003 Wiley Periodicals. Inc., A Wiley Company. Published Online: 21 Feb 2003.
34. VANDERHART D.L., ASANO A., and GILMAN J.W.; *Solid-State NMR investigation of paramagnetic nylon-6 clay nanocomposites. I. Crystallinity, morphology, and the direct influence of Fe³⁺ on nuclear spins*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland. Chem. Mater. 2001, 13, 3781-3795.
35. LI Y., and WILLIAM A.; *Nylon 6 crystal structures, folds and lamellae from theory*. American Chemical Society. Macromolecules 2002, 35, 8440-8455.
36. LOBO, A.R. e SILVA, G.M.L.; *Amido resistente e suas propriedades físico-químicas*. Rev. Nutr., abr./jun. 2003, vol.16, no.2, p.219-226. ISSN 1415-5273.
- 37- *Technical information about Oleophobol®*. <http://www.cibasc.com>, acessado no dia 14/02/2006 às 09:10.