



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-10106-MAN/35

**ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE MONOMETILHIDRAZINA
(MMH) EM EFLUENTES**

Turíbio Gomes Soares Neto
Jorge Benedito Freire Jofre

Publicação Interna – sua reprodução ao 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 da concentração de monometilhidrazina (MMH) nos efluentes do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP/CES/INPE).

EFFLUENT METHYLHYDRAZINE (MMH) CONCENTRATION ANALYSIS

ABSTRACT

The main objective of this document is to establish a standard procedure for concentration analysis of methylhydrazine in effluent of Combustion and Propulsion Associate Laboratory (LCP/CES/INPE).

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. - MMH 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	8
3.3.3. - Preparação das Amostras para a Dosagem	9
3.3.4. - Operação do Equipamento	9
3.3.5. - Criando o Método MMH.MCO.....	12
3.3.6. - Arquivo MMH.rca	15
3.3.7. - Arquivo MMH.rco	15
4. - MODELO DE RELATÓRIO DE ANÁLISE.....	18
5. - LISTA DE CHECAGEM DOS PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE	20
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	22

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
1. - Opções do software Lambda.	10
2. - Seleção do método MMH.MCO.	11
3. - Método MMH.MCO.	11
4. - "CONC".	13
5. - "Instrument".	13
6. - "Refs"- Identificação dos padrões.	14
7. - "Sample" – Identificação das amostras.	14
8. - "Method Save As".	15
9. - Arquivo MMH.rca.	16
10. - Arquivo MMH.rco.	17
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 da concentração de monometilhidrazina nos efluentes do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP/CES/INPE).

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 monometilhidrazina.

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. MONOMETILHIDRAZINA EM ÁGUA

3.1. Introdução

A determinação de monometilhidrazina em água é efetuada utilizando-se um método fotométrico, onde o paradimetilaminobenzaldeído recém-preparado, ao reagir, em meio ácido, com a monometilhidrazina produz um complexo colorido. A intensidade da coloração é proporcional à concentração de monometilhidrazina 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 500, 200 e 100 ml;
- Frasco Escuro de 100ml;
- Beckers de 30ml;
- Pipeta Volumétrica de 5ml e 10 ml;
- Micropipeta Automática de 1000 μ l e 100 μ l;
- Espátula de inox;
- Paradimetilaminobenzaldeído (PDAB);
- Ácido sulfúrico P. A.;
- Padrão de monometilhidrazina 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 100 ml pipetar exatamente 100 μl de um padrão de alta pureza de MMH (com pureza previamente determinada). Diluir com água recentemente destilada e isenta de oxigênio, até a marca de 100 ml. Considerando-se que a pureza do MMH seja de 100%, essa solução terá 874 ppm de MMH.
- 2) PADRÕES: Preparar uma série de padrões a partir da solução mãe fazendo diluições apropriadas, com água destilada, tal que se obtenha padrões de 1,75, 4,37 e 8,74 ppm. Use sempre uma micropipeta de 1000 μl com ponteiros descartáveis;
- 3) Para preparar uma solução de 1,75 ppm, pipetar 1000 μl da solução mãe em um balão volumétrico de 500 ml e avolumar até a marca com água destilada;
- 4) Para preparar uma solução de 4,37 ppm, pipetar 1000 μl da solução mãe em balão volumétrico de 200 ml e avolumar até a marca com água destilada;
- 5) Para preparar uma solução de 8,74 ppm, pipetar 1000 μl da solução mãe em balão volumétrico de 100 ml e avolumar até a marca com água destilada;

3.3.2. Construindo uma Curva de Calibração

- 1) Preparação do reagente (PDAB): Dissolva 0,200 g do reagente em exatamente 5ml de ácido sulfúrico P.A. **Esse reagente deve ser recém-preparado;**
- 2) Para cada padrão, pipetar exatamente 10 ml e transferir para um becker de 30ml. Adicionar exatamente 1 ml da solução do reagente PDAB,

homogeneizar. Deixe a mistura em repouso por no mínimo 15 minutos. Medir a absorvância em 458 nm;

- 3) Para preparar o branco, pipete 10 ml de água destilada e adicione exatamente 1 ml do reagente PDAB, homogeneizar. Deixe a mistura em repouso por no mínimo 15 minutos. Medir a absorvância em 458 nm;
- 4) Construir a curva de calibração na forma de absorvância versus concentração de monometilhidrazina em ppm;
- 5) Uma nova curva de calibração deve ser construída para cada nova análise de amostras.

3.3.3. Preparação da Amostra para a Dosagem

- 1) Para cada amostra, pipetar exatamente 10 ml e transferir para um balão ou becker de 30 ml. Adicionar exatamente 1 ml da solução do reagente PDAB, homogeneizar. Deixe a mistura em repouso por no mínimo 15 minutos. Medir a absorvância em 458 nm;
- 2) A concentração de monometilhidrazina na amostra para a dosagem deverá estar dentro da faixa de calibração que é de 1,75 ppm a 8,74 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 no 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”, nesse instante aparecerá a tela correspondente à figura 2. Carregar o método MMH.MCO clicando duas vezes com o mouse sobre o mesmo;

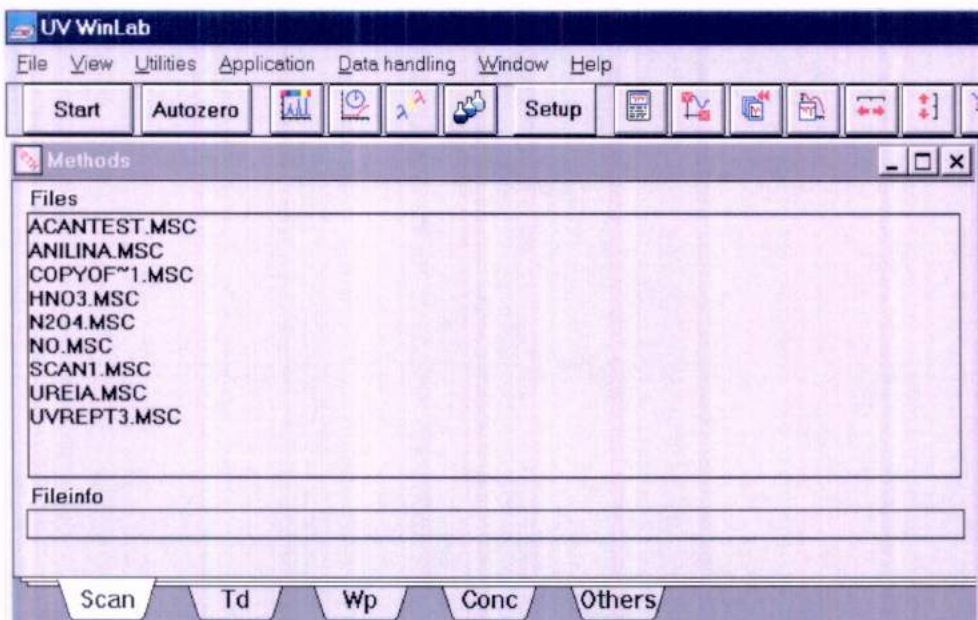


Fig. 1 - Opções do software Lambda 19.

- 7) Aparecerá a tela correspondente ao método MMH.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 sejam colocados os padrões e logo após a amostra. Use sempre o mesmo porta-amostra para encaixar as cubetas com as soluções;

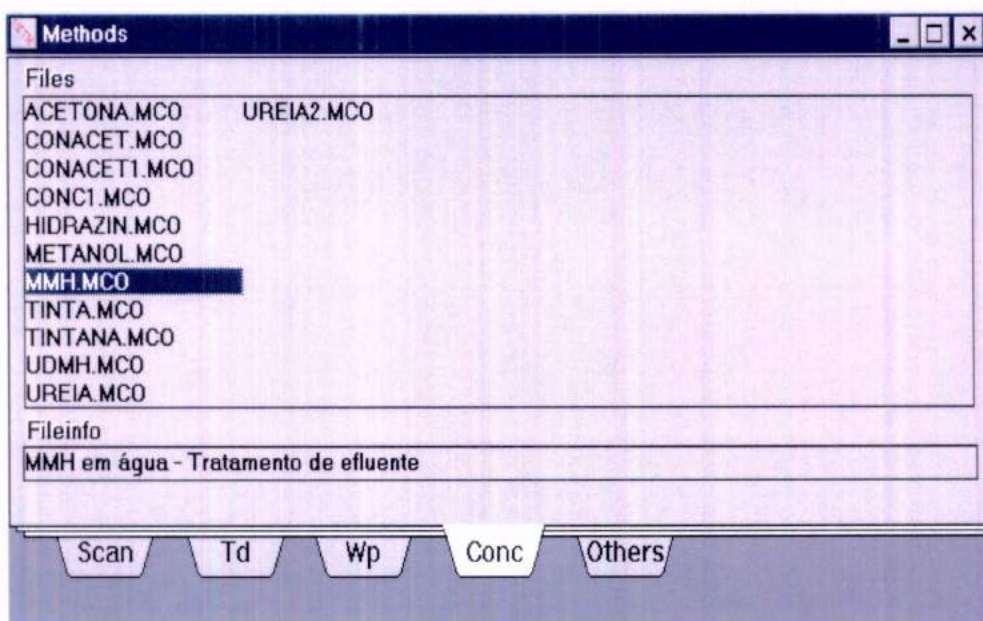


Fig. 2 - Seleção do método MMH.MCO

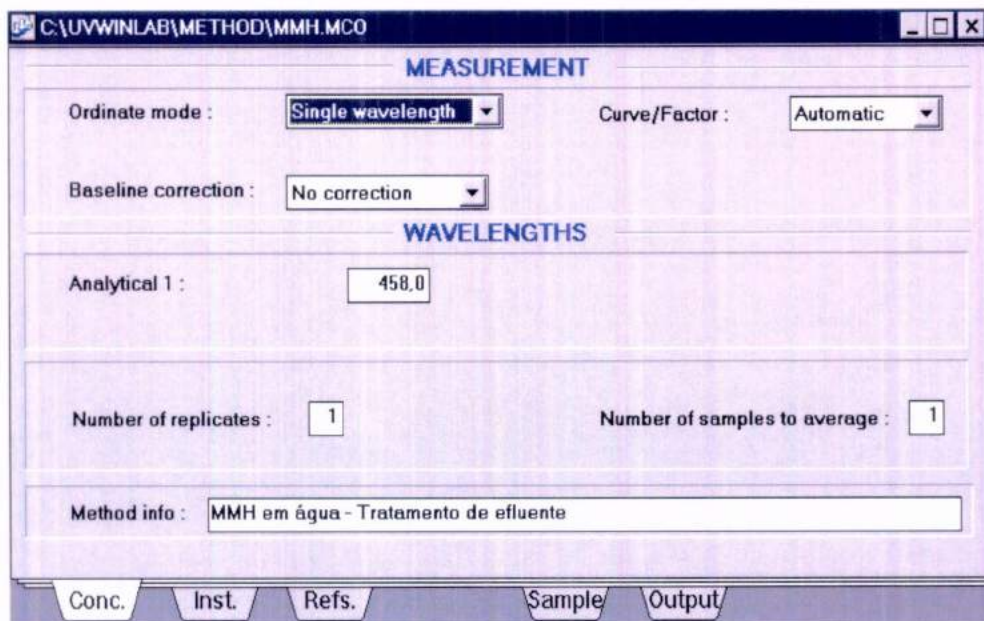


Fig. 3 - Método MMH.MCO.

- 8) Acompanhar os resultados no arquivo de saída MMH.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 MMH levando-se em conta o fator de diluição das amostras;

3.3.5. Criando o Método MMH.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.

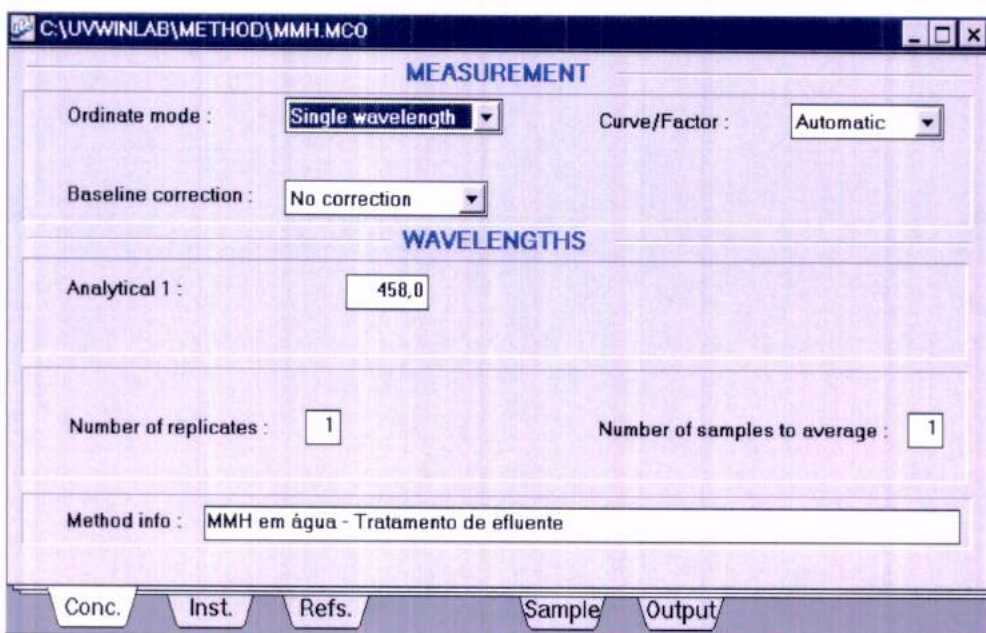


Fig. 4 - "CONC".

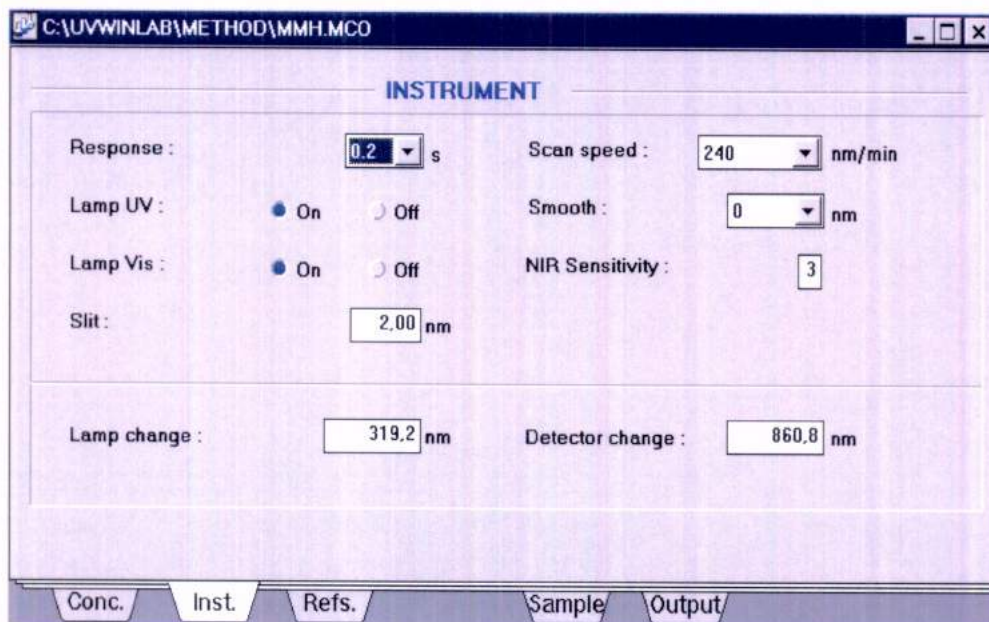


Fig. 5 - "Instrument".

C:\UVWINLAB\METHOD\MMH.MCO

Use existing calibration Enter calibration edit mode

Recalibration Frequency... Tolerance... %

Calibration mode : Concentration unit... Number of references...

No.	Concentration	Info
1	1,7500	Padrao 1 - 1,75 ppm
2	4,3700	Padrao 2 - 4,37 ppm
3	8,7400	Padrao 3 - 8,74 ppm

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

C:\UVWINLAB\METHOD\MMH.MCO

Result Filename :

Calculation factor : Number of samples :

No.	Sample Identity	Factor	Sample Info
1	002	1,0000	Amostra de MMH em agua

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

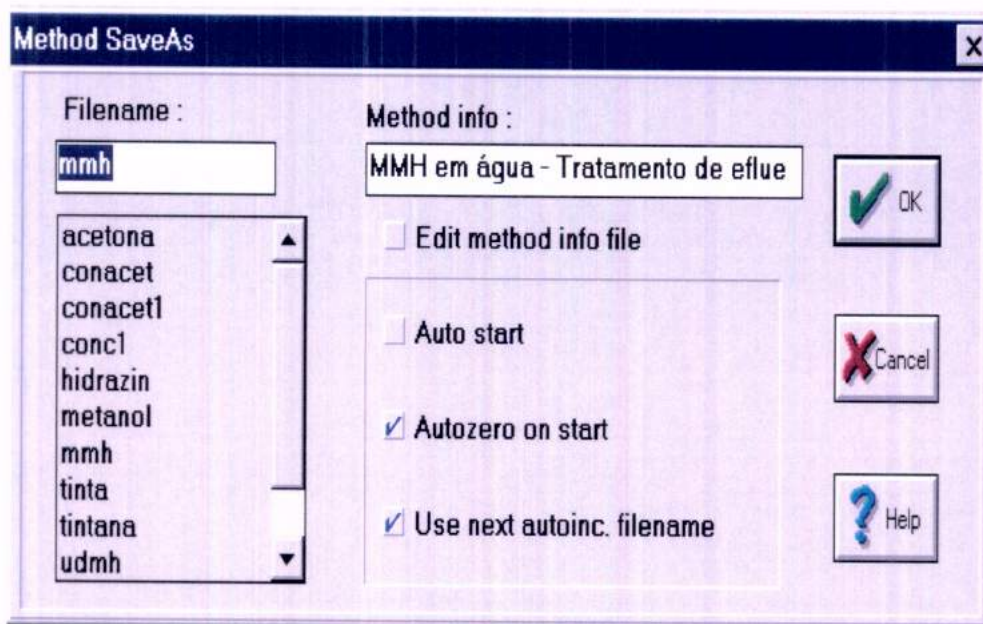


Fig. 8 - "Method Save As".

3.3.6. Arquivo MMH.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 MMH.rco

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

CALIBRATION

Date: 12/02/2003 Time: 14:32:22
Instrument: Perkin-Elmer LAMBDA 19 UV/VIS/NIR Serial No: 065182
Method: MMH
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 MMH.A01	1,7500 ppm	0,1961	
458,0	0,0 MMH.A02	4,3700 ppm	0,4699	
458,0	0,0 MMH.A03	8,7400 ppm	1,0672	

Equation: $y = 1,189683 \cdot 10^{-1} \cdot x$

Residual error: 0,041214

Correlation coefficient: 0.995711

Fig. 9 - Arquivo MMH.rca.

Concentration Results

Date: 12/02/2003 Time: 14:39:54
Instrument: Perkin-Elmer LAMBDA 19 UV/VIS/NIR Serial No: 065182
Method: MMH
Ordinate mode: Single wavelength
Slit: 2,00 nm
Baseline: No correction (0,00 0,00)
Result Filename: 001.RCO
Autozero performed: 12/02/2003 14:32:21
Analyst:

Wavelength(s)	Sample ID	Ordinate	Factor	Concentration	Sample Info	
458,0	0,0	001	1,0503	1,0000	8,8284 ppm	Amostra de MMH em agua

Fig. 10 - Arquivo MMH.rco.

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, figuras 9 e 10.



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

RELATÓRIO DE ANÁLISE N.º 000/00

DADOS DA AMOSTRA

Amostra MMH em água	Lote: *****	Fabr.: Solução preparada
Quantidade amostrada 100 ml	Ponto de coleta *****	DATA/HORA 12/02/2003
Responsável pela amostragem *****	Especificação do Fabr. *****	

DADOS DA ANÁLISE

Norma: NE	Técnica: Espectrofotometria	Determinação ppm de MMH em água
Responsável pela análise Jofre / Turibio	N ° DE REPETIÇÃO 1	DATA/HORA 12/02/2003 -14:39

RESULTADOS

DETERMINAÇÃO	ENCONTRADO	ACEITÁVEL ATÉ
Concentração de MMH	8,8284 ppm	

OBS: NE - Não Especificado

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 DA CONCENTRAÇÃO DE MONOMETILHIDRAZINA (MMH) EM EFLUENTES**

- 1) Atentar para as normas de segurança (item 2 do documento **ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE MONOMETILHIDRAZINA (MMH) EM EFLUENTES**);
- 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 no 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 MMH.MCO clicando duas vezes com o mouse sobre o mesmo;
- 11) Aparecerá a tela correspondente ao método MMH.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 MMH.rca;
 - 13) 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;
 - 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 MMH levando-se em conta o fator de diluição das amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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).

Mckennis Jr., H; Yard, A. S. Determination of Methylhydrazine. **Analytical Chemistry**, v. 26, 2, p.1960 – 1963.



Titulo

1188

Análise da concentração de monometilhidrazina (MMH) em efluentes.

Autor

Turibio Gomes Soares Neto, Jorge Benedito Freire Jofre.

Tradutor

Editor

Origem	Projeto	Série	No. de Páginas	No. de Fotos	No. de Mapas
LCP	ATLCP		22		

Tipo

RPQ PRE NTC PRP MAN PUD TAE

Divulgação

Externa Interna Reservada Lista de Distribuição Anexa

Periódico / Evento

INPE-10106-MAN/35

Convênio

Autorização Preliminar

19/11/03

Data

Marco Aurélio Ferreira
Chefe Lab. Assoc. Combustão Propulsão
Titular da Unidade

Revisão Técnica

Solicitada Dispensada

Recebida 20/08/03 Devolvida 10/09/03

Claudio Bressan
Chefe do Centro Espacial de Lançadora Paulista
Titular de Nível 773 - Interino

Assinatura do Revisor

Revisão de Linguagem

Solicitada Dispensada

Recebida ___/___/___ Devolvida ___/___/___

Claudio Bressan
Chefe do Centro Espacial de Lançadora Paulista
Titular de Nível 773 - Interino

Assinatura do Revisor

Autorização Final

___/___/___
Data

Titular da Unidade

Palavras Chave

Monometilhidrazina, MMH, Análise, Efluentes, Propelente.



Secretaria	
_ / _ / _ Data	Recebida _ / _ / _ Devolvida _ / _ / _
_____ Encaminhado Por	_____ Devolvido Por

Controle e Divulgação	
_ / _ / _ Data	Recebido Por: _____ Devolvido Para: _____
Pronto Para Publicação em: _ / _ / _	_ / _ / _ Data
No. _____ Quant. _____	_____ Assinatura

Observações