



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

INPE-9562-MAN/32

**ANÁLISE DE HIDRAZINA EM EFLUENTES SEGUNDO A  
NORMA ASTM D 1385-78**

Turíbio Gomes Soares Neto  
Jorge Benedito Freire Jofre

**Publicação Interna** – sua reprodução para o público externo está sujeita à autorização  
Da chefia

INPE  
São José dos Campos  
2003

## **RESUMO**

Este documento tem como principal objetivo estabelecer um procedimento padrão para análise de hidrazina nos efluentes do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP/CES/INPE), a fim de se verificar sua conformidade com as especificações expressas na Norma ASTM D 1385 -78 editada em 06/03/78.

**EFFLUENT HYDRAZINE ANALYSIS IN AGREEMENT WITH THE  
ASTM D 1385-78 NORM**

**ABSTRACT**

The main objective of this document is to establish a standard procedure for hydrazine analysis in effluent of Combustion and Propulsion Associate Laboratory (LCP/CES/INPE), in order to verify its accordance with the specifications of the ASTM D 1385-78 Norm that was published in March 1978.

## SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE SIGLAS E/OU ABREVIATURAS	
1. - OBJETIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO .....	6
2. - CONSIDERAÇÕES SOBRE NORMAS DE SEGURANÇA .....	6
3. - HIDRAZINA EM ÁGUA .....	7
3.1. - Introdução .....	7
3.2. - Equipamentos e Acessórios.....	7
3.3. - Análise em Passos.....	8
3.3.1. - Preparação dos Padrões de Calibração .....	8
3.3.2. - Construindo uma Curva de Calibração .....	9
3.3.3. - Preparação das Amostras para a Dosagem .....	9
3.3.4. - Operação do Equipamento .....	10
3.3.5. - Criando o Método Hidrazin.MCO .....	12
3.3.6. - Arquivo Hidrazin.rca .....	16
3.3.7. - Arquivo Hidrazin.rco .....	16
4. - MODELO DE RELATÓRIO DE ANÁLISE.....	16
5. - LISTA DE CHECAGEM DOS PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE .....	20
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	22

## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
1. - Opções do software Lambda. ....	11
2. - Seleção do método hidrazin.MCO. ....	11
3. - Método hidrazin.MCO. ....	12
4. - "CONC". ....	13
5. - "Instrument". ....	14
6. - "Refs"- Identificação dos padrões. ....	14
7. - "Sample" - Identificação das amostras. ....	15
8. - "Method Save As". ....	15
9. - Arquivo Hidrazin.rca. ....	17
10. - Arquivo Hidrazin.rco. ....	18
11. - Modelo de Relatório de Análise. ....	19

## **LISTA DE SIGLAS E/OU ABREVIATURAS**

EPI - Equipamento de proteção individual

PDAB - Paradimetilaminobenzaldeido

## 1. OBJETIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO

Este documento tem como principal objetivo estabelecer um procedimento padrão para análise de hidrazina nos efluentes do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP/CES/INPE), a fim de se verificar sua conformidade com as especificações expressas na Norma ASTM D 1385 - 78 editada em 06/03/78.

## 2. CONSIDERAÇÕES SOBRE NORMAS DE SEGURANÇA

É extremamente importante lembrar dos riscos que são inerentes a manipulação de produtos químicos muito tóxicos e instáveis, os quais formam pares hipergólicos, como é o caso da hidrazina.

A adoção das seguintes precauções é indispensável para que a análise seja efetuada com a melhor segurança possível:

- 1) As amostras de padrões de propelentes devem ser armazenadas e/ou transportadas sob baixa temperatura, preferencialmente armazenadas em freezer e transportadas em banho de gelo;
- 2) Colocar cartaz na entrada do laboratório indicando que está sendo manipulado produto tóxico;
- 3) Manipulação dos produtos químicos em capela;
- 4) Usar EPI como avental, óculos de proteção, luvas e máscara facial;
- 5) Os equipamentos de segurança do Laboratório Químico devem estar em bom estado: chuveiro, lava olhos, extintores de água;
- 6) Não colocar ou manipular substâncias oxidantes nas proximidades;
- 7) Utilização obrigatória do detector de hidrazina;
- 8) Munir-se da Lista de Checagem descrita no item: **5. LISTA DE CHECAGEM DOS PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE.**



Gostaríamos de salientar que existem algumas publicações internas do INPE, relativo à segurança, manuseio e análise de hidrazina (Calegão et al. (1995); Bressan et al. (1996)).

### **3. HIDRAZINA EM ÁGUA**

#### **3.1. Introdução**

A determinação de hidrazina em água é efetuada utilizando-se um método fotométrico, onde o paradimetilaminobenzaldeído (PDAB) ao reagir com a hidrazina produz um complexo de cor amarela. A intensidade da coloração amarela é proporcional à concentração de hidrazina na água e segue a Lei de BEER.

#### **3.2. Equipamentos e Acessórios**

- Espectrofotômetro de UV/VIS/NIR, modelo Lambda 19 da Perkin Elmer, com Sistema de Controle e Aquisição de Dados;
- Balança Analítica de precisão com cinco casas decimais, marca Mettler Toledo, modelo AT261Delta Range;
- Balões Volumétricos de 1000, 500, 250, 100 e 50 ml;
- Frasco Escuro de 100ml;
- Becker de 100ml;
- Pipeta Volumétrica de 50ml;
- Pipeta Graduada de 10ml;
- Micropipeta Automática de 100  $\mu$ l;
- Proveta de 100ml;
- Espátula de inox;
- Paradimetilaminobenzaldeído (PDAB);
- HCl concentrado ( $d=1,19 \text{ g/cm}^3$ );



- HCl (1+9) – misturar 1 volume de HCl concentrado com 9 volumes de água destilada;
- HCl (1+99) – misturar 1 volume de HCl concentrado com 99 volumes de água destilada;
- Metanol;
- Padrão de hidrazina com alta pureza.

### **3.3. Análise em Passos**

#### **3.3.1. Preparação dos Padrões de Calibração**

- 1) Preparar uma solução mãe: Em um balão volumétrico de 1000 ml pipetar exatamente 100  $\mu$ l de um padrão de alta pureza de  $N_2H_4$  (com pureza previamente determinada) em 100ml de  $H_2O$  e 10 ml de HCl ( $d = 1,19$ ). Diluir com água recentemente destilada e isenta de oxigênio, até a marca de 1000 ml;
- 2) PADRÕES: Preparar uma série de padrões a partir da solução mãe fazendo diluições apropriadas, com HCl (1+99), tal que uma alíquota de 50 ml da amostra contenha uma quantidade desejada de hidrazina (0,2 a 0,5  $\mu$ g). Use sempre uma micropipeta de 100  $\mu$ l com ponteiros descartáveis;
- 3) Para preparação de uma solução de 0,02 ppm, pipetar 100  $\mu$ l da solução mãe em balão volumétrico de 500 ml e avolumar até a marca com HCl (1+ 99);
- 4) Para preparação de uma solução de 0,04 ppm, pipete 100  $\mu$ l da solução mãe em balão volumétrico de 250 ml e avolumar até a marca com HCl (1+99);
- 5) Para preparação de uma solução de 0,10 ppm. Pipete 100  $\mu$ l da solução mãe em balão volumétrico de 100 ml e avolumar até a marca com HCl (1+ 99);

### **3.3.2. Construindo uma Curva de Calibração**

- 1) Preparação do reagente (PDAB): Dissolva 1,6 g do reagente em 80 ml de metanol + 8 ml de HCl (d=1,19). Guarde em frasco escuro para evitar a degradação do mesmo pela ação da luz solar;
- 2) Para cada padrão, pipetar exatamente 50 ml e transferir para um balão ou becker de 100ml. Adicionar exatamente 10 ml da solução do reagente (PDAB) e homogeneizar. Deixe a mistura em repouso por no mínimo 10 minutos e não mais que 100 minutos. Medir a absorvância em 458 nm;
- 3) Para preparar o branco, pipetar exatamente 50 ml de HCl (1+99) e transferir para um balão ou becker de 100ml. Adicionar exatamente 10 ml da solução do reagente (PDAB) e homogeneizar. Deixe a mistura em repouso por no mínimo 10 minutos e não mais que 100 minutos. Medir a absorvância em 458 nm;
- 4) Construir a curva de calibração na forma de absorvância versus concentração de hidrazina em ppm;
- 5) Uma nova curva de calibração deve ser construída para cada nova análise de amostra.

### **3.3.3. Preparação da Amostra para a Dosagem**

- 1) Adicionar a um becker ou balão de 100ml exatamente 5 ml de HCl (1+9);
- 2) Por meio de uma pipeta graduada, transferir para este becker ou balão um volume conhecido da amostra. Adicionar água até completar exatamente 50 ml;
- 3) Adicionar exatamente 10 ml da solução do reagente (PDAB) e homogeneizar. Deixe a mistura em repouso por no mínimo 10 minutos e não mais que 100 minutos. Medir a absorvância em 458 nm;

A concentração de hidrazina na amostra para a dosagem deverá estar dentro da faixa de calibração que é de 0,02 ppm a 0,10 ppm. Nesta faixa de concentração, obtém-se uma boa linearidade na curva de calibração.

#### **3.3.4. Operação do Equipamento**

- 1) Ligar o micro e a impressora;
- 2) Ligar o espectrofotômetro usando o interruptor frontal do equipamento;
- 3) Operar o equipamento com a temperatura da sala controlada em torno de 20 °C;
- 4) Antecedendo as análises é conveniente deixar o equipamento ligado por cerca de 15 minutos para aquecimento de suas lâmpadas e estabilização de seus componentes eletrônicos;
- 5) Carregar programa UV Winlab usando o atalho Lambda 19 no Windows;
- 6) Aparecerá a tela correspondente à figura 1. Clicar em “Conc” e, nesse instante aparecerá a tela correspondente à figura 2. Carregar o método hidrazin.MCO clicando duas vezes com o mouse sobre o mesmo;
- 7) Aparecerá a tela correspondente ao método hidrazin.MCO (figura 3). Encher a cubeta com o branco e colocá-la no porta-amostra na posição mais próxima do operador. Executar o comando “Start”. Retire a cubeta com o branco. Na seqüência o equipamento irá informar para colocar os padrões e logo após a amostra. Use sempre o mesmo porta-amostras para encaixar as cubetas com as soluções;

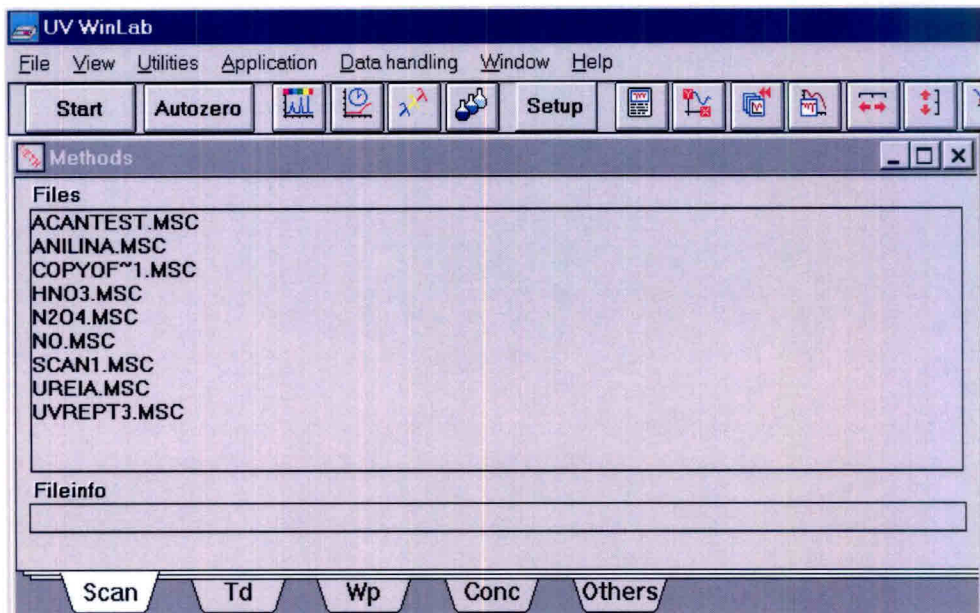


Fig. 1 - Opções do software Lambda 19.

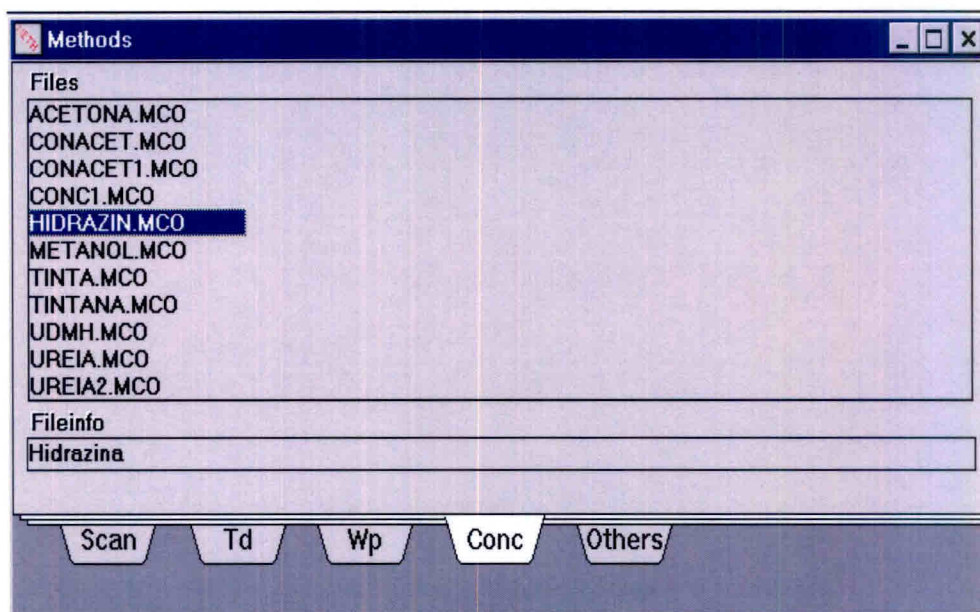


Fig. 2 - Seleção do método hidrazin.MCO.



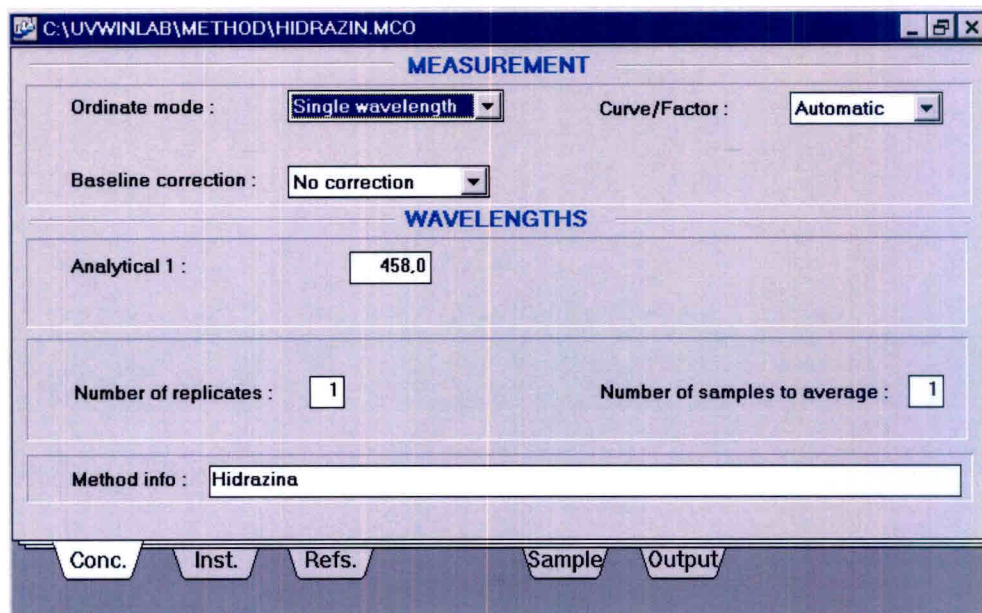


Fig. 3 - Método hidrazin.MCO.

- 8) Acompanhar os resultados no arquivo de saída Hidrazin.rca;
- 9) Verifique se é necessário diluir a amostra para se obter o resultado dentro da faixa de calibração. Caso isso ocorra, refaça a análise com as devidas diluições;
- 10) Descartar os resíduos das análises em recipientes adequados para que seja feito o tratamento necessário para descarte em efluentes;
- 11) Efetuar os cálculos complementares para determinação da concentração de hidrazina levando-se em conta o fator de diluição das amostras.

### 3.3.5. Criando o Método Hidrazin.MCO

- 1) Na barra de ferramenta do software Lambda 19, clicar em "Application" e selecionar "CONC". Aparecerá a tela correspondente à figura 4;
- 2) Preencha a primeira página identificada no rodapé como sendo "CONC." Seguindo o modelo da figura 4;

- 3) Passe para a página seguinte identificada como "Inst.". Preencha os campos de configuração para "Instrument", conforme a figura 5;
- 4) Passe para a página seguinte identificada como "Refs". Essa página é designada para identificação dos padrões e construção de curvas de calibração. Preencher conforme a figura 6;
- 5) Por último preencha a página identificada como "Sample", como mostra a figura 7;
- 6) Salvar esse novo método usando os recursos da barra de ferramenta do software Lambda 19 clicando em "File-Save as", como mostra a figura 8;

The image shows a software window titled "C:\UVWINLAB\METHOD\hidrazin.mco" with a "MEASUREMENT" section. It contains the following settings:

- Ordinate mode : Single wavelength
- Curve/Factor : Automatic
- Baseline correction : No correction

Below this is the "WAVELENGTHS" section with the following settings:

- Analytical 1 : 458.0
- Number of replicates : 1
- Number of samples to average : 1

At the bottom, there is a "Method info" field containing "Hidrazina em água - Tratamento de efluente". A navigation bar at the very bottom has tabs for "Conc.", "Inst.", "Refs.", "Sample", and "Output".

Fig. 4 - "CONC".

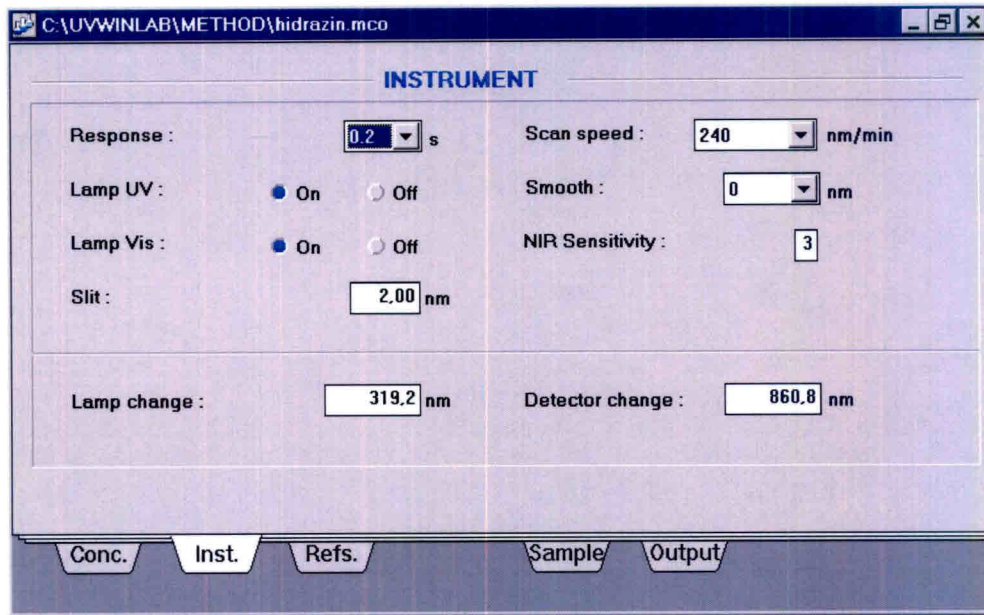


Fig. 5 - "Instrument".

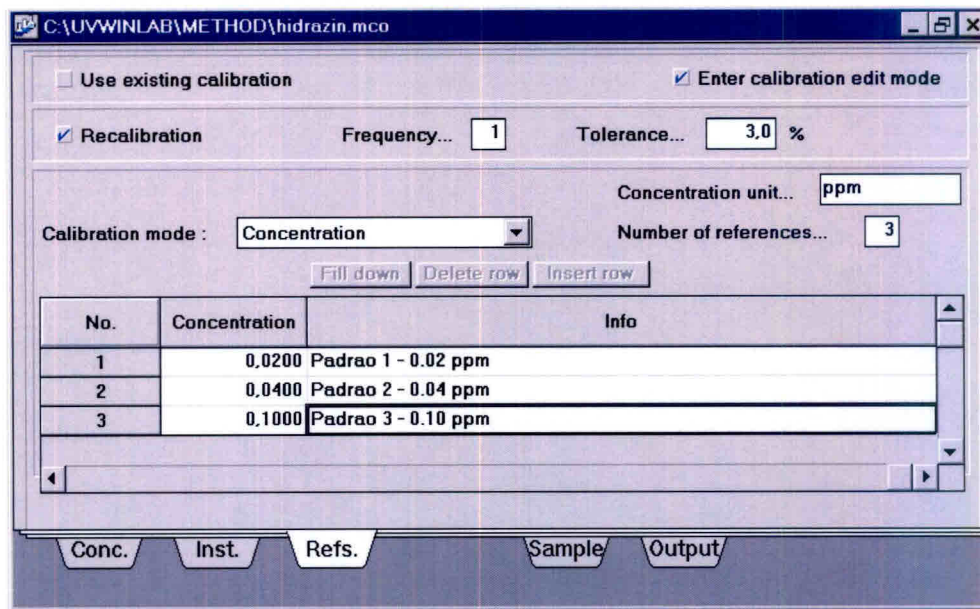


Fig. 6 - "Refs" - Identificação dos padrões.



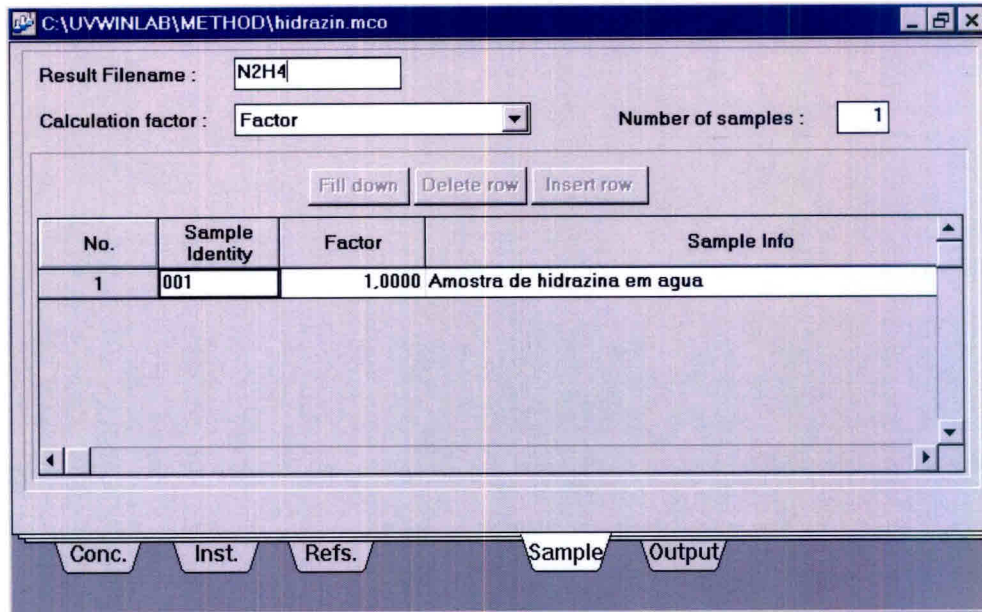


Fig. 7 - "Sample"- Identificação das amostras.

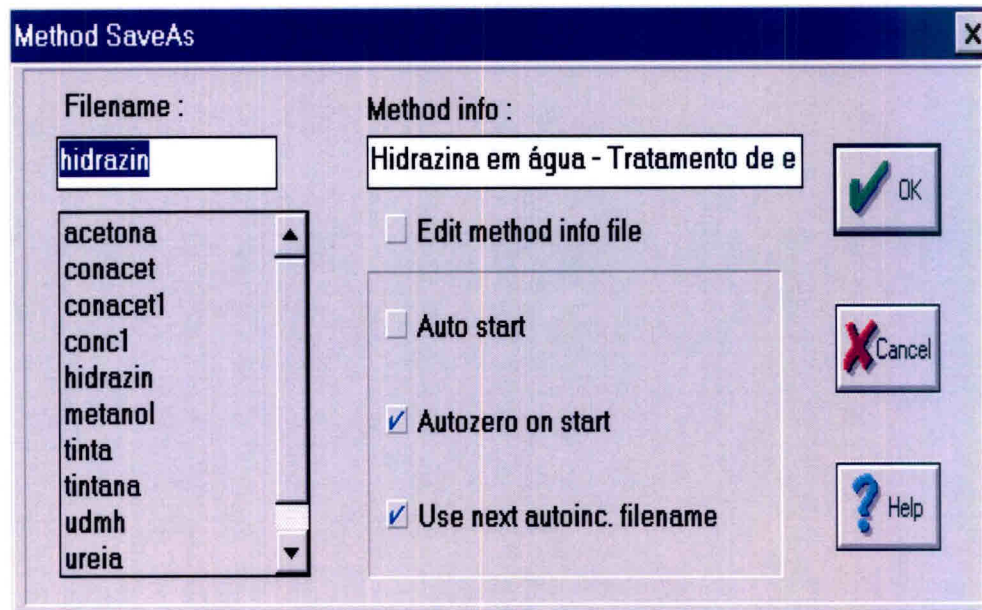


Fig. 8 - "Method Save As".

### **3.3.6. Arquivo Hidrazin.rca**

Esse arquivo se refere aos dados da curva de calibração e apresenta os valores de absorvância para cada padrão utilizado para construção dessa curva, a equação da reta (ou curva) e seu coeficiente de correlação. O software sugere a melhor equação que se ajusta à curva, porém, sempre utilize a equação de uma reta e descarte os pontos de maior variância para que o coeficiente de correlação tenha o valor mais próximo de 1. Caso o erro residual continue significativo, refaça os padrões e cheque o limite de linearidade para as concentrações em uso. A figura 9 mostra um exemplo desse arquivo.

### **3.3.7. Arquivo Hidrazin.rco**

Nesse arquivo, são guardados os resultados da análise das amostras como mostra a figura 10.

## **4. MODELO DE RELATÓRIO DE ANÁLISE**

O relatório de análise deverá constar de :

- a) Um formulário padrão que disponha de campos de identificação da amostra, dados da análise e resultados. O modelo deste formulário é apresentado na figura 11.
  
- b) Anexos correspondentes aos resultados emitidos pelo software Lambda 19 são apresentados nas figuras 9 e 10.

**CALIBRATION**

Date: 16/10/2002 Time: 14:08:48  
Instrument: Perkin-Elmer LAMBDA 19 UV/VIS/NIR Serial No: 065182  
Method: HIDRAZIN  
Ordinate mode: Single wavelength  
Baseline: No correction ( 0,00 0,00 )  
Analyst: JOFRE

---

Wavelength(s)	Sample ID	Concentration	Ord. value	Comment
458,0	0,0 Hidrazin.A01	0,0200 ppm	0,0302	
458,0	0,0 Hidrazin.A02	0,0400 ppm	0,0610	
458,0	0,0 Hidrazin.A03	0,1000 ppm	0,1912	

---

Equation:  $y = 1.461642e+00 * x + 4.501845e+01 * x * x * x$

Residual error: 0,000699  
Correlation coefficient: 0,999983

**RECALIBRATION**

Date: 16/10/2002 Time: 14:13:12  
Instrument: Perkin-Elmer LAMBDA 19 UV/VIS/NIR Serial No: 065182  
Method: HIDRAZIN  
Ordinate mode: Single wavelength  
Baseline: No correction ( 0,00 0,00 )  
Analyst: JOFRE

---

Wavelength(s)	Sample ID	Concentration	Ord. value	Comment
458,0	0,0 Hidrazin.A01	0,0200 ppm	0,0302	
458,0	0,0 Hidrazin.A02	0,0400 ppm	0,0610	
458,0	0,0 Hidrazin.A03	0,1000 ppm	0,1912	<b>unused</b>

---

Equation:  $y = 1.e-04 + 1.525x$   
Residual error: 0,00061  
Correlation coefficient: 0,99998

Fig. 9 - Arquivo Hidrazin.rca.

Concentration Results

---

Date: 16/10/2002 Time: 14:20:06  
Instrument: Perkin-Elmer LAMBDA 19 UV/VIS/NIR Serial No: 065182  
Method: HIDRAZIN  
Ordinate mode: Single wavelength  
Slit: 2,00 nm  
Baseline: No correction ( 0,00 0,00 )  
Result Filename: N2H1.RCO  
Autozero performed: 16/10/2002 14:13:12  
Analyst: JOFRE

---

Wavelength(s)	Sample ID	Ordinate	Factor	Concentration	Sample Info
458,0 0,0	N2H4	0,0536	1,0000	0,0350 ppm	Hidrazina em água

---

Fig. 10 - Arquivo Hidrazin.rco.





*Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE*  
**Banco de Teste com Simulação de Altitude- BTSA**

RELATÓRIO DE ANÁLISE N.º 000/00

**DADOS DA AMOSTRA**

<b>Amostra</b> Hidrazina em água	<b>Lote:</b> *****	<b>Fabr.:</b> Solução preparada
<b>Quantidade amostrada</b> 100 ml	<b>Ponto de coleta</b> *****	<b>DATA/HORA</b> 05/07/2001
<b>Responsável pela amostragem</b> *****	<b>Especificação do Fabr.</b> *****	

**DADOS DA ANÁLISE**

<b>Norma:</b> ASTM D 1385-78	<b>Técnica:</b> Espectrofotometria	<b>Determinação</b> ppm de hidrazina em água
<b>Responsável pela análise</b> Jofre / Turibio	<b>N ° DE REPETIÇÃO</b> 1	<b>DATA/HORA</b> 16/10/2002 -14:20

**RESULTADOS**

<b>DETERMINAÇÃO</b>	<b>ENCONTRADO</b>	<b>ACEITÁVEL ATÉ</b>
Concentração de Hidrazina	0.0351 ppm	1 ppm para descarte em efluente

Fig. 11 - Modelo de Relatório de Análise.

## 5. LISTA DE CHECAGEM DOS PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE

Ao iniciar uma análise o operador deverá ter obrigatoriamente em mãos a lista de checagem para conferir, de maneira simplificada, os passos da análise. Caso haja dúvida, consultar o item **3.3 Análise em Passos** do seguinte documento que normatiza o procedimento de análise: **ANÁLISE DE HIDRAZINA EM EFLUENTES SEGUNDO A NORMA ASTM D 1385-78.**

- 1) Atentar para as normas de segurança (item 2 do documento **ANÁLISE DE HIDRAZINA EM EFLUENTES SEGUNDO A NORMA ASTM D 1385-78**);
- 2) Preparar os padrões de calibração;
- 3) Construir uma curva de calibração;
- 4) Preparar a amostra para a dosagem;
- 5) Ligar o micro e a impressora;
- 6) Ligar o espectrofotômetro usando o interruptor frontal do equipamento;
- 7) Operar o equipamento com a temperatura da sala controlada em torno de 20°C.
- 8) Antecedendo as análises, é conveniente deixar o equipamento ligado por cerca de 15 minutos para aquecimento de suas lâmpadas e estabilização de seus componentes eletrônicos;
- 9) Carregar programa UV Winlab usando o atalho Lambda 19 no Windows;
- 10) Aparecerá a tela correspondente à figura 1. Clicar em “Conc”, nesse instante aparecerá a tela correspondente à figura 2. Carregar o método hidrazin.MCO clicando duas vezes com o mouse sobre o mesmo;
- 11) Aparecerá a tela correspondente ao método hidrazin.MCO (figura 3). Encher a cubeta com o branco e colocá-la no porta-amostra na posição mais próxima do operador. Executar o comando “Start”. Retire a cubeta com o branco. Na seqüência o equipamento irá informar que

se coloque os padrões e logo após a amostra. Use sempre o mesmo porta-amostra para encaixar as cubetas com as soluções;

- 12) Acompanhar os resultados no arquivo de saída Hidrazin.rca;
- 13) Verifique se é necessário diluir a amostra, a fim de se obter o resultado dentro da faixa de calibração. Caso isso ocorra refaça a análise com as devidas diluições;
- 14) Descartar os resíduos das análises em recipientes adequados para que seja feito o tratamento necessário para descarte em efluentes;
- 15) Efetuar os cálculos complementares para determinação da concentração de hidrazina levando-se em conta o fator de diluição das amostras.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

American Society For Testing and Materials (ASTM). **D 1385 - Hydrazine, Calorimetric with *p*-Dimethylaminobenzaldehyd**. USA, 1978.

Calegão, I. C. C; Ferreira, J. L. G.; Ferreira, M. A. **Segurança e manuseio de hidrazina anidra**. São José dos Campos: INPE, 1995. 44p. (INPE - 5644 - MAN/04).

Bressan, C.; Calegão, I. C. C; Ferreira, M. A; Vieira, R. L. **Procedimento de transferência de hidrazina anidra grau monopropelente**. Cachoeira Paulista: INPE, 1996. 27p. (INPE - 5983 - MAN/09).