UNIVERSIDADE DE SOROCABA PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO E ASSUNTOS ESTUDANTIS CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Alef de Melo Souza

METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE UMIDADE EM DIÓXIDO DE SILÍCIO POR KARL FISCHER COULOMÉTRICO.

Sorocaba/SP
2024

Alef de Melo Souza

METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE UMIDADE EM DIÓXIDO DE SILÍCIO POR KARL FISCHER COULOMÉTRICO.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como exigência parcial para obtenção do Diploma de Graduação em Engenharia Química, da Universidade de Sorocaba.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Carolina de Oliveira Plens.

Sorocaba – SP
2024

Alef de Melo Souza

METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE UMIDADE EM DIÓXIDO DE SILÍCIO POR KARL FISCHER

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado como requisito parcial para obtenção do Diploma de Graduação em Engenharia Química, da Universidade de Sorocaba.

Aprovado em: ___/____/_____

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Edgard Robles Tardelli
Universidade de Sorocaba

Profa. Dra. Maria Eduarda Gonçalves Lousada
Universidade de Sorocaba

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de expressar minha profunda gratidão à WR Grace pela generosa bolsa de estudo, que tornou possível minha trajetória acadêmica. Seu apoio financeiro não apenas aliviou as preocupações em relação aos custos, mas também me motivou a me dedicar ainda mais aos meus estudos e ao meu crescimento profissional.

Agradeço também a todos os docentes da Universidade de Sorocaba – UNISO, pelo empenho e dedicação em compartilhar seus conhecimentos. Cada aula, orientação e feedback foram fundamentais para meu aprendizado e desenvolvimento. Suas contribuições não apenas enriqueceram minha formação acadêmica, mas também me inspiraram a buscar sempre a excelência em minha carreira.

A todos, meu sincero agradecimento!

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos que foram essenciais nesta jornada.

À minha mãe, que infelizmente nos deixou neste ano. Sua força, amor e dedicação sempre foram minha maior inspiração. É com profunda saudade que concluo este ciclo, sabendo o quanto você sonhava em me ver chegar até aqui. Mesmo não estando presente fisicamente, sei que de alguma forma está ao meu lado, orgulhosa de cada passo.

Ao meu pai, pelos conselhos, apoio, por nunca ter me deixado desistir e pelo exemplo de determinação que me guiaram ao longo do caminho, sendo meu maior incentivador.

À minha noiva, pelo amor e companheirismo inabalável em cada etapa dessa longa jornada, por me manter de pé e me incentivar a cada dia.

E principalmente a mim mesmo, por ter enfrentado todos os desafios com coragem, persistência e resiliência. Por acreditar nos meus sonhos, superar as dificuldades e seguir em frente mesmo nos momentos mais difíceis. Esta conquista é a prova de que, com determinação, é possível alcançar o que parecia impossível.

RESUMO

O presente trabalho propõe uma metodologia para determinação de umidade de dióxido de silício (SiO_2) utilizando o método Karl Fischer, reconhecido por sua alta sensibilidade e precisão na quantificação de água. A sílica, com ampla aplicação nas indústrias químicas e tecnológicas, possui propriedades higroscópicas que bloqueiam o controle específico de umidade, especialmente em produtos onde sua estrutura e funcionalidade são críticas. Para evitar a contaminação e garantir a exatidão, este estudo utiliza um sistema de titulação Karl Fischer coulométrico acoplado a um forno, onde a amostra é aquecida até que a água seja volatilizada e direcionada à célula de titulação. A metodologia foi aplicada a três amostras de sílica com diferentes composições e níveis de umidade, permitindo a comparação de resultados entre o sistema Karl Fischer e métodos alternativos de análise de umidade. O uso de peneiras moleculares e o ajuste de temperatura para evitar a volatilização de outros componentes, como cera de polipropileno, foram fatores críticos para a precisão do método. Os dados obtidos foram analisados estatisticamente com o software Minitab, confirmando a robustez do método. Os resultados indicam que a proposta não apenas supera em métodos de precisão tradicionais, como demonstrar adaptabilidade para metodologia com características específicas de composição e pH. Essa abordagem pode ser amplamente aplicada na indústria para controle de qualidade.

Palavras-chave: Karl Fischer; dióxido de silício; sílica; íodo; coulometrico.

ABSTRACT: Ingles (Reino Unido)

This study proposes a methodology for determining the moisture content in silicon dioxide (SiO_2) using the Karl Fischer method, known for its high sensitivity and accuracy in water quantification. Silica, widely used in the chemical and technological industries, has hygroscopic properties that challenge precise moisture control, particularly in products where its structure and functionality are critical. To prevent contamination and ensure accuracy, this research employs a coulometric Karl Fischer titration system coupled with an oven, where the sample is heated until the water is volatilized and directed to the titration cell. The methodology was applied to three silica samples with different compositions and moisture levels, allowing for a comparative analysis of results between the Karl Fischer system and alternative moisture analysis methods. The use of molecular sieves and temperature adjustments to prevent the volatilization of other components, such as polypropylene wax, were crucial for method accuracy. Data obtained were statistically analyzed using Minitab software, confirming the robustness of the method. Results indicate that this proposal not only surpasses traditional precision methods but also demonstrates adaptability for methodologies involving specific composition and pH characteristics. This approach is highly applicable in industry for quality control purposes.

Keywords: Karl Fischer; silicon dioxide; silica; iodine; coulometric.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES E TABELAS

Figura 1 - Célula coulométrica. 14
Figura 2 - Karl Fischer Metrohm. 15
Figura 3 - Peneira molecular 0,3 nanômetros. 16
Figura 4 - Reagentes Karl Fischer Coloumat E e CG. 16
Figura 5 - Alicate de pressão para cubetas. 17
Figura 6 - Cubetas Karl Fischer. 17
Figura 7 - Certificado de análise padrão Karl Fischer. 18
Figura 8 - Balança de determinação de humidade. 20
Figura 9 - Teste de desvio padrão (amostras A), Minitab - Distribuição de dados. ... 22
Figura 10 - Gráfico de dispersão (amostras A), Minitab – Dispersão. 23
Figura 11 - Resultados Karl Fischer X balança de umidade (amostra B). 24
Figura 12 - Teste de desvio padrão (amostra B), Minitab - Distribuição de dados. .. 25
Figura 13 -Gráfico de dispersão (amostra B), Mini tab – Dispersão. 26
Figura 14 -Resultados Karl Fischer X balança de umidade (amostra C). 27
Figura 15 - Teste de desvio padrão (amostra C), Minitab - Distribuição de dados. .. 28
Figura 16 - Gráfico de dispersão (amostra C), Minitab. 29

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 8
2. OBJETIVO GERAL 10
2.1. Objetivos específicos 10
3. REFERENCIAL TEÓRICO 11
4. METODOLOGIA 15
5. RESULTADOS 21
6. CONCLUSÃO 30
7. REFERÊNCIAS 32

1. INTRODUÇÃO

O Dióxido de Silício possui aplicações em diferentes áreas da indústria química e no tratamento de águas como agente sequestrante de metais. Destaca-se, no entanto, seu mais amplo emprego como fase estacionária em processos cromatográficos graças às diferentes possibilidades de organofuncionalização do grupo silanol. Pouco se fala da sílica. Contudo, percebe-se que a sílica continua sendo um dos materiais mais versáteis, tanto do ponto de vista científico, quanto às suas aplicações práticas (Gomes, L. S. Furtado, A. C. R. Souza, M. C. Agosto, 2018)

A sílica gel é um produto químico amorfo multifuncional, sendo utilizado em larga escala na produção de medicamentos, alimentos, biocombustíveis, polímeros, tintas e vernizes. A sílica gel é um polímero inorgânico inerte, resistente, amorfo, com alta porosidade, que possui muitas aplicações tecnológicas, tais como a fabricação de vidros, cerâmicas, isolantes térmicos, silicones. (Prado, A. G. S., Faria, E. A., & Padilha, P. M. 2005).

Devido as mais variadas aplicações, uma das características de maior importância da sílica é a umidade. A sílica absorve umidade do ambiente quando exposta a condições úmidas. Isso ocorre porque a sílica é higroscópica, o que significa que ela tem afinidade por moléculas de água.

O sistema Karl Fischer é o mais sensível e preciso para determinação de água (umidade). Um estudo realizado para comparação de metodologias na determinação de umidade por estufa e por Karl Fischer no leite em pó, concluiu que, apesar de ambos os métodos se mostrarem validados em relação à sua repetibilidade, reprodutibilidade e exatidão, verificou-se que o método de Karl Fischer foi o que apresentou melhores resultados, além de sua viabilidade para realizar a determinação da umidade do leite em pó, em virtude da sua sensibilidade (Silva, 2013).

A titulação iodo métrica proposta por Karl Fischer, em 1935, para quantificar água residual em solventes puros, gêneros alimentícios, polímeros e numerosas outras substâncias, foi um grande sucesso que continua em uso, atualmente com detecção iodométrica e eletroquímica de ponto final (TERRA, J.; ROSSI, A. V.Jan, 2005).

Portanto, considerando a criticidade da característica higroscópica da sílica aliada à eficiência do método de Karl Fischer, o presente trabalho tem por objetivo

propor uma metodologia para determinação de umidade do material de forma que não sofra influência do ambiente.

2. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem por objetivo a proposição de uma metodologia para determinar a umidade em dióxido de silício com sistema Karl Fischer.

2.1. Objetivos específicos

O presente trabalho tem por objetivos específicos:

- Estudar o conceito dos modelos Karl Fischer;
- Identificar qual sistema responde melhor ao estudo do dióxido de silício;
- Identificar quais os reagentes ideais para a determinar de umidade em dióxido de silício até 5% de umidade.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

O silício é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre. Os silicatos correspondem a 60% de todo o silício presente na Terra (PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. maio 2005).

O dióxido de silício (SiO_2) é um composto químico amplamente utilizado na indústria e sua versatilidade contribui para uma demanda estável no mercado.

Entre suas diversas aplicações destaca-se o uso em alimentos, produtos de cuidados pessoais, produtos farmacêuticos, tintas, revestimentos, adesivos, papel, cimento, cerâmica, indústria de borracha e muitas outras (Prado, A. G. S., Faria, E. A., & Padilha, P. M. 2005). A sílica gel apresenta sua forma amorfa. Porém, o silicato pode ser encontrado em forma cristalina, sendo um exemplo o Quartzo.

O silicato de sódio (Na_2SiO_3), é uma solução aquosa de um composto formado por óxido de silício (SiO_2) e óxido de sódio (Na_2O).

O ácido sulfúrico (H_2SO_4) é um ácido forte, sua adição ao silicato de sódio, provoca uma reação de precipitação.

O dióxido de silício é formado então pela reação química entre o (Na_2SiO_3) e (H_2SO_4), formando (SiO_2) como um precipitado sólido, geralmente na forma de uma massa gelatinosa, Sulfato de Sódio (Na_2SiO_4) como um sal solúvel que permanece dissolvido na solução aquosa e Água (H_2O), um subproduto da reação.

$$(H_2SO_4)_{(aq)} + Na_2SiO_{3(aq)} \rightarrow SiO_{2(s)} + Na_2SO_{4(s)} + H_2O.$$

O produto obtido da reação SiO_2 se caracteriza como gel, passando por etapas de tratamento como lavagem, secagem e moagem, sendo sua forma final um pó branco com baixo teor de umidade (DIAS, Luiza Schwartz. 2022).

Devido a sua capacidade de absorção de água, surge a necessidade de uma determinação de umidade de forma em que não sofra influência do ambiente.

A titulação iodométrica proposta por Karl Fischer em 1935, visa quantificar a água residual em solventes puros, gêneros alimentícios, polímeros e outras substâncias, continua em uso com detecção iodométrica e eletroquímica de ponto final (TERRA, J.; ROSSI, A. V.Jan, 2005).

O método coulométrico envolve a adição de um reagente que contém iodo à amostra, até que a água presente na amostra reaja completamente com o iodo. A

corrente elétrica gerada durante essa titulação é proporcional à quantidade de água na amostra.

Segundo a Lei de Faraday, a quantidade de Iodo (I_2) produzida é proporcional à corrente elétrica gerada. I_2 e H_2O reagem na proporção de 1 para 1. Portanto, 1 mol de água (18 g) é equivalente a 2 x 96.500 coulombs, ou 10,72 coulombs/1 mg de água. A quantidade total de água presente é, então, determinada medindo-se o consumo total energia elétrica. (PAIVA, A.; GOMES, J.; BALESTRASSI, P.; PAPANDRÉA, P. 20 dez. 2013).

À medida que a titulação avança, a corrente elétrica é monitorada. O ponto em que a corrente elétrica atinge um valor específico, indica que a titulação está completa e que toda a água foi reagida. Assim, como no método volumétrico, a intensidade da corrente e o tempo de titulação são utilizados para calcular a quantidade de água presente na amostra.

No método coulométrico, a corrente elétrica é uma indicação da progressão da titulação e do ponto final da reação, permitindo uma determinação direta e sensível da água em amostras.

O método Karl Fischer vem sendo aprimorado desde a sua descoberta e caracteriza-se pela sua precisão no que se refere à determinação de umidade. A técnica de titulação Karl Fischer ganhou reconhecimento como um método altamente preciso (95%) e preciso, com erros inferiores a 1% (P. Rivera-Quintero, G. S. Paciência, N. A. Paciência, D. C. Boffito, X. Banquy, D. Schieppati 2024).

Alguns estudos indicam a remoção de água em patamares nucleares, como a adaptação para a determinação de umidade no urânio (Pereira, W., Rocha, S.M.R., Atalla, L.T., & Abrão, A. (1987).

No método original, Karl Fisher utilizava piridina como base orgânica, dióxido de enxofre e metanol como álcool. Com o avanço dos estudos, atualmente o método consiste na utilização de reagentes menos tóxicos, como imidazol (base orgânica) e etanol (no lugar do metanol).

Um estudo realizado para comparação de metodologias na determinação de umidade por estufa e por Karl Fischer no leite em pó, concluiu que, apesar de ambos os métodos se mostrarem validados em relação à sua repetibilidade, reprodutibilidade e exatidão, verificou-se que o método de Karl Fischer foi o que apresentou melhores resultados, pois se trata de um método mais sensível (Silva, 2013).

Na reação fundamental do sistema Karl Fischer, o álcool (ROH) reage com o dióxido de enxofre (SO_2) e uma base (R'N), produzindo assim um éster monoalquílico do ácido sulfuroso ($[R'NH]SO_3R$). A célula de titulação coulométrica, consiste em um compartimento anódico que contém a solução anólita R'N como imidazol, ROH geralmente metanol ou etanol e um compartimento catódico contendo uma solução de um ou mais sais de uma base de nitrogênio orgânico ácido, em um solvente livre de halogênio (metanol ou 1-propanol) e um diafragma de cerâmica que separa os dois compartimentos. O necessário para a titulação é obtido através da oxidação anódica de iodeto da solução. (P. Rivera-Quintero, G. S. Paciência, N. A. Paciência, D. C. Boffito, X. Banquy, D. Schieppati 2024).

$$ROH + SO_2 + R'N \rightarrow [R'NH]SO_3R$$

A titulação Karl Fischer Coulométrica é baseada na reação de iodo e água, onde, o iodo é gerado por eletrólise: $2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$. Após a amostra ser adicionada, a umidade irá reagir com o iodo gerando uma corrente eletroquímica. Ao reagir com água, o iodeto é reduzido ao iodo.

Com os avanços da tecnologia, o modelo Karl Fischer passou por várias modificações. Uma das melhorias realizadas, foi a implementação de uma unidade de aquecimento acoplada ao sistema (Silva, 2013).

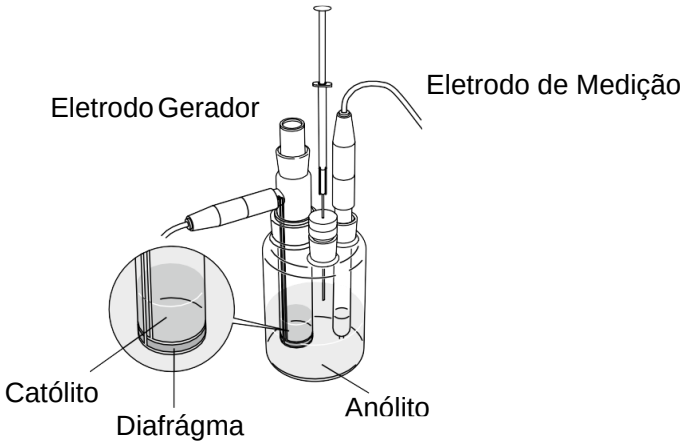
Nesse método, a amostra não entra em contato com o iodo de titulação. Em contrapartida, a amostra é introduzida em uma cubeta de uso único, adicionada ao sistema de aquecimento fechado.

A ideia consiste em aquecer a cubeta com amostra a ponto de volatilizar apenas a água presente. Um fluxo constante de um gás inerte é utilizado para levar a fração de água evaporada até o vaso de titulação através de um capilar, onde é determinada coulometricamente.

Segundo o "Guia de Fundamentos Karl Fischer Titration – Mettler Toledo", empresa especializada em equipamentos de determinação de umidade, a geração de iodo ocorre em um eletrodo gerador, incorporado na célula de titulação de vidro. O gerador fica próximo ao eletrodo de medição, que monitora o potencial da solução da amostra durante a titulação coulométrica (Mettler Toleto, 2014).

A célula coulométrica consiste em duas partes, o compartimento anódico e o compartimento catódico. Ambas as partes são separadas por um diafragma, conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Célula coulométrica.



Fonte: Mettler Toledo. 2014. **Guia de Fundamentos Karl Fischer Titration**. Disponível em: https://www.mt.com/br/pt/home/library/guides/lab-analytical-instruments/karl-fischer-titration-guide-principle.html. Acesso em: 12 out. 2024.

A utilização do forno é necessária para que não tenha contaminação do vaso de titulação Karl Fischer, sem interferência da matriz da amostra, economia de solventes e melhor reprodutibilidade dos resultados.

O fluxo do gás de arrastamento é regulado com uma válvula adequada e depois é seco por um agente exsicante antes de entrar no forno. O forno é usado para muitas substâncias inorgânicas (como é o caso das rochas) que normalmente só libertam a água a temperaturas acima dos 300°C e que, nalguns casos, atingem 1500°C. Como este tipo de amostras normalmente contém pequenas quantidades de água é preferível combinar o forno com um coulómetrico. (Marta Themudo, 1999).

O dióxido de silício, libera água em temperaturas relativamente baixas. A temperatura ideal para a remoção de água é entre 100°C e 160°C.

Temperaturas elevadas, podem volatilizar outros aditivos da sílica, como o dióxido de carbono da Cera de Polipropileno (C_3H_6), material orgânico adicionado ao processo para aplicações em plásticos, tintas e vernizes.

4. METODOLOGIA

O método de teste baseou-se em determinar a umidade em dióxido de silício com teores abaixo de 5%, utilizando um equipamento com sistema Karl Fischer Coulométrico acoplado com um forno para aquecimento da amostra e extração da água ali presente.

O equipamento utilizado foi o Karl Fischer Coulometer 917 da Metrohm, acoplado a um forno Thermoprep 860, conforme apresentado na Figura 2.

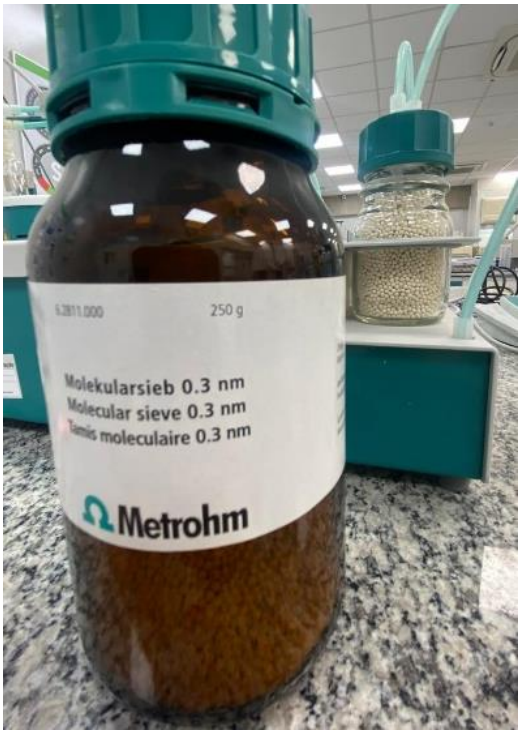
Figura 2 - Karl Fischer Metrohm.

Fonte: Elaboração própria.

Durante a evaporação, a água é transferida para a célula de titulação em uma corrente de ar e a quantidade de água é determinada. O ar de purga deve ser secado antes de entrar no forno. Para titulação Karl Fischer, a umidade residual no ar deve ser menor que 10 µg/l. (Mettler Toledo. 2014.)

O forno e a célula de titulação, são equipados com peneiras moleculares de 0,3nm, segundo ilustrado na Figura 3, um material poroso que permite a separação de moléculas com base no tamanho. É frequentemente usado como dessecante para remover a umidade de gases e líquidos, assim como a sílica gel.

Figura 3 - Peneira molecular 0,3 nanômetros.



Fonte: Elaboração própria.

O sistema contém um diafragma. Para a configuração da célula de titulação do equipamento fez-se necessário o uso de duas soluções (Figura 4), sendo a anódica (Hydranal Coloumat E) e a solução catódica (Hydranal Coulomat CG), ambas de base etanol e metanol.

Figura 4 - Reagentes Karl Fischer Coloumat E e CG.

Fonte: Elaboração própria.

Alguns acessórios foram necessários para a utilização do equipamento. dentre eles, foram utilizadas cubetas com tampas de septo, alicate de pressão (Figura 5) para fechamento das cubetas (Figura 6) e espátula para pesagem das amostras.

Figura 5 - Alicate de pressão para cubetas.

Fonte: Elaboração própria.

Figura 6 - Cubetas Karl Fischer.

Fonte: Elaboração própria.

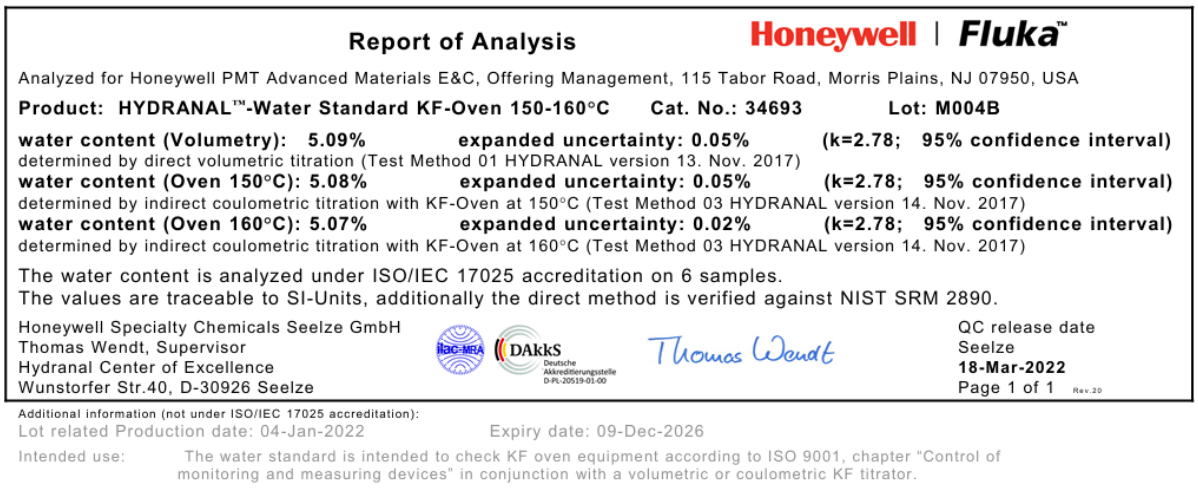
Quando a cubeta lacrada, entra em contato com o forno, a agulha do equipamento é inserida no septo da cubeta. O gás de arraste leva a água ali presente até a célula de titulação.

Para pesagem da amostra utilizou-se uma balança analítica da marca Ohaus Adventurer com precisão de quatro casas decimais.

Antes da realização de qualquer teste, o equipamento passou por uma verificação e teste de branco. Foi necessário o condicionamento automático retirando toda umidade do sistema. Foram seladas três cubetas sem amostras, plotado uma curva de branco para descontar a umidade das cubetas, garantindo que toda umidade encontrada, fosse das amostras analisadas.

Para garantir a eficiência do equipamento e resultados precisos, após o branco ser identificado, foram realizados 3 testes com uma amostra padrão de Karl Fischer, substância conhecida com teor de água em, aproximadamente, 5% e evaporação ideal entre 150 e 160 °C segundo o CoA do padrão. A Figura 7 apresenta o certificado de análise do padrão, emitido pela empresa responsável pela produção com resultados de teor de umidade em temperatura de 150 e 160°C, variando de 5,08% e 5,07% respectivamente, com confiabilidade de 95%.

Figura 7 - Certificado de análise padrão Karl Fischer.



Report of Analysis Honeywell | Fluka™

Analyzed for Honeywell PMT Advanced Materials E&C, Offering Management, 115 Tabor Road, Morris Plains, NJ 07950, USA

Product: HYDRANAL™-Water Standard KF-Oven 150-160°C Cat. No.: 34693 Lot: M004B

water content (Volumetry): 5.09% expanded uncertainty: 0.05% (k=2.78; 95% confidence interval)
determined by direct volumetric titration (Test Method 01 HYDRANAL version 13. Nov. 2017)
water content (Oven 150°C): 5.08% expanded uncertainty: 0.05% (k=2.78; 95% confidence interval)
determined by indirect coulometric titration with KF-Oven at 150°C (Test Method 03 HYDRANAL version 14. Nov. 2017)
water content (Oven 160°C): 5.07% expanded uncertainty: 0.02% (k=2.78; 95% confidence interval)
determined by indirect coulometric titration with KF-Oven at 160°C (Test Method 03 HYDRANAL version 14. Nov. 2017)

The water content is analyzed under ISO/IEC 17025 accreditation on 6 samples.
The values are traceable to SI-Units, additionally the direct method is verified against NIST SRM 2890.

Honeywell Specialty Chemicals Seelze GmbH
Thomas Wendt, Supervisor
Hydranal Center of Excellence
Wunstorfer Str.40, D-30926 Seelze

QC release date
Seelze
18-Mar-2022
Page 1 of 1 Rev.20

Additional information (not under ISO/IEC 17025 accreditation):
Lot related Production date: 04-Jan-2022 Expiry date: 09-Dec-2026
Intended use: The water standard is intended to check KF oven equipment according to ISO 9001, chapter "Control of monitoring and measuring devices" in conjunction with a volumetric or coulometric KF titrator.

Fonte: Honeywell, Fluka. 2022. **Report Of Analysis**.
Disponível em: https://lab.honeywell.com/en/coa
Acesso em: 12 out. 2024.

Devido a essa especificação do fabricante, determinou-se a temperatura ideal para os testes em dióxido de silício em 150°C. Dessa forma, liberou-se a água

presente nas amostras, sem a volatilização de outros componentes que podem interferir nos resultados.

Estatisticamente, dentro de um nível de significância 95%, um volume maior de amostra é mais representativo do que um volume menor, no caso de emulsões de petróleo. (PAIVA, A.; GOMES, J.; BALESTRASSI, P.; PAPANDRÉA, P. 20 dez. 2013.)

Para garantir uma quantificação precisa sem prolongar demais o processo de titulação e garantir que a amostra não irá entupir o sistema, determinou-se que, para as amostras selecionadas, a massa necessária para a quantificação seria de 0,03 a 0,06 gramas de amostra.

Para a validação do método, foram selecionadas 3 amostras (A, B e C), com características diferentes, a fim de verificar qualquer tipo de interferência no reagente Karl Fischer durante a titulação. As amostras foram classificadas e identificadas como:

- Amostra A: concentração de silício acima de 99,0%, umidade máxima 5%, sem aditivos durante processo de moagem e pH entre 7,0 e 9,0.
- Amostra B: concentração de silício acima de 99,0%, umidade máxima 2%, aditivada com ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) durante processo de moagem e pH entre 3,0 e 4,5.
- Amostra C: concentração de dióxido de silício acima de 99,0%, umidade máxima de 5%, aditivada com cera de polipropileno (C_3H_6) e pH entre 6,0 e 8,0.

Cada amostra passou por 15 testes em sistema Karl Fischer. Realizou-se a mesma quantidade de testes, nas mesmas amostras por balança de determinação de umidade com lâmpada halógena a 160°C.

O equipamento utilizado foi uma balança de determinação de umidade Ohaus modelo MB27, apresentada na Figura 8. O método selecionado para comparação, já fazia parte do escopo das atividades realizadas pelo laboratório. O equipamento tem o sistema programado para funcionamento com amostra mínima de 0,500g, para não prolongar os testes e diminuir a variação na análises, foi determinado a faixa de trabalho próximo ao mínimo aceitável pelo equipamento.

Figura 8 - Balança de determinação de humidade.

Fonte: Elaboração própria.

Através de métodos estatístico, realizou-se a análise dos resultados utilizando o *software* Minitab, ferramenta especializada em estatística, que permitiu realizar a análise dos dados, como exemplo o teste t para 2 amostras comparando as médias ou ANOVA (Análise de Variância), que são comuns em estudos comparativos (Shaziayani, 2024).

5. RESULTADOS

A Tabela 1, apresenta os dados obtidos através das análises de uma amostra com concentração de silício acima de 99,0%, umidade máxima 5%, sem aditivos durante processo de moagem e pH entre 7,0 e 9,0 (Amostra A) por karl Fischer e balança de determinação de umidade.

Tabela 1 - Resultados Karl Fischer X balança de umidade (Amostra A).

Karl Fischer (Amostra A)			Balança de umidade (Amostra A)		
Teste	**Massa (g)**	**Resultado (%)**	**Teste**	**Massa (g)**	**Resultado (%)**
1	0,0443	2,85	**1**	0,5540	2,89
2	0,0432	2,91	**2**	0,5360	2,99
3	0,0429	2,74	**3**	0,5310	2,82
4	0,0475	2,95	**4**	0,5840	2,75
5	0,0444	2,98	**5**	0,5400	2,79
6	0,0481	2,73	**6**	0,5890	3,22
7	0,0464	2,75	**7**	0,5160	3,68
8	0,0402	2,84	**8**	0,5890	3,22
9	0,0430	2,89	**9**	0,5330	3,20
10	0,0469	2,80	**10**	0,5490	2,93
11	0,0445	2,91	**11**	0,5680	2,83
12	0,0411	2,75	**12**	0,5540	3,43
13	0,0465	2,72	**13**	0,5210	3,46
14	0,0489	2,74	**14**	0,5510	3,11
15	0,0429	2,72	**15**	0,5650	3,15

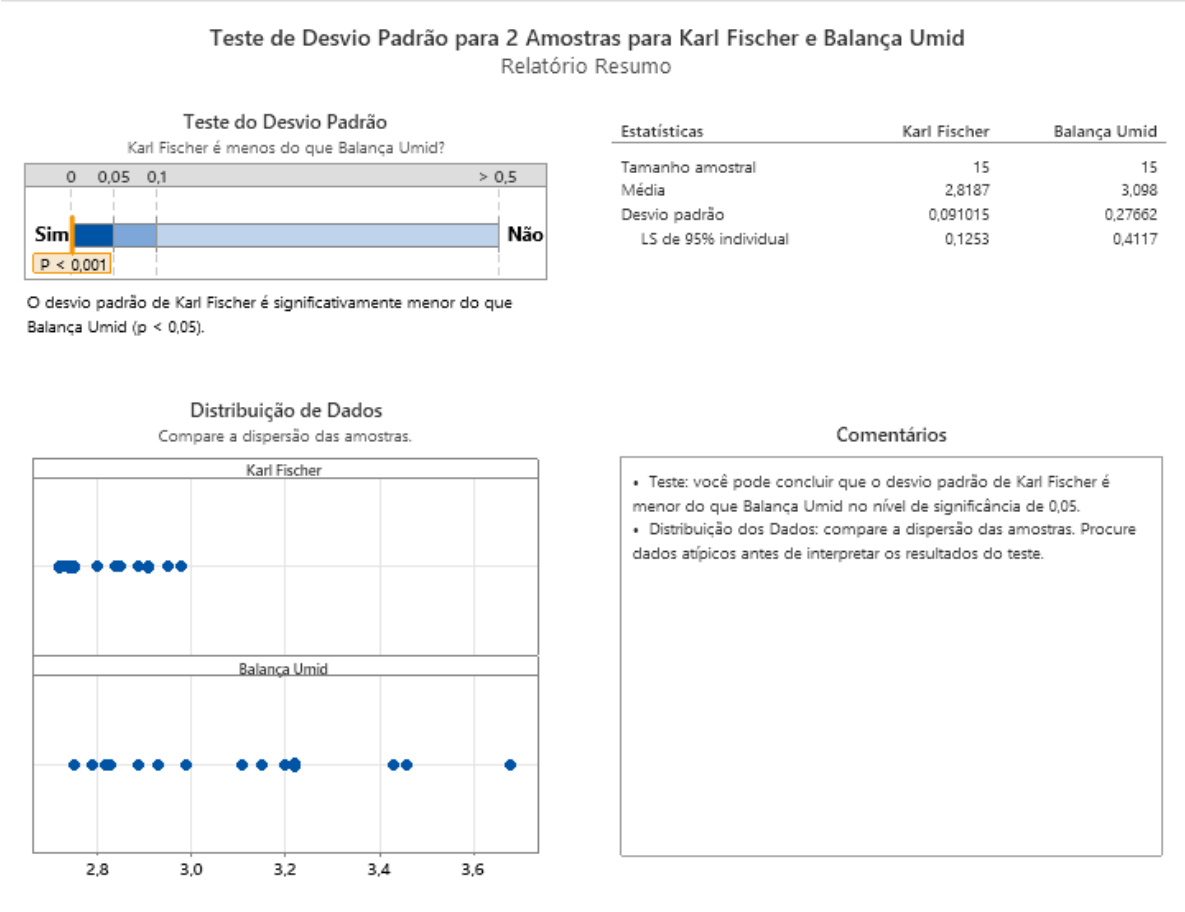
Fonte: Elaboração própria.

Foram realizados 15 testes da amostra A por Karl Fischer e mais 15 em balança de umidade. Para o Karl Fischer, as massas utilizadas da amostra foram entre 0,0400g e 0,0500g por teste. Para os testes em balança de determinação de umidade, a massa utilizada por teste foi de mínimo 0,500g.

Observa-se que a Amostra A apresentou uma variação de +/- 0,09, indicando baixa variabilidade, evidenciando a eficácia do método Karl Fischer. No que se refere aos resultados obtidos na balança de umidade, observa-se uma variação de +/- 0,28, indicando um desvio superior comparado ao Karl Fischer, essa variação evidencia a baixa eficácia da balança.

A Figura 9, apresenta o resultado do desvio padrão e a diferença das médias da amostra A, em comparação do método Karl Fischer e balança de determinação de umidade.

Figura 9 - Teste de desvio padrão (amostras A), Minitab - Distribuição de dados.



Fonte: Elaboração própria.

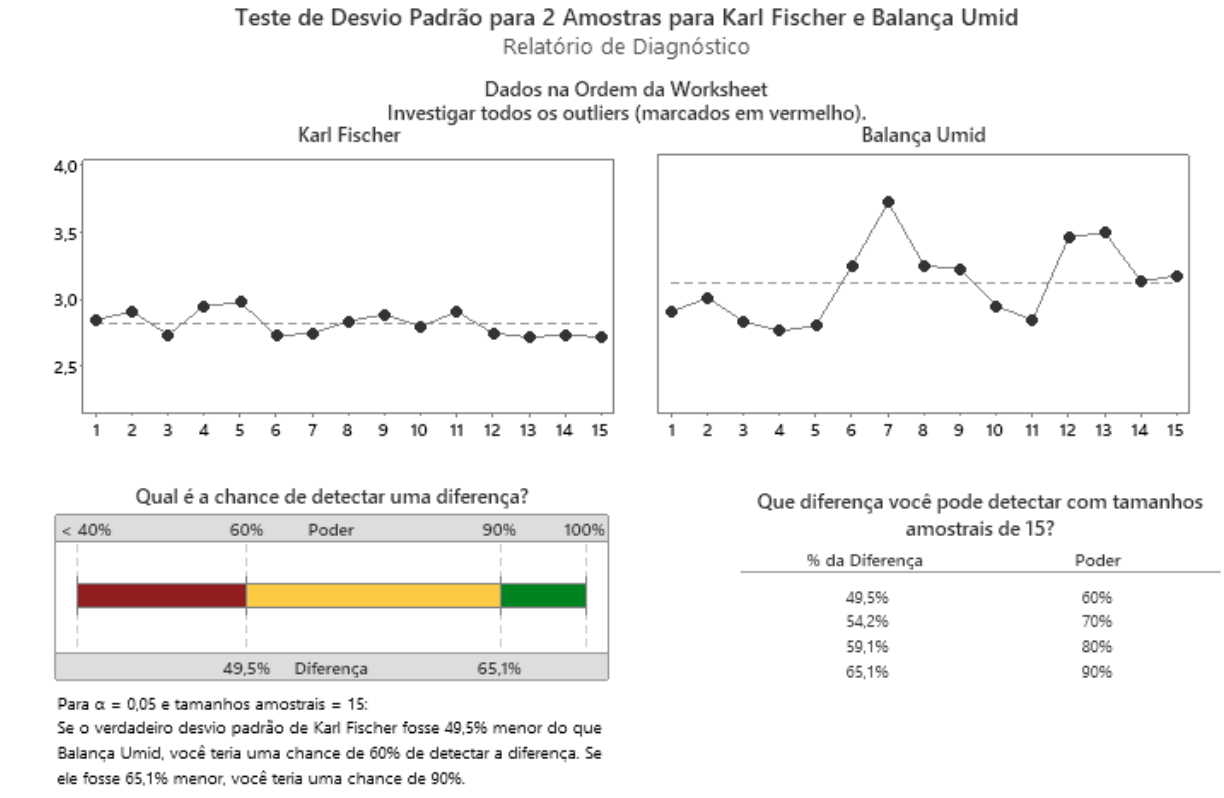
Nota-se diferença entre as médias dos resultados.

Observa-se que a média das análises Karl Fischer ficou em aproximadamente 2,82%, média significativamente mais baixa comparada com a balança de umidade, que obteve um resultado médio em 3,10%.

Como esperado, esse resultado comprova a eficiência dos testes e analisando a distribuição dos resultados, podemos observar maior precisão nos testes Karl Fischer.

A Figura 10, apresenta um gráfico de dispersão dos resultados, onde conseguimos visualizar com maior acurácia a diferença dos resultados de cada método.

Figura 10 - Gráfico de dispersão (amostras A), Minitab – Dispersão.



Fonte: Elaboração própria.

O gráfico de dispersão dos resultados, nos permite melhor visualização e análise dos dados. O gráfico confirma o quanto o método Karl Fischer é mais preciso e eficiente, comparado a balança de umidade.

A Tabela *2,* apresenta os dados obtidos *através das análises de uma amostra com* concentração de silício acima de 99,0%, umidade máxima 2%, aditivada com ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) durante processo de moagem e pH entre 3,0 e 4,5 (Amostra B) por Karl Fischer e balança de determinação de umidade.

Figura 11 - Resultados Karl Fischer X balança de umidade (amostra B).

Karl Fischer (Amostra B)			Balança de umidade (Amostra B)		
Teste	**Massa (g)**	**Resultado (%)**	**Teste**	**Massa (g)**	**Resultado (%)**
1	0,0304	0,96	**1**	0,5340	1,31
2	0,0387	0,88	**2**	0,5640	0,89
3	0,0399	0,80	**3**	0,6610	1,36
4	0,0300	1,11	**4**	0,5820	1,89
5	0,0394	0,78	**5**	0,5750	1,57
6	0,0345	0,70	**6**	0,5310	1,88
7	0,0338	1,03	**7**	0,5800	1,90
8	0,0341	0,97	**8**	0,5370	1,12
9	0,0368	0,95	**9**	0,5420	1,47
10	0,0380	0,97	**10**	0,5380	1,30
11	0,0358	0,83	**11**	0,5780	1,75
12	0,0365	1,07	**12**	0,5960	1,68
13	0,0386	1,11	**13**	0,5100	1,96
14	0,0318	1,03	**14**	0,5350	2,24
15	0,0391	0,90	**15**	0,6000	2,22

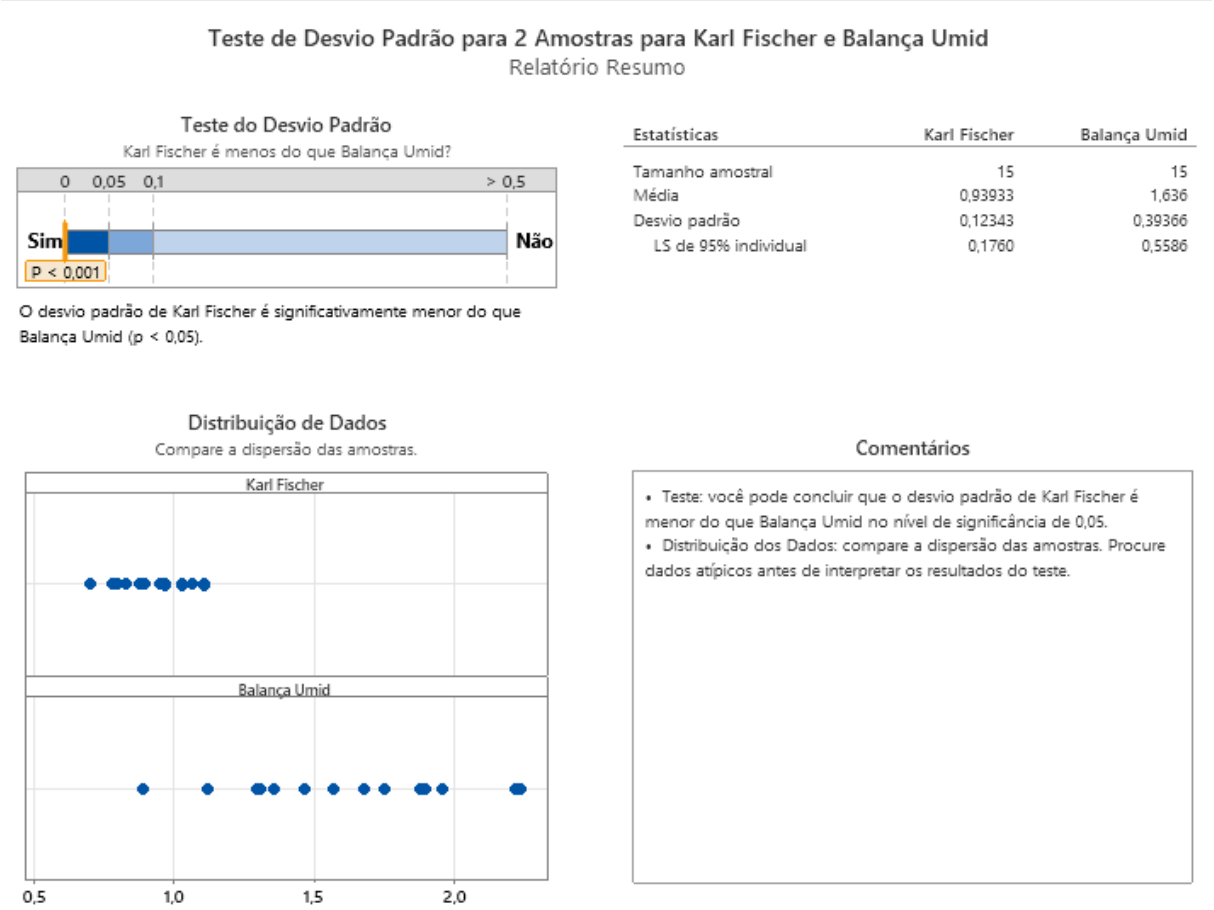
Fonte: Elaboração própria.

Nos testes realizados na amostra B, para o Karl Fischer, as massas utilizadas da amostra foram entre 0,0300g e 0,0400g por teste. Para os testes em balança de determinação de umidade, a massa utilizada por teste foi de mínimo 0,500g.

Observa-se que a Amostra B apresentou uma variação de +/- 0,12, indicando baixa variabilidade, evidenciando a eficácia do método Karl Fischer. No que se refere aos resultados obtidos na balança de umidade, observa-se uma variação de +/- 0,39, indicando um desvio superior comparado ao Karl Fischer, essa variação evidencia a baixa eficácia da balança.

A Figura 11, apresenta o resultado do desvio padrão e a diferença das médias da amostra B, em comparação do método Karl Fischer e balança de determinação de umidade

Figura 12 - Teste de desvio padrão (amostra B), Minitab - Distribuição de dados.



Fonte: Elaboração própria.

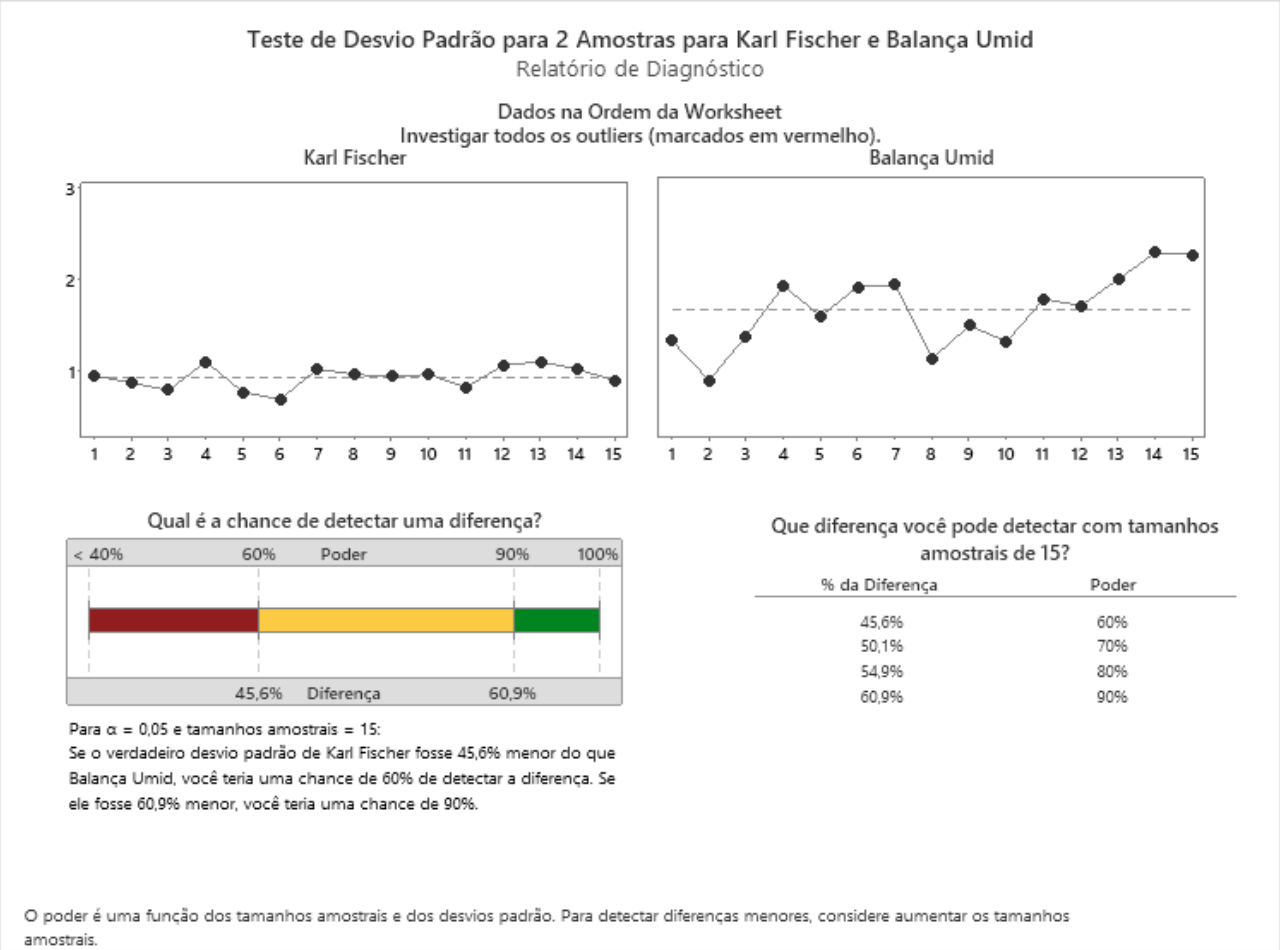
Observa-se que a média das análises realizadas pelo método Karl Fischer foi de 0,94%, um valor significativamente mais baixo em comparação com a média obtida pela balança de umidade, que ficou em 1,63%.

Esse resultado comprova, conforme esperado, a eficiência dos testes de Karl Fischer e, ao analisar a distribuição dos resultados, percebe-se uma maior precisão neste método.

Devido a precisão e reprodutividades dos testes, podemos confirmar que o ácido cítrico presente na amostra, não apresentou interferência na determinação de umidade,

A Figura 12, apresenta um gráfico de dispersão dos resultados, onde conseguimos visualizar com maior acurácia a diferença dos resultados de cada método.

Figura 13 -Gráfico de dispersão (amostra B), Mini tab – Dispersão.



Fonte: Elaboração própria.

O gráfico de dispersão dos resultados proporciona uma visualização mais clara e uma análise detalhada dos dados. Ele confirma a superior precisão e eficiência do método Karl Fischer em comparação com a balança de umidade.

A Tabela 3, apresenta os dados obtidos através das análises de uma amostra com concentração de dióxido de silício acima de 99,0%, umidade máxima de 5%, aditivada com cera de polipropileno (C_3H_6) e pH entre 6,0 e 8,0.

Figura 14 -Resultados Karl Fischer X balança de umidade (amostra C).

Karl Fischer (Amostra C)			Balança de umidade (Amostra C)		
Teste	**Massa (g)**	**Resultado (%)**	**Teste**	**Massa (g)**	**Resultado (%)**
1	0,0216	1,36	**1**	0,862	1,74
2	0,0185	1,81	**2**	0,546	2,20
3	0,0175	1,69	**3**	0,611	2,29
4	0,0213	1,69	**4**	0,768	1,96
5	0,0292	1,55	**5**	0,549	2,19
6	0,0191	1,45	**6**	0,682	2,05
7	0,0177	1,71	**7**	0,536	2,43
8	0,0251	1,55	**8**	0,741	1,62
9	0,0245	1,35	**9**	0,615	2,45
10	0,0211	1,22	**10**	0,513	2,74
11	0,0232	1,68	**11**	0,532	2,46
12	0,0190	1,58	**12**	0,672	2,53
13	0,0169	1,43	**13**	0,536	2,99
14	0,0212	1,38	**14**	0,669	2,84
15	0,0288	1,76	**15**	0,539	2,60

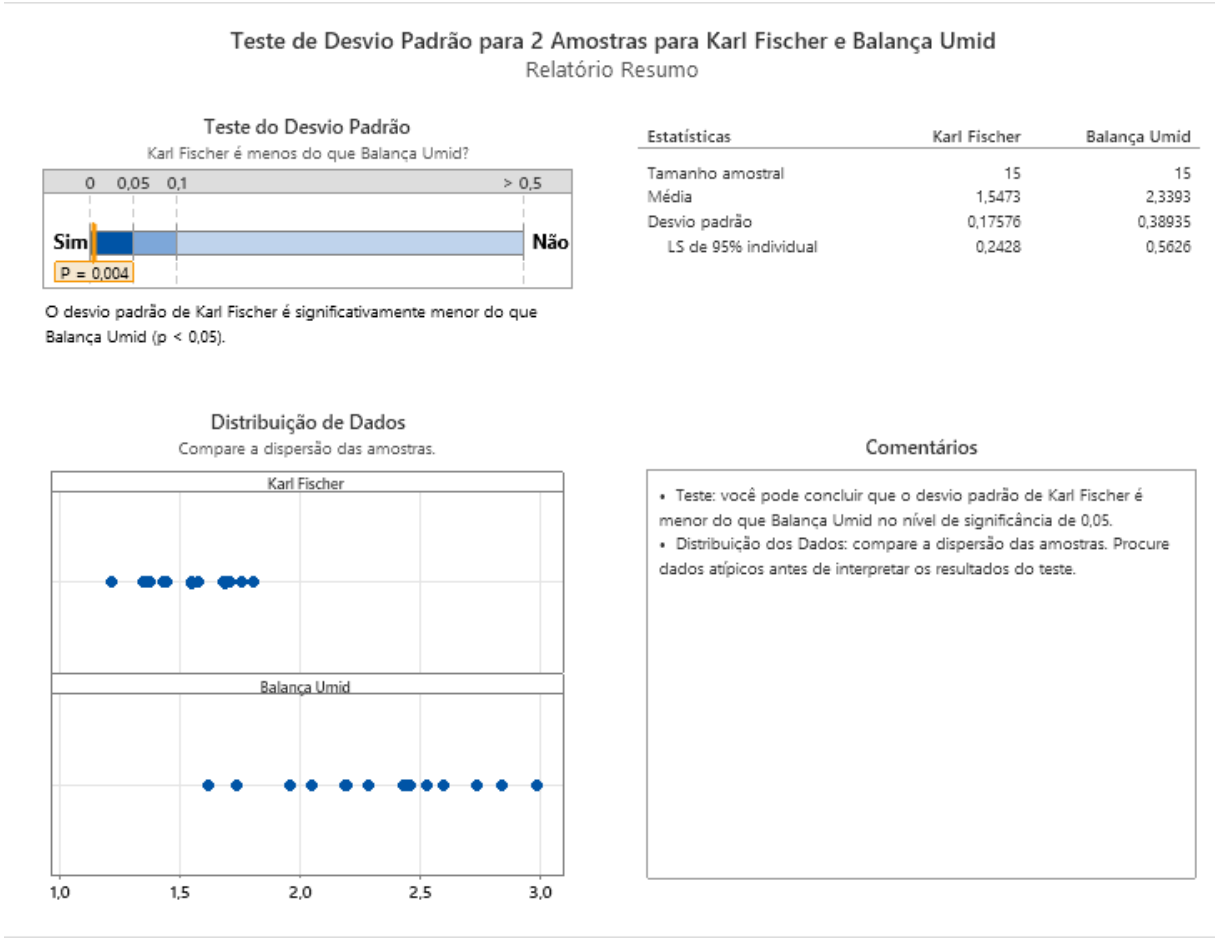
Fonte: Elaboração própria.

Nos testes realizados na amostra C, para o Karl Fischer, as massas utilizadas da amostra foram mais baixas, a fim de verificar se baixos valores de amostras, afetariam a reprodutividade do equipamento. Foram utilizadas de 0,0170g até 0,0300g por teste. Para os testes em balança de determinação de umidade, a massa utilizada por teste foi de mínimo 0,500g.

Observa-se que a Amostra C apresentou uma variação de +/- 0,18, indicando baixa variabilidade, evidenciando a eficácia do método Karl Fischer. No que se refere aos resultados obtidos na balança de umidade, observa-se uma variação de +/- 0,39, indicando um desvio superior comparado ao Karl Fischer, essa variação evidencia a baixa eficácia da balança.

A Figura 13, apresenta o resultado do desvio padrão e a diferença das médias da amostra C, em comparação do método Karl Fischer e balança de determinação de umidade.

Figura 15 - Teste de desvio padrão (amostra C), Minitab - Distribuição de dados.



Fonte: Elaboração própria.

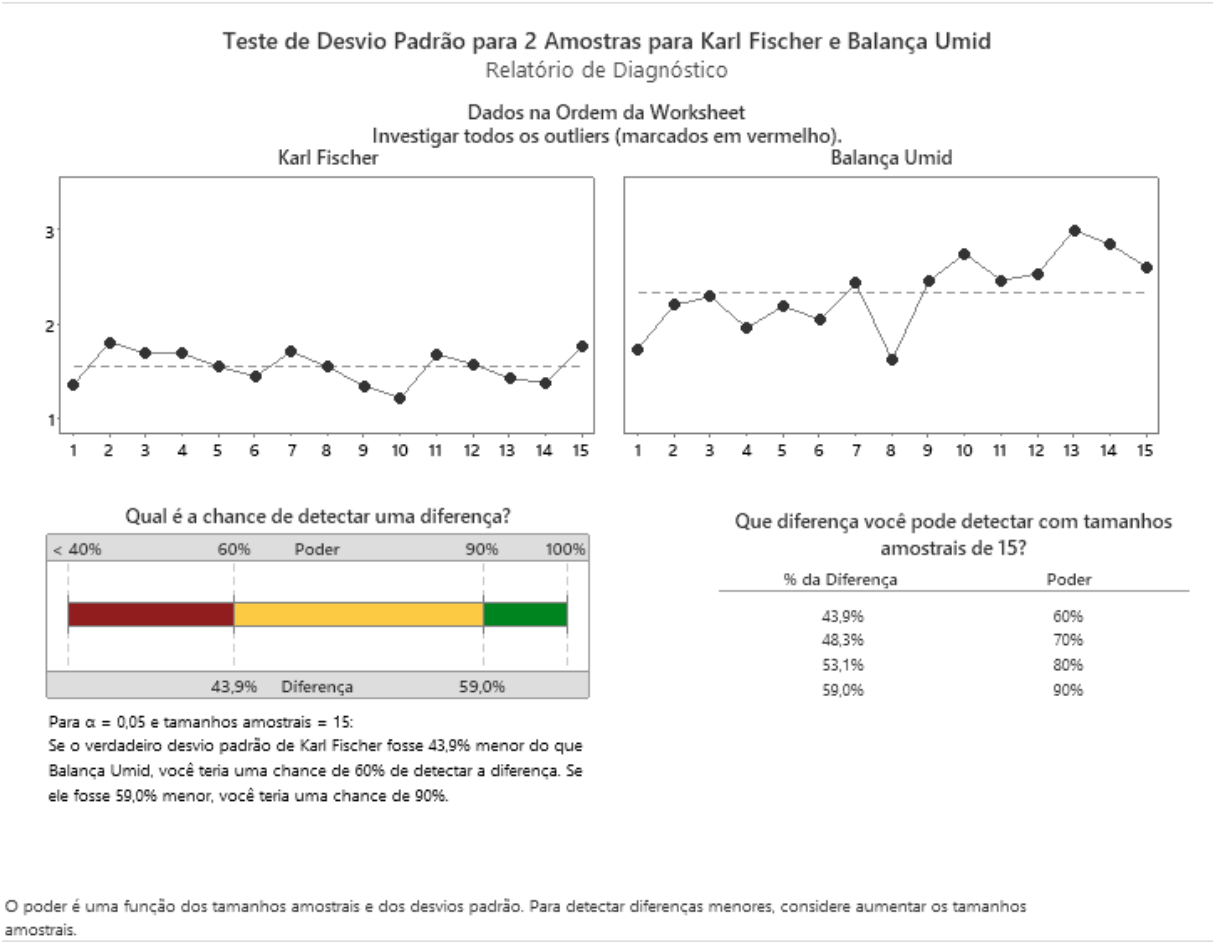
Observa-se que a média das análises realizadas pelo método Karl Fischer foi de 1,55%, um valor significativamente mais baixo em comparação com a média obtida pela balança de umidade, que ficou em 2,34%.

Esse resultado comprova, conforme esperado, a eficiência dos testes de Karl Fischer e, ao analisar a distribuição dos resultados, percebe-se uma maior precisão neste método.

Devido a precisão e reprodutividades dos testes, podemos garantir que a cera de polipropileno presente na amostra, não apresentou interferência na determinação de umidade.

A Figura 14 apresenta um gráfico de dispersão dos resultados, permitindo uma visualização mais precisa das diferenças entre os resultados de cada método.

Figura 16 - Gráfico de dispersão (amostra C), Minitab.



Fonte: Elaboração própria.

O gráfico de dispersão dos resultados oferece uma visualização precisa e uma análise detalhada dos dados, evidenciando a superioridade em termos de precisão e eficiência do método Karl Fischer em relação à balança de umidade.

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 (SANTOS, A.; NETO, A. H.; NASCIMENTO, B. M.; GOES, C.; SILVA, C. F., 2021).

Nos resultados das médias observadas nas 3 amostras, ficaram menores no método Karl Fischer em comparação a balança gravimétrica, evidenciando que em balança gravimétrica, demais componentes da amostra são calculadas ao serem volatilizadas, diferente do método Karl Fischer.

6. CONCLUSÃO

O presente estudo desenvolveu uma metodologia para determinação de umidade em dióxido de silício (SiO_2) utilizando o método Karl Fischer Coulométrico, acoplado a um sistema de forno. Essa abordagem mostrou-se altamente precisa na análise de amostras de sílica com composições e níveis de umidade variados, atendendo à necessidade de uma caracterização rigorosa de materiais higroscópicos.

Foi evidenciado que, em todas as amostras o Karl Fischer apresentou resultados mais precisos e com menor variação. Na amostra A, o método Karl Fischer demostrou variação de ±0,09 e média de 2,82%, enquanto a balança teve variação maior de ±0,28 e média de 3,10%. Nos testes da Amostra B o Karl Fischer registrou variação de ±0,12 e média de 0,94%, enquanto a balança de determinação de umidade teve variação de ±0,39 e média de 1,63%. Já na amostra C, o método Karl Fischer teve variação de ±0,18 e média de 1,55%, e a balança gravimétrica apresentou variação de ±0,39 e média de 2,34%,

O forno acoplado permitiu a volatilização seletiva da água contida na amostra, transportando-a para a célula de titulação através do ar de arraste, sem contato direto com os reagentes de titulação. Esse procedimento minimizou interferências e contaminações, garantindo que os resultados representassem apenas a umidade das amostras.

O ajuste de temperatura foi um fator crítico, pois influencia na volatilização de componentes indesejados, como a cera de polipropileno, que poderia comprometer a precisão do método. Já as peneiras moleculares, com função de reter umidade residual, foram eficazes para a secagem do ar de purga, garantindo condições ideais para a análise. Além disso, o uso dos reagentes específicos Karl Fischer, como Hydranal Coulomat E e CG, proporcionou uma titulação eficiente, enquanto o diafragma presente na célula separou o compartimento anódico do catódico, otimizando a precisão da medição ao impedir a mistura de soluções que poderiam interferir na titulação.

A aplicação da metodologia em três amostras com composições e pH distintos validou sua adaptabilidade e eficiência em condições variadas, revelando que o método Karl Fischer coulométrico com forno acoplado se mostrou altamente adequado para materiais com características específicas.

O uso do software Minitab para análise estatística reforçou a robustez do método, confirmando a baixa variabilidade entre os testes e sua superioridade em relação a métodos convencionais.

Conclui-se que a metodologia proposta é aplicável em ambientes industriais, promovendo um controle de qualidade confiável para materiais higroscópicos. Ao assegurar resultados precisos e reproduzíveis, essa abordagem contribuiu significativamente para o avanço das práticas analíticas na engenharia química, elevando os padrões na determinação de umidade e garantindo rigor nos processos em contextos de produção complexos.

7. REFERÊNCIAS

CEDERGREN, A.; LUNDSTRÖM, M. **Determinação eletroquímica de água em fluidos hidráulicos ambientais usando a reação de Karl Fischer**. Química analítica v. 69, n. 19, p. 4051-4055, 1997.

DIAS, Luiza Schwartz. **Síntese e caracterização de sílica gel utilizando resíduo de vidro**. Porto Alegre: UFRGS, 2022.

GOMES, L. S. Furtado; SOUZA, A. C. R., M. C. **A Sílica e suas Particularidades**. Revista Virtual de Química, 2018. ISSN 1984-6835

KESTENS, V.; CONNEELY, P. BERNREUTHER, A. **Vaporisation coulometric Karl Fischer titration**: *A perfect tool for water content determination of difficult matrix reference materials*. Food Chemistry, Volume 106, Issue 4, 2008. ISSN 0308-8146.

MACHINERY, L. **Guia de Referência Titulação Coulométrica Karl Fischer Explicada e Ilustrada**. Disponível em: www.machinerylubrication.com/Read/594/karl-fischer-coulometric-titration. Acesso em: 21 de setembro de 2024.

MARGOLIS, Sam A. **Fontes de viés sistemático na medição da água pelos métodos coulométricos e volumétricos de Karl Fischer**. Química analítica, São Paulo, 1997.

MELLIN, P. Zavalis, T. Tingö, L. Brodin, H. Wendel, J. Berg, S. Riabov, D. Strondl, A. Nyborg, L. **Análise do teor de umidade de pós-metálicos por dessorção em estufa seguida de titulação de Karl Fischer**. Relatório de Pó de Metal, 2020.

METTLER Toledo. 2014. **Guia de Fundamentos Karl Fischer Titration***:* Recuperado Fundamentos da Titulação Karl Fischer. Disponível em: www.mt.com. Acesso em: 21 de setembro de 2024.

METTLER Toledo. 2014. **Guia de Preparação de amostras para Titulação Karl Fischer.** Disponível em: www.mt.com/br/pt/home/library/collections/laboratory-division/karl-fischer-titration-guides.html. Acesso em: 10 de outubro de 2024.

PAIVA, A.; GOMES, J.; BALESTRASSI, P.; PAPANDRÉA, P. **Estudo da Minimização de Erro nas Medições de Concentração de Emulsões por Titulação**

Karl Fischer Utilizando-se Projeto de Experimentos. Revista Científica e-Locução, Extrema, MG, 2013.

PEREIRA, W.; ROCHA, S.M.R.; ATALLA, L.T.; ABRÃO, A. **Determinação de água em materiais nucleares por meio do método Karl Fischer**. IPEN-PUB--108. Brasil, 1987.

PRADO, A. G. S.; FARIA, E. A.; PADILHA, P. M. **Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia**. Química Nova, São Paulo, 2005.

RIVERA-QUINTERO, P.; PACIÊNCIA, G. S.; PACIÊNCIA, N. A., BOFFITO, D. C.; BANQUY, X.; SCHIEPPATI, D.; CAN. J. **Métodos experimentais em engenharia química**: titulação Karl Fischer. disponível em: https://doi.org/10.1002/cjce.25295. Acesso em: 10 de outubro de 2024.

SANTOS, A.; NETO, A. H.; NASCIMENTO, B. M.; GOES, C.; SILVA, C. F. **Comparação Das Metodologias De Análises Do Teor De Umidade Na Poliamida**. Revista Retec, Ourinhos, 2021.

SHAZIAYANI, N. W. **A Importância do Software Minitab no Assunto de Estatística Entre Estudantes de Engenharia**. Pioneirismo do futuro: Investigando o cenário do E-learning, 2024.

SILVA, M. S. **Comparação de Métodos Analíticos de Referência**: Determinação de Umidade do Leite em Pó. Instituto Politecnico de Leiria, Portugal, 2013.

TERRA, J.; ROSSI, A. V. **Sobre o desenvolvimento da análise volumétrica e algumas aplicações atuais**. *Química Nova*, São Paulo, 2005.