

COMPARAÇÃO DAS METODOLOGIAS DE ANÁLISES DO TEOR DE UMIDADE NA POLIAMIDA 6.6

Alessandra Fernandes Santos¹; Afonso Henriques Neto²; Bruno M. Nascimento³; Camila Mastrangi Goes⁴; Carlos Fernandes da Silva⁵

Resumo

A poliamida (PA) 6.6 apresenta um conjunto de propriedades físico-químicas que a posiciona, no campo de aplicação, entre os materiais mais nobres, técnicos e versáteis da sociedade contemporânea. Sendo assim, o intuito desse trabalho é demonstrar uma comparação entre valores obtidos durante uma titulação Karl Fischer e a utilização de uma balança termogravimétrica, realizadas para determinação do teor de umidade e assim, definir qual método é o mais apropriado para tal finalidade. A utilização da balança termogravimétrica é uma técnica baseada na monitoração da perda de massa de uma amostra em função da temperatura e do tempo, em um ambiente de temperatura controlada, portanto, outras substâncias voláteis podem interferir na medição do teor de umidade. Para solucionar este problema utilizamos o método de Karl Fischer, para trabalhar a retenção da umidade, o reagente Karl Fischer, possibilitando que a medição possa ser realizada e relacionada apenas com o teor de umidade na amostra analisada, uma vez que o reagente de Karl Fischer reage somente com a água contida no material em questão.

Palavras-chave: Titulação. Termogravimetria. Karl Fischer.

Abstract

Polyamide (PA) 6.6 presents a set of physicochemical properties that places it, in the field of application, among the noblest, technical and versatile materials of contemporary society. Thus, the purpose of this work is to demonstrate a comparison between values obtained during a Karl Fischer titration and the use of a thermogravimetric balance, performed to determine the moisture content and thus define which method is most appropriate for this purpose. The use of the thermogravimetric balance is a technique based on monitoring the mass loss of a sample as a function of temperature and time in a temperature controlled environment, so other volatile substances may interfere with the measurement of moisture content. To solve this problem we use the Karl Fischer method, to work the moisture retention, the Karl Fischer reagent, allowing the measurement to be performed and related only to the moisture content in the analyzed sample, since the Karl Fischer reagent reacts only with water contained in the material in question.

Keywords: Titration. Thermogravimetry. Karl Fischer.

¹ Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela Universidade de São Paulo (USP); professora da Faculdade de Tecnologia de Mauá-FATEC; e-mail: alessandra.santos40@fatec.sp.gov.br.

² Graduado em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e MBA em Marketing Industrial pela Fundação Getúlio Vargas (FGV); e-mail: afonso.henriques@fatec.sp.gov.br.

³ Graduado em Tecnologia em Polímeros pela Faculdade de Tecnologia de Mauá (FATEC).

⁴ Mestre em Ensino de Ciências e Matemática pela Universidade Cruzeiro do Sul (UNICSUL); professora da Faculdade de Tecnologia de Mauá (FATEC); e-mail: camila.goes01@fatec.sp.gov.br.

⁵ Mestre em Administração (Gestão de Tecnologia) pela Universidade de São Paulo (USP); professor da Faculdade de Tecnologia de Mauá (FATEC); e-mail: carlos.silva240@fatec.sp.gov.br.

1 Introdução

Em 1927, houve o início de algumas poucas pesquisas relacionadas com a poliamida 6.6, onde a pesquisa começou a tomar foco relacionando trabalhos para a obtenção de polímeros por condensação e de fibras têxteis. Em 1935, foi quando então, conseguiu-se ser sintetizada e idealizada para reproduzir as propriedades da seda. Cinco anos mais tarde, o fio foi denominado Nylon e utilizado na confecção de meias femininas em escala industrial (EVANGELISTA, 2010; FACTORI, 2009).

A poliamida 6.6 detém um arranjo de boas propriedades térmicas e mecânicas, resistência e processabilidade e por ser altamente cristalina, é resistente à deformação por calor, forte, rígida e bem adequada à moldagem por injeção (PAGE, 2000).

Todas as poliamidas são higroscópicas, o que significa que absorvem a umidade do ambiente. Agindo como plastificante, alterando suas propriedades físicas, comprometendo a estabilidade dimensional do produto acabado.

Antes de ser processado, o material precisa passar por um processo de remoção e medição do teor de umidade, pois, no estado fundido da PA6.6, ocorre uma reação de hidrólise, onde a viscosidade cai drasticamente.

Após o processamento, a Poliamida 6.6 precisa ser reidratada para recuperar sua flexibilidade (FERNANDES; SANTO, 2009).

Para determinar o teor de umidade e voláteis, um dos métodos mais utilizados, consiste na medição por balança termogravimétrica, que representa uma análise térmica, na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou do tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Essa técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa da substância, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante.

Contudo esse método é muito demorado e pouco específico para a água, pois a análise se baseia na perda de massa, sendo assim substâncias voláteis, tais como lubrificantes e ou oligômeros, contidas na amostra, ou produzidas pelo aquecimento, são quantificadas como água, podendo interferir na reposta da análise.

Outras técnicas podem ser atribuídas em conjunto, para verificar tais interferências, como Espectroscopia de Infravermelho, com Transformada de Fourier e Tempo de oxidação induzida (OIT).

A mais específica, e proposta para esse estudo, para a determinação do teor de umidade, é a técnica de titulação Karl Fischer, que consiste em um método de titulação de amostra diluída, utilizando-se para a retenção da umidade, o reagente de Karl Fischer, composto por: amina, iodo e dióxido de enxofre.

A amostra, em presença de água, iodo e dióxido de enxofre é consumida com rapidez, possibilitando realizar a análise, relacionando apenas o teor de água, pois o reagente de Karl Fischer reage somente com a água (BRUTEL; SHLINK, 2010).

Esta pesquisa tem como objetivo avaliar o teor de umidade presente na Poliamida 6.6, utilizando dois métodos e uma comparação entre eles, com os resultados obtidos.

2 Desenvolvimento

2.1 Fracionamento do material

Durante a etapa de fracionamento, 25 Kg de poliamida 6.6 fornecida pela empresa Krisoll Resinas Plásticas, foram distribuídas das seguintes formas em sacos plásticos de polietileno de 25 µm, para condução dos ensaios térmicos e de oxidação, onde todos os sacos foram selados a vácuo, para preservar as condições originais do material.

- a) três amostras, com aproximadamente 100 g de material – será utilizado para Karl Fischer;
- b) três amostras, com aproximadamente 150 gramas de material – será utilizado para Termogravimetria; e
- c) três amostras com aproximadamente 10 gramas de material – será utilizado para FTR.

2.2 Preparação das amostras

Outras seis amostras, foram devidamente separadas e identificadas para servirem de referência de absorção de umidade do ambiente, e para isso, foram pesadas em suas respectivas embalagens. Essas amostras também foram seladas a vácuo. Os valores de referência são descritos na tabela 1.

Tabela 1 - Pesagem das amostras para controle de umidade

Data de referência: 02/05/2019	
Amostra	Massa (g)
I	107,9837
II	107,9127
III	107,7586
IV	108,0632
V	106,4677
VI	107,7650

Fonte: Autores, 2019

As amostras foram divididas em três categorias, a amostra “A” é composta pelo material nas condições em que foi fornecido pela Krisoll Resinas Plásticas. A amostra “B” consiste no mesmo material da amostra “A”, submetido a um processo de desidratação a vácuo em estufa a 110°C por 10 horas e a amostra “C”, que deriva de mesmo material da amostra “A” foi submetida a um processo de hidratação por imersão em água a 70°C por 8 horas. A fase de preparação está descrita na tabela 2.

Tabela 2 - Pesagem das amostras para controle de umidade

Amostras	Preparação (Desidratação e Hidratação)		
	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Varição (%)
Amostra "A"	Condição de fornecimento da empresa		
Amostra "B"	60,4896	59,9113	- 0,96
Amostra "C"	56,3333	58,8322	+ 4,44

Fonte: Autores, 2019

2.3 Análise com balança termogravimétrica

A balança foi previamente configurada para estabelecer uma condição padrão para a realização das análises, com temperatura de 105°C, variação de massa considerada em 0,1% e um tempo de espera de 60 segundos.

O procedimento para realização do ensaio é o mesmo para as amostras “A”, “B” e “C”, considerando apenas suas respectivas massas.

2.4 Tempo de oxidação induzida (OIT)

O teste de OIT por DSC são descritos por normas como: ASTM D 3895, ASTM D 4465, ISO/TR 10837:1991, NBR 14300.

O teste consiste no aquecimento de um polímero acima de seu ponto de fusão, em um equipamento de DSC, sob atmosfera inerte.

Depois de estabilizada a temperatura, a atmosfera inerte é substituída por oxigênio (50 ml/min).

O momento da troca de gases é considerado como o tempo zero, sendo que durante a análise, o tempo que decorre entre a primeira exposição da amostra ao oxigênio e o início extrapolado do pico exotérmico de oxidação, corresponde ao tempo de oxidação induzida (CANEVAROLO, 20117).

2.5 Titulação Karl Fischer

Existe dois tipos de titulação Karl Fischer, a Volumétrica e a Coulométrica.

Na primeira titulação, um volume do reagente Karl Fischer é utilizado para titular a água presente na amostra a ser analisada, sendo mais apropriada em amostras onde a água está presente em maior quantidade.

Na segunda titulação, ela funciona com uma corrente, que gera uma quantidade estequiométrica de iodo, o qual é utilizado na reação para quantificação do teor de água.

2.6 Análise de FT-IR

A espectroscopia de infravermelho de Fourier (FT-IR), foi conduzida usando Frontier 94,942 (Perkin Elmer, EUA) na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} , com acessório de refletância total atenuada (ATR) com diamante.

2.7 Análise comparativa entre metodologias

Após os procedimentos envolvendo a balança termogravimétrica e a titulação de Karl Fischer, obtivemos os resultados descritos na tabela 3.

Tabela 3 - Resultados obtidos com a balança termogravimétrica e Karl Fischer.

Amostras	Perda de Massa (Balança Termogravimétrica) Obs.: Temperatura 105°C, considerado o material seco, quando atingir variação de massa inferior a 0,01g em 60 s.				Karl Fischer Obs.: Temperatura 104°C por 19 horas		
	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Variação de massa (%)	Tempo (min)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Variação de massa (%)
Amostra "A"	11,962	11,811	-1,26	9	22,456	22,2649	-0,85
Amostra "B"	11,116	11,089	-0,24	3,5	22,4751	22,4307	-0,20
Amostra "C"	12,393	11,744	-5,24	17	22,048	20,9288	-5,08

Fonte: Autores, 2019

Como previsto, o ensaio por balança termogravimétrica, mediu a evaporação de umidade, somada à evaporação de outros voláteis, enquanto o ensaio por Karl Fischer mediu apenas a quantidade de umidade contida na amostra.

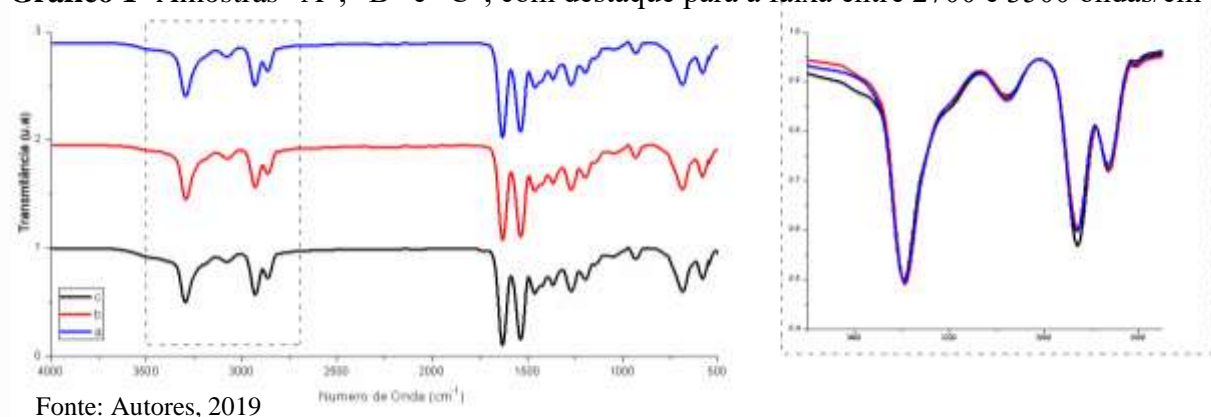
Durante a produção das poliamidas, nem todo o material reage, portanto existe uma porcentagem de monômeros que não são convertidos em polímeros presentes na poliamida 6,6.

A amostra "B", por ter sido desidratada a 110°C, provavelmente teve seus voláteis evaporados, com isso, os resultados nos dois processos na amostra "C" apresentaram uma variação aproximada.

2.8 Análise de FTIR

Os gráficos foram corrigidos na linha base, normalizados e tiveram tratamento de eliminação de ruído. Foram realizadas análises nas três amostras: "A", "B" e "C", e os gráficos resultantes encontram-se no gráfico 1.

Gráfico 1- Amostras "A", "B" e "C", com destaque para a faixa entre 2700 e 3500 ondas/cm



Fonte: Autores, 2019

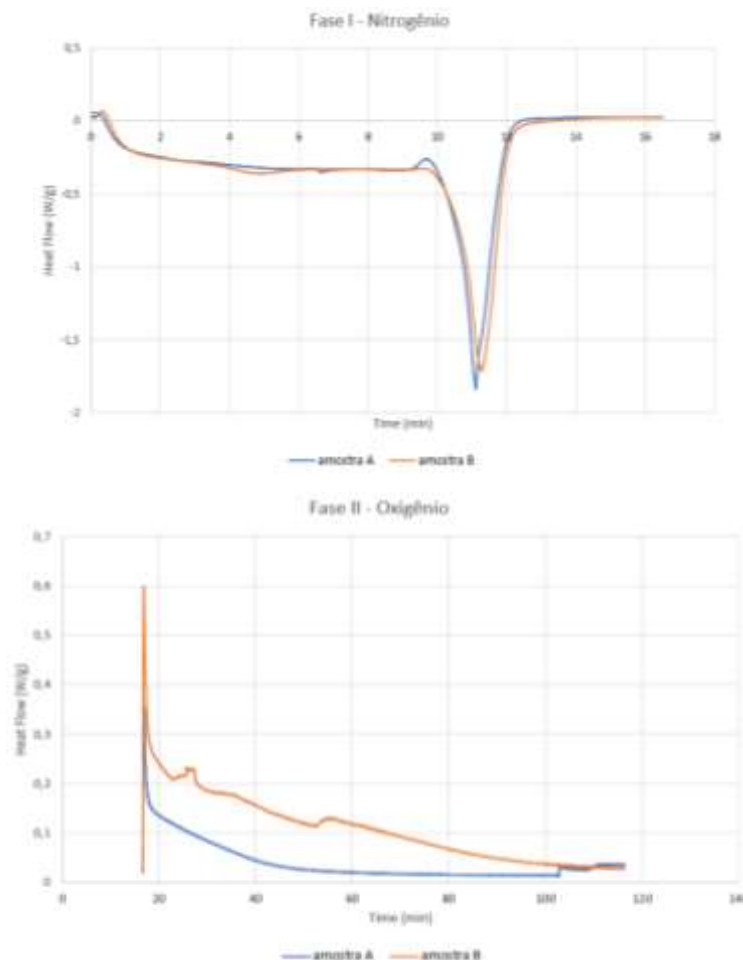
Ao realizarmos a análise do gráfico 1, podemos destacar a similaridade entre as curvas das amostras, justamente por tratar-se do mesmo material.

Na área delimitada entre 2700 e 3500 ondas/cm, temos a indicação de água presente nas amostras, portanto podemos verificar que a área da curva da amostra "C" é ligeiramente maior que a das demais amostras, evidenciando uma maior quantidade de água.

2.9 Análise de IOT

Foram realizados ensaios com esta técnica nas amostras "A" e "B", onde os resultados comparativos das duas amostras são apresentados no gráfico 2.

Gráfico 2 - Gráfico das amostras “A” e ”B”, demonstrando a fase com utilização de gás inerte (nitrogênio) e a fase II com gás oxidante (oxigênio).



Fonte: Autores, 2019

Na fase I (gás inerte), fica evidente a similaridade no comportamento das duas amostras. Já na fase II (gás oxidante), é visível que, a amostra “B” contém menor teor de umidade, e por isso, necessitou de mais energia para oxidar-se.

Fica demonstrado aqui, a influência do teor de umidade residual na propensão de oxidação da PA6.6

3 Conclusões

Em primeiro lugar, pode-se afirmar a existência da característica higroscópica da PA 6.6, pois de acordo com os ensaios desenvolvidos (Infravermelho com transformada de Fourier, balança termo gravimétrica e titularidade por Karl Fischer), mostraram teores residuais de umidade em todas as amostras.

Ficou evidente que, mesmo tendo sido a amostra “B” desidratada por 10 horas a 110°C de temperatura, ainda assim apresentou um teor de umidade da ordem de 0,2%, tanto na balança termogravimétrica, quanto na titulação por Karl Fischer.

Já nos ensaios específicos para análise de teor de umidade residual (Balança termogravimétrica e Titularidade por Karl Fischer), tornou-se possível observar que, em função das variações indicadas, o ensaio com a balança termogravimétrica realmente associa a umidade aos voláteis evaporados, em um único resultado, o que pode dar uma visão equivocada da condição real de hidratação do material.

Referências

BRUTTEL, P.; SCHLINK, R. Water determination by Karl Fischer titration. **Metrohm monograph**, v. 8, n. 5003, p. 2003-09, 2003. Disponível em: . Acesso em: 28 jun. 2021.

CANEVAROLO, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2017.

EVANGELISTA, V. F. **Modelagem e simulação do processo industrial de polimerização em estado sólido do poli (tereftalato de etileno) e do nylon 66**. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Rio de Janeiro: COPPE da Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2010.

FACTORI, I. M. **Processamento e propriedades de compósitos de poliamida 6.6 reforçada com partículas de vidro reciclado**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2009.

FERNANDES, R.; SANTO, A. E. **Comportamento das Propriedades Físicas da Poliamida 6.6 (nylon 6.6) após a reciclagem**. Anais do XII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VIII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação. Salvador. 2009.

PAGE, I. B. **Polyamides as engineering thermoplastic materials**. United Kingdom: RAPRA Technology; 2000.