 ABIFA CEMP Comissão de Estudos de Matérias Primas	RESINA CAIXA FRIA (COLD BOX) PARA FUNDIÇÃO - DETERMINAÇÃO DE CLORETOS HIDROLISÁVEIS EM ISOCIANATOS	Recomendação CEMP 183 Aprovada em: Out/1993 Revisada em: Nov/2015
	Método de Ensaio	Folha : 1 de 4

SUMÁRIO

- 1_ Objetivo
- 2_ Princípio do método
- 3_ Definição
- 4_ Aparelhagem / reagentes
- 5_ Execução do ensaio
- 6_ Resultados

1_ OBJETIVO

- 1.1_ Esta recomendação prescreve o método de determinação do teor de cloretos hidrolisáveis em isocianatos para o processo caixa fria.

2_ PRINCÍPIO DO MÉTODO


- 2.1_ Os isocianatos reagem com metanol e água, formando uréias, carbonatos, gás carbônico e ácido clorídrico. Este é absorvido pela água e determinado potenciométricamente com uma solução padronizada de Nitrato de Prata (AgNO_3) 0,028 N.

3_ DEFINIÇÃO

- 3.1_ Para os efeitos desta recomendação é adotada a definição:
 - 3.1.1_ Cloretos hidrolisáveis em isocianatos: São determinados como TDI (tolueno-diisocianato- valor especificado 0,10 % máximo) e MDI (metileno-diisocianato- Valor especificado 0,3 % máximo) que quando em excesso em isocianatos provocam a cristalização prematura da resina. As principais fontes de cloretos hidrolisáveis em isocianatos são: cloreto de carbamil e fosfogênio dissolvido, usados na síntese.

4_ APARELHAGEM / REAGENTES

- 4.1_ Balança analítica, com uma resolução mínima de 0,0001 g;
- 4.2_ Erlenmeyer de 300 ml (boca esmerilhada);
- 4.3_ Condensador de Liebig (30 cm) ou tubo de vidro 1 x 100 cm;
- 4.4_ Banho termostático e/ou chapa aquecedora;
- 4.5_ Balão volumétrico de 1000 ml;
- 4.6_ Béquer de 250 ml;

 ABIFA CEMP Comissão de Estudos de Matérias Primas	RESINA CAIXA FRIA (COLD BOX) PARA FUNDIÇÃO - DETERMINAÇÃO DE CLORETOS HIDROLISÁVEIS EM ISOCIANATOS	Recomendação CEMP 183 Aprovada em: Out/1993 Revisada em: Nov/2015
	Método de Ensaio	Folha : 2 de 4

- 4.7_ Proveta graduada de 100 ml;
- 4.8_ Potenciômetro;
- 4.9_ Eletrodo de prata combinado;
- 4.10_ Agitador magnético;
- 4.11_ Bastão de vidro;
- 4.12_ Bureta de 25 ml (faixa azul);
- 4.13_ Frasco cor âmbar de 1000 ml com rolha esmerilhada;
- 4.14_ Solução de Ácido nítrico 1:1;
- 4.15_ Água destilada, deionizada ou osmose reversa;
- 4.16_ Metanol P.A (0,2% max. de água);
- 4.17_ Cloreto de sódio P.A.;
- 4.18_ Solução de Nitrato de Prata (AgNO_3) 0,028 N padronizada (dissolver 4,72 g de Nitrato de Prata (AgNO_3) P.A. em água destilada (isenta de cloretos) em balão volumétrico de 1000 ml. Completar o volume com água destilada, homogeneizar e transferir para frasco âmbar de 1000 ml com rolha de vidro esmerilhada. Padronizar potenciométricamente- em duplicata- a solução, usando Cloreto de Sódio- NaCl P.A. previamente seco a 150 °C por 3 h mínimo, como padrão primário. As massas de Cloreto de Sódio-NaCl- devem estar entre 25 e 35 mg dissolvidas em cerca de 200 ml de água, as quais consumirão volumes entre 15 e 20 ml da solução de Nitrato de Prata- AgNO_3).


4.18.1 - O cálculo da normalidade real deve obedecer a seguinte equação:

$$N = \frac{M}{58,45 \cdot \text{Vol.}}$$

Onde:


N = Normalidade;
 m = Massa do Cloreto de Sódio (NaCl), em mg;
 58,45 = Mol do Cloreto de Sódio (NaCl).

Nota: O fator de correção por sua vez, pode-se deduzir pela relação entre a normalidade real e teórica.

 ABIFA CEMP Comissão de Estudos de Matérias Primas	RESINA CAIXA FRIA (COLD BOX) PARA FUNDIÇÃO - DETERMINAÇÃO DE CLORETOS HIDROLISÁVEIS EM ISOCIANATOS	Recomendação CEMP 183 Aprovada em: Out/1993 Revisada em: Nov/2015
	Método de Ensaio	Folha : 3 de 4

5_ EXECUÇÃO DO ENSAIO

- 5.1_ Pesar entre 10 e 15 g da amostra (para teores de até 0,10 % de cloretos hidrolisáveis) diretamente em erlenmeyer de 300 ml limpo e seco.
- 5.2_ Adicionar 100 ml de metanol, sob agitação com bastão de vidro.
- 5.3_ Aquecer brandamente a solução até dissolução completa da amostra.
- 5.4_ Adicionar 100 ml de água destilada sob agitação vigorosa até homogeneização completa da mistura.
- 5.5_ Montar o sistema refrigerante com o condensador ou tubo de vidro, este com rolha de cortiça perfurada, acoplado ao frasco.
- 5.6_ Refluxar em banho termostático e/ou chapa aquecedora a 80 °C por 30 minutos.
- 5.7_ Esfriar e lavar o condensador com um mínimo de água destilada, recolhendo-a no frasco.
- 5.8_ Transferir o conteúdo do erlenmeyer para béquer de 250 ml lavando-o com água destilada.
- 5.9_ Medir o pH, se estiver abaixo de 7,0 está em condições adequadas, porém se estiver acima, adicionar gotas de Nitrato de Prata (AgNO_3) 1:1 até que o pH fique entre 6,0 e 7,0.
- 5.10_ Titular potenciométricamente com solução de Nitrato de Prata (AgNO_3) 0,028 N usando eletrodo de prata de referência (combinado).
- 5.11_ A solução deve ser adicionada, primeiramente em gotas, e verificar no instante se houve ou não alteração significativa na leitura em (mV) do potenciômetro.
- 5.12_ Se houver, cessa-se a análise e conclui-se pela viragem de titulação; porém, se não houver alteração significativa prossegue-se a titulação, aumentando gradualmente a alíquota adicionada, observando e registrando os milivolts respectivos, até que haja evidência de alterações significativas.
- 5.13_ Daí em diante ir adicionando com pausas de 15 seg. entre uma e outra, até estabilizar a leitura, sucessivas alíquotas de 0,1 ml de Nitrato de Prata (AgNO_3) e registrar os respectivos aumentos de mV até que numa dessas adições haja inflexão da curva, ou seja, ocorra maior alteração de mV por 0,1 ml adicionado.
- 5.14_ Nesse ponto, está caracterizada a viragem da titulação, registrando-se o volume total consumido de Nitrato de Prata (AgNO_3). Para tanto, basta adicionar mais 0,1 ml de Nitrato de Prata (AgNO_3) para constatar que a alteração de mV, agora ocorrida, é bem menor do que a anterior, definindo, portanto, o ponto anterior como de equivalência ou neutralização da titulação.

 ABIFA CEMP Comissão de Estudos de Matérias Primas	RESINA CAIXA FRIA (COLD BOX) PARA FUNDIÇÃO - DETERMINAÇÃO DE CLORETOS HIDROLISÁVEIS EM ISOCIANATOS	Recomendação CEMP 183 Aprovada em: Out/1993 Revisada em: Nov/2015
	Método de Ensaio	Folha : 4 de 4

5.15_ Desenvolver uma prova em branco em paralelo, usando todos os reagentes da análise, principalmente se forem de qualidade duvidosa.

6_ RESULTADOS

6.1_ O resultado dos cloretos hidrolisáveis em isocianatos (os isocianatos podem conter cloro total de produtos reagentes nas misturas de isômeros de TDI. Sabe-se que a diferença entre o teor de cloro total e o de cloro hidrolisável, é o cloro O-Diclorobenzeno ou outro produto aromático clorado, ou ambos presentes na amostra. Neste caso, para essa determinação é necessário uma previa combustão da amostra com oxigênio, onde o cloro orgânico se converte em cloro iônico, e este, por sua vez pode ser titulado nos termos deste método. A técnica da combustão consta do método ASTM D 1638 (1970), referência bibliográfica consultada. Por outro lado, tiocianatos, cianatos, sulfetos, cromatos, iodeto e bromo ou outras substâncias capazes de reagirem com o íon prata, interferem significativamente no método) é expresso em porcentagem com precisão de 0,01 e é calculado através da seguinte fórmula:

$$\% \text{ Cloretos} = \frac{(VA - VB) \cdot Nr \cdot 3,546}{Ma}$$

Onde:

VA = volume de Nitrato de Prata (AgNO_3) consumidos pela amostra, em ml;
 VB = volume de Nitrato de Prata (AgNO_3) consumidos pela prova em branco, em ml;
 Nr = normalidade real ou corrigida da solução de Nitrato de Prata (AgNO_3);
 Ma = peso da amostra, em g;
 3,546 = mliequivalente do cloreto.