



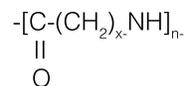
# Degradação química dos feltros por cloro e bromo

A evolução tecnológica dos feltros foi surpreendente com o aprimoramento das matérias-primas. Dentre elas a que se destacou e mantém a liderança por seus atributos e benefícios é a poliamida. Comercialmente conhecido como *Nylon*, este importante polímero é utilizado para a fabricação das vestimentas utilizadas nas indústrias de celulose e papel.

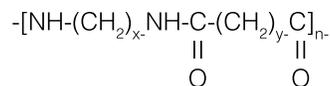
A poliamida tem como ponto fraco a degradação química, causada por agentes oxidantes. Tais como peróxidos e oxi-ácidos. Os elementos químicos presentes na série dos halogênios, que na sua forma natural possuem moléculas diatômicas  $X_2$ , apresentam sete elétrons no último nível de energia, sendo cinco elétrons no subnível "p" e, para atingir a estabilidade química, precisam receber um elétron. Como são elementos oxidantes, eles reagem espontaneamente com os metais, não-metais etc.

Há dois grupos: as poliamidas aromáticas e as poliamidas alifáticas em que há diferentes variações do *Nylon*, por exemplo: PA 6, PA 6,6, PA 6,10 e PA 6,12 etc.

As poliamidas mais utilizadas comercialmente são: a PA (x+1) (polycaprolactama), na qual a 6 é a mais comum:



e a PA (x,y+2) poli (hexametileno adipamida) na qual a 6,6 é a mais comum.



Exceto pequenas variações no ponto de fusão, as propriedades são praticamente idênticas, entretanto sua derivação química é totalmente diferente.

9	F	FLUOR	18,9984032
17	Cl	CLORO	35,453
35	Br	BROMO	79,904
53	I	ÍODO	126,90447
85	At	ASTATO	209,9871

**Figura 1.** Série química dos halogênios, sendo o cloro o elemento mais utilizado como agente ativo no branqueamento da celulose e papel e o bromo difundido nos biocidas.

<i>Nylon</i>	Ponto de fusão (°C)	<i>Nylon</i>	Ponto de fusão (°C)
6,6	265	6	225
6,10	208	11	190
6,12	206	12	175

**Tabela 1.** Ponto de fusão das poliamidas.

A ótima atuação da poliamida na produção de feltros deve-se às características e propriedades deste termoplástico cristalino. Possui ótima tenacidade, sua elasticidade e resiliência são maiores do que qualquer fibra natural e ou sintética, ótima resistência à abrasão e aos agentes químicos sintéticos e naturais.

Possui excelente resistência à compressão, se comparado com outros polímeros, pois não sofre fibrilamento. Tem boa resistência elétrica, porém acumula energia estática devido à baixa absorção de umidade. Sofre pouco alongamento. É atacada por ácidos minerais, resiste à alcalinidade, solúvel em fenol aquecido, cresol e ácido fórmico, e é insolúvel na maioria dos solventes orgânicos.

## Degradação causada por cloro e bromo nos feltros úmidos

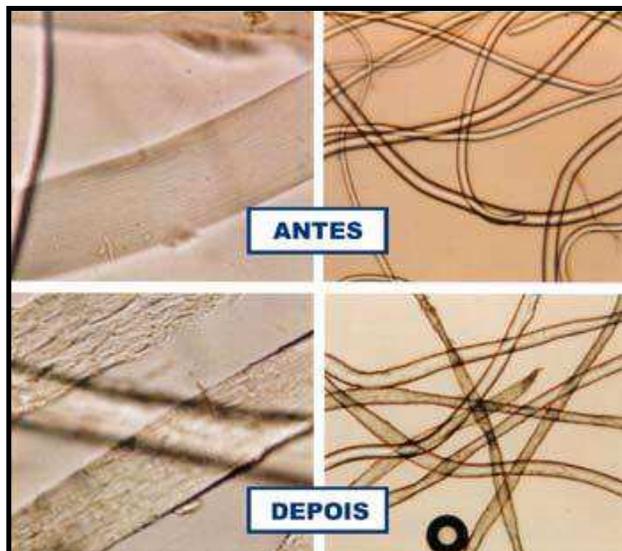
A poliamida é um polímero de alto peso molecular com ligações repetidas de grupos amida (-NH-COOH) ao longo de sua cadeia molecular. Pode-se encontrá-la na forma natural em glúten, caseína, soja, amendoim, e na forma sintética - *Nylon* - utilizado nos feltros.

A utilização dos complexos de bromo nos biocidas se iniciou com a mudança dos processos ácidos aos alcalinos na fabricação de papel.

Considerando a condição ácida neutra, o ácido hipocloroso (HOCl) é o agente cloro aquoso inorgânico dominante. Como solução o pH aumenta para 7,5 e o íon hipoclorito (ClO<sup>-</sup>) se torna dominante. Como biocida, o HOCl é aproximadamente 80 vezes mais efetivo do que o ClO<sup>-</sup> e deste modo a efetividade do cloro como biocida decresce significativamente sob condições alcalinas. Em contraste, sobra o ácido hipobromoso (HOBr) sendo o agente bromo aquoso inorgânico dominante com valores de pH menores que 8,4 e deste modo é utilizado como biocida sob condições onde a eficiência do cloro têm significativa redução.

O problema em relação à utilização dos ácidos halogenosos (HOCl e HOBr), que são excelentes biocidas, é que também são fortes oxidantes e danificam extremamente as cadeias poliméricas da poliamida, que é utilizada na construção dos feltros.

Em relação à construção do feltro, as fibras utilizadas na estratificação (véu) são as mais afetadas com a oxidação da poliamida, pois a perda de propriedades faz com que ocorra perda de material na prensagem, com isto causando marcações indesejáveis da estrutura (base) na folha; há também a contaminação com fibras da folha, além de redução de vida útil da vestimenta.



**Figura 2.** Aspecto das fibras ampliadas em microscópio antes e depois do ataque químico, quando as fibras tornam-se opacas e com aspecto de fibrilado que indica quebra da cadeia molecular.

A princípio foram grandes os esforços para determinar a concentração dos halogênios na prensagem, tomando por base dois estágios:

1. Fabricantes de feltros e fornecedores de fibras analisaram a tolerância de vários polímeros em relação aos halogênios e seus efeitos em diferentes concentrações químicas nas propriedades poliméricas.

2. Fornecedores de feltros utilizaram dados de campo para avaliar a duração do produto em máquinas; para estas avaliações foram utilizados resultados exatos da prensagem em condições normais de operação.

Os experimentos e resultados nos feltros da Albany International para este trabalho foram realizados em laboratório simulando as condições do ambiente de prensagem (tabela 2) para a fabricação do segmento de papel fino.

Concentração do halogênio efetivo (X <sub>2</sub> )
pH
Temperatura
Tempo

**Tabela 2.** Variações ambientais.

## Método Experimental

Um típico feltro aplicado em papel fino é manufaturado com camadas de fibras 11 e 17 dtex. Amostras do feltro e fibras 11 dtex, utilizadas na superfície foram lacradas em vidrarias apropriadas que foram mergulhadas em um banho com agitador a temperaturas de 43 °C a 60 °C. Dois grupos idênticos de duas soluções foram preparados com concentrações predeterminadas de halogênios utilizando hipoclorito de sódio e bromo elementar.

Cada grupo de soluções teve o seu pH ajustado de 4,5 a 7,0 aproximadamente, utilizando ácido acético ou hidróxido de sódio; estas soluções foram utilizadas na experiência durante o período de duas a quatro semanas com o auxílio de uma bomba que permitiu a oxidação regular e contínua das amostras. Os testes físico-químicos realizados nestas amostras foram: viscosidade, abrasão e resistência.

## Resultados

Os testes iniciais foram realizados utilizando o cloro como oxidante com o seu pH maior do que 4,5 e a sua concentração menor do que 0,5 ppm.

Condição: 60°C e exposição de 14 dias		
[Cl <sub>2</sub> ] ppm	pH	% perda de fibras
0,1	4,5	19%
0,3	4,5	25%
0,9	4,5	44%
0,0	8,6	19%
0,2	8,6	25%
0,6	8,6	31%

**Tabela 3.** Teste de abrasão - Exposição de 14 dias.

Condição: 60°C e exposição de 26 dias			
[Cl <sub>2</sub> ] ppm	pH	% perda de fibras	Redução da viscosidade
0,2	4,5	19%	18%
0,5	4,5	38%	67%
0,9	4,5	175%	80%
0,1	8,6	- 6%	17%
0,3	8,6	69%	-
1,0	8,6	138%	-

**Tabela 4.** Teste de abrasão - Exposição de 26 dias.

Condição: 60°C e exposição de 29 dias				
[Br <sub>2</sub> ] ppm	pH	% perda de fibras	Redução da viscosidade	Perda de resistência da fibra
0,1	4,52	72%	61%	84%
1,3	4,53	294%	-	*
1,9	4,55	528%	-	*
0,6	6,61	94%	-	83%
1,8	6,72	333%	-	*
2,3	6,81	633%	-	*

**Tabela 5.** Teste de abrasão - Exposição de 29 dias.  
\* Fibras frágeis impossibilitando a medição.

Condição: 43°C e exposição de 29 dias				
[Br <sub>2</sub> ] ppm	pH	% perda de fibras	Redução da viscosidade	Perda de resistência da fibra
0,3	4,45	0%	27%	47%
0,5	4,52	-3%	62%	78%
0,7	4,54	36%	80%	93%
0,4	7,39	-3%	66%	83%
1,2	7,13	17%	67%	84%
1,6	7,33	147%	85%	*

**Tabela 6.** Teste de abrasão - Exposição de 29 dias.  
\* Fibras frágeis impossibilitando a medição.

Nas tabelas 3 e 4 estão os resultados do estudo com as concentrações de cloro expostas durante 14 dias e 26 dias respectivamente.

Nas tabelas 5 e 6 estão os resultados do estudo com as concentrações de bromo durante 29 dias a 43 °C e 60 °C. Alguns resultados de viscosidade e resistência foram perdidos devido a amostras inadequadas ou insuficientes para avaliação.

O efeito de aumentar a temperatura em 17 °C equivale a aumentar a concentração efetiva de bromo 4 vezes. Quando comparadas às reatividades do cloro e do bromo na poliamida, consideramos o peso do halogênio presente em ppm (partes por milhão), conforme é manuseado nas fábricas de papel. Porém a extensão do cloro e do bromo na oxidação depende do número de moléculas de halogênio presentes que podem reagir com o material.

Se adicionarmos a mesma quantidade de cloro elementar e bromo elementar, podemos considerar o dobro de moléculas de bromo que oxidarão a poliamida se comparado ao cloro.

## Viscosidade

As vestimentas com degradação química são submetidas à análise de viscosidade intrínseca, obtida graficamente com a extrapolação da viscosidade inerente em concentrações diferenciadas para o polímero novo e o retornado. Mede-se a diferença de tempo entre o escoamento de igual volume de uma solução de polímero e de seu solvente, a temperatura constante, através de um capilar.

## Conclusão

Cloro e bromo reagem rapidamente com poliamidas. A exposição de feltros a excessivas quantidades de halogênio reduz significativamente a vida útil da vestimenta. Posições abrasivas com altas cargas de minerais são mais sensíveis aos ataques químicos, pois também ocorre o ataque mecânico nas fibras. Recomendamos o uso de cloro em concentrações menores do que 0,5 ppm e pH maior do que 4,5.

Bromo é significativamente mais danoso às fibras das vestimentas do que o cloro. As concentrações de bromo não deverão ultrapassar 0,3 ppm e pH maior do que 4,5 na seção de prensagem com temperatura de até 60 °C.

## Bibliografia

- "The Condensed Chemical Dictionary. Tenth Edition, Gessner G. Hawley. Van Nostrand Reinhold Company"
- "Thermoplastics: Materials Engineering. L. Mascia Applied Science Publishers Ltd 1982"
- "Fabric facts, The effect of chlorine and bromine on press fabrics, Peter J. N. Renders"
- "Introdução a Polímeros – Eloisa Biasotto Mano. Editora Edgard Blücher Ltda".

## Perfil do Autor:

**Harlei Anderson Erdmann** é formado em Engenharia Química pela FURB (Blumenau) e trabalha há nove anos na Albany International. Atuou no Laboratório e na Engenharia da Qualidade e atualmente exerce a função de Coordenador de Produtos.