

# Perda de resistência: o fenômeno Hidrólise

Hidrólise é uma quebra/alteração na cadeia molecular de materiais com cadeia carbônica (polímeros), causada pela água a uma certa temperatura (vapores).

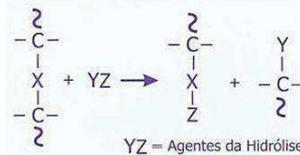
É um fenômeno que ocorre em diversos polímeros, tais como poliéster, poliamida e aramida. Pode ser observado em diversos tipos de aplicação de tecidos técnicos, tais como processos de secagem, transporte e filtração com temperaturas elevadas e presença de umidade. No processo de secagem de papel normalmente deseja-se eliminar a umidade da folha através da transmissão de calor via condução (superfícies aquecidas via vapor ou óleo térmico), convecção (ar aquecido e serpentinas, etc.) e irradiação (infravermelho). Estas operações se desenvolvem normalmente entre 120-140°C, e em casos especiais entre 170-180°C, e são baseadas principalmente no princípio da condução, no qual a fonte de calor é o vapor.



## Ocorrência e mecanismos de reação

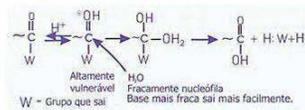
A hidrólise é um processo de solvólise, que consiste na reação que rompe as ligações C-X, sendo X designado por átomos heterogêneos não carbônicos, a saber: O,

N, P, S, Si, ou Halogênios. A solvólise implica na ruptura da cadeia molecular principal, como indicado na reação a seguir:

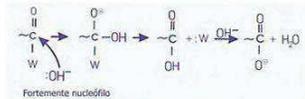


## Mecanismos de reação:

O mecanismo da hidrólise que ocorre no meio ácido ou neutro, difere do meio básico. Em pH < 7 a hidrólise é iniciada pelo processo da protonação, que é seguida pela adição de H<sub>2</sub>O, e a clivagem da ligação éster, conforme ilustra a reação a seguir:



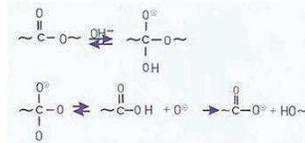
As soluções ácidas fornecem prótons, que ao se ligarem ao oxigênio carbonílico, tornam a molécula vulnerável ao ataque do reagente fracamente nucleófilo que é a água. A Hidrólise que ocorre no meio alcalino fornece o íon hidróxido que atua como reagente fortemente nucleófilo, conforme ilustrado na reação que segue:



Em meios alcalinos, os íons hidroxila são ligados aos carbonos do ácido carbonílico. Em consequência disto, rompem-se as ligações éster, como no caso do poliéster,

Os agentes de solvólise mais comuns são: água, álcoois, amônia, hidrazina, etc.; na hidrólise, YZ = HO - H. Os polímeros não solúveis em água, são gradualmente atacados pela hidrólise. Nestes casos a ocorrência da reação é restrita à superfície do espécime, sendo que a habilidade do polímero de absorver água, é uma característica de grande importância. A cristalinidade e a conformação da cadeia molecular também exercem uma forte influência na ocorrência da hidrólise.

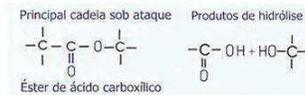
representado pela reação a seguir:



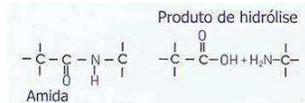
No caso de polímeros de condensação, tais como poliéster (PES), poliuretano (PUR) e em menor escala a poliamida (PA) podem ocorrer decomposições adicionais através de reações hidrolíticas nos grupos funcionais na cadeia, produzindo cisões na mesma em muitos pontos.

Exemplos de reação química de hidrólise:

A) No poliéster:



B) No nylon (poliamida):



## A ação da hidrólise sobre os polímeros de Poliéster

1 – Determinação: A Hidrólise no poliéster pode ser determinada preferencialmente por 5 meios analíticos, ou seja:

A – Análise Visual: É efetuada normalmente por meio de uma lupa, quando inspecionada no local de sua operação, ou através de macro-micro fotografias.

B – Análise Auditiva: Ao serem dobrados, os fios monofilamentos da Tela Secadora, por exemplo, emitem um ruído (estalidos agudos), devido à ocorrência de inúmeras fissuras longitudinais.

C – Análise Física: Pode ser realizada através de ensaios de resistência à tração no dinamômetro. As curvas de tensão/alongamento normalmente indicam um decréscimo do alongamento em relação a original.

D – Análise Química: Consiste

principalmente na medida dos grupos moleculares, como por exemplo dos grupos funcionais COOH, OH, -NH<sub>2</sub>, etc. Um outro método está baseado na determinação da viscosidade específica, que mede a média da degradação do polímero. Para comparar a distribuição do peso molecular com o material não degradado, utiliza-se um método analítico, baseado na cromatografia de permeação do colóide, que determina a alteração no peso molecular do polímero.

E – Análise Instrumental: Existe uma série de instrumentos desenvolvidos para determinação da degradação de polímeros. Exemplo: espectrometria de massa, cromatografia a gás, espectroscopia de absorção de infravermelho, ressonância magnética nuclear.

Desde que começaram a aparecer os primeiros sinais de hidrólise em Telas Secadoras de poliéster, tanto os fabricantes destas telas, como também os de matéria-prima (fios) preocuparam-se em produzir produtos que oferecessem uma melhor resistência a esta degradação química. Antigamente, utilizava-se o método de encapsulamento dos fios de poliéster, depois a impregnação destes fios com resina acrílica. Atualmente os efeitos da hidrólise são minimizados por meio da aditivação durante a fabricação do fio.

## Fatores que influem na degradação por Hidrólise

O poliéster sofre o ataque por hidrólise em meio contendo calor e umidade, mas existem outros fatores que contribuem para que a hidrólise ocorra com maior intensidade:

**1** - O meio químico, ácido ou alcalino;

**2** - A temperatura: quanto maior, maior a velocidade. O aumento da temperatura pode causar a fusão dos cristalinos, causando desta forma maiores porções do polímero suscetíveis ao ataque dos agentes solvolíticos;

**3** - O "stress" mecânico (fadiga): Além disso, se o polímero entra em contato com agentes de oxidação (HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, etc), podem ocorrer reações de oxidação que irão causar deteriorização adicional a elevadas temperaturas.

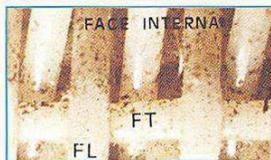
## Um exemplo de hidrólise:



Aspecto físico de uma amostra de tela secadora que sofreu degradação química pela hidrólise. Nota-se que apenas os fios longitudinais (FL), no seu contato com o papel, sofrem hidrólise e os transversais permanecem intactos.



Aspecto visual detalhado de monofilamentos de poliéster que ficaram hidrolisados. Nota-se que os fios longitudinais tornam-se fibrilados (setas) quando sob esforço mecânico.



Aspecto visual da mesma tela hidrolisada. Nota-se que nesta face, tanto os fios longitudinais (FL), quanto os transversais (FT), continuam aparentemente em bom estado físico.



Um monofilamento de poliéster, após ter sido submetido a 336h a 121°C - vapor saturado. A parte A mostra com fissuras longitudinais (setas) e rachada (A1 e A2) após ter sofrido um esforço mecânico (esmagamento) pela barra do dinamômetro. A parte B, embora hidrolisada, parece estar fisicamente perfeita, retendo apenas 47% da sua resistência à tração original.