



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-9561-MAN/31

**ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE 1,1 – DIMETILHIDRAZINA
(UDMH) EM EFLUENTES**

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 da concentração de 1,1 - dimetilhidrazina (UDMH) nos efluentes do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP/CES/INPE).

EFFLUENT 1,1 – DIMETHYL - HYDRAZINE ANALYSIS

ABSTRACT

The main objective of this document is to establish a standard procedure for concentration analysis of 1,1 - Dimethyl - Hydrazine (UDMH) 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. - UDMH 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	10
3.3.5. - Criando o Método UDMH.MCO	12
3.3.6. - Arquivo UDMH.rca	16
3.3.7. - Arquivo UDMH.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 UDMH.COM.	11
3. - Método UDMH.COM.	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 UDMH.rca.	17
10. - Arquivo UDMH.rco.	18
11. - Modelo de Relatório de Análise.	19

LISTA DE SIGLAS E/OU ABREVIATURAS

EPI - Equipamento de proteção individual

UDMH - 1,1 - dimetil hidrazina assimétrica

TPF – Trisodium Pentacyanoamino Ferroate

1. OBJETIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO

Este documento tem como principal objetivo estabelecer um procedimento padrão para análise da concentração de 1,1 - dimetilhidrazina (UDMH) 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 UDMH.

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. UDMH EM ÁGUA

3.1. Introdução

A determinação da concentração de 1,1 – dimetilhidrazina (UDMH) em água é efetuada utilizando-se um método fotométrico, onde uma solução de *Trisodium Pentacyanoamino Ferroate* (TPF), recém-preparada, ao reagir com a UDMH produz um complexo colorido. A intensidade da coloração é proporcional a concentração de 1,1 - dimetilhidrazina 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, 250, 200 e 100 ml;
- Becker de 100ml;
- Pipeta Volumétrica de 50ml;
- Pipeta Graduada de 10ml;
- Micropipeta Automática de 1000 μ l;
- Proveta de 20 ml;
- Espátula de inox;
- Trisodium pentacyanoamino ferroate (TPF) P.A.;
- Ácido cítrico cristalino P.A.;
- Fosfato ácido de sódio anidro - Na_2HPO_4 P.A.;

- Padrão de 1,1 dimetilhidrazina assimétrica (UDMH) 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 1000 μ l de um padrão de alta pureza de UDMH (com pureza previamente determinada). Diluir com água recentemente destilada e isenta de oxigênio, até a marca de 1000 ml. Considerando que a pureza do UDMH seja de 100%, essa solução conterà 784 ppm de UDMH.
- 2) PADRÕES: Preparar uma série de padrões a partir da solução mãe fazendo diluições apropriadas, com água destilada, tal que se obtenha padrões de 0,78, 3,14 e 7,84 ppm. Use sempre uma micropipeta de 1000 μ l com ponteiros descartáveis;
- 3) Para preparar uma solução de 0,78 ppm, pipetar 1000 μ l da solução mãe em balão volumétrico de 1000 ml e avolumar até a marca com água destilada;
- 4) Para preparar uma solução de 3,14 ppm, pipetar 1000 μ l da solução mãe em balão volumétrico de 250 ml e avolumar até a marca com água destilada;
- 5) Para preparar uma solução de 7,84 ppm, pipetar 1000 μ l 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 da solução tampão pH 5,4:

Pesar 3,166 g de fosfato ácido de sódio anidro e 1,700 g de ácido cítrico cristalino. Avolumar para 200 ml em balão volumétrico até a marca com água destilada.

- 2) Preparação do reagente (TPF): Preparar uma solução de 0.1%. Dissolva cerca de 15mg do reagente em 15 ml de água destilada. Esse reagente deve ser recém-preparado.
- 3) Preparação dos padrões: Para cada padrão, pipetar exatamente 1000 μ l e transferir para um balão ou becker de 50ml. Adicionar exatamente 9 ml da solução tampão pH 5,4, homogeneizar. Adicionar em cada padrão exatamente 1000 μ l do reagente TPF, homogeneizar. Deixe a mistura em repouso por no mínimo 60 minutos e não mais que 8 horas. Medir a absorbância em 500 nm;
- 4) Para preparar o branco, pipetar exatamente 10 ml da solução tampão e 1000 μ l do reagente TPF. A cor do reagente feito acima em água permanece estável por aproximadamente 8 horas na temperatura normal da sala. Contudo, para se obter uma máxima precisão, um novo branco deverá ser preparado para cada conjunto de determinação. Construir a curva de calibração na forma de absorbância versus concentração de UDMH 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 1000 μ l e transferir para um balão ou becker de 50ml. Adicionar exatamente 9 ml da solução tampão pH 5,4, homogeneizar. Adicionar em cada amostra exatamente 1000 μ l do reagente TPF, homogeneizar. Deixe a mistura em repouso por no mínimo 60 minutos e não mais que 8 horas. Medir a absorbância em 500 nm;

- 2) A concentração de UDMH na amostra para a dosagem deverá estar dentro da faixa de calibração que é de 0,784 ppm a 7,84 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”, nesse instante aparecerá a tela correspondente à figura 2. Carregar o método UDMH.MCO clicando duas vezes com o mouse sobre o mesmo;
- 7) Aparecerá a tela correspondente ao método UDMH.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;

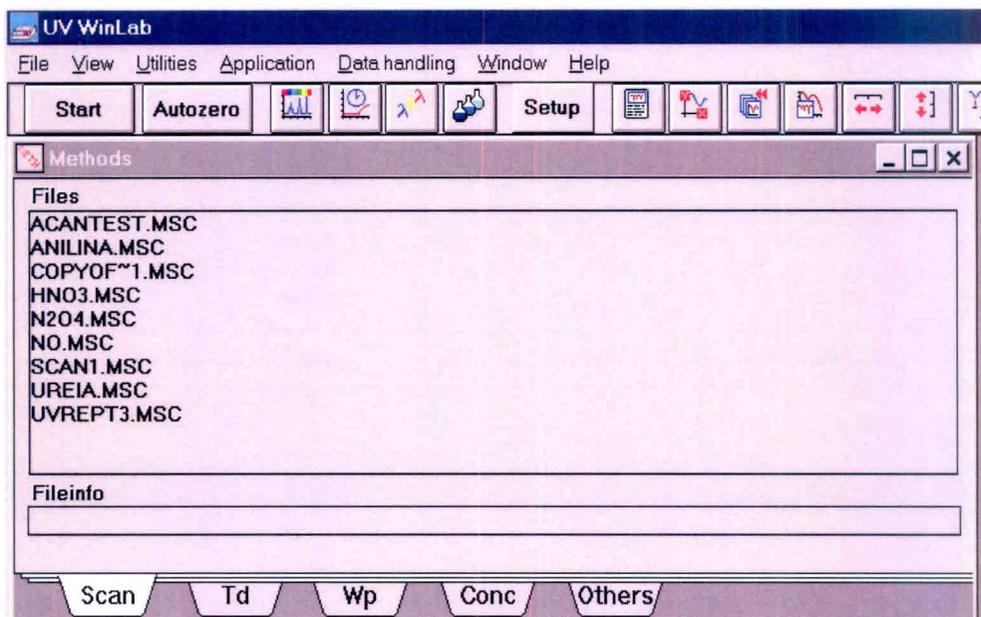


Fig. 1 - Opções do software Lambda 19.

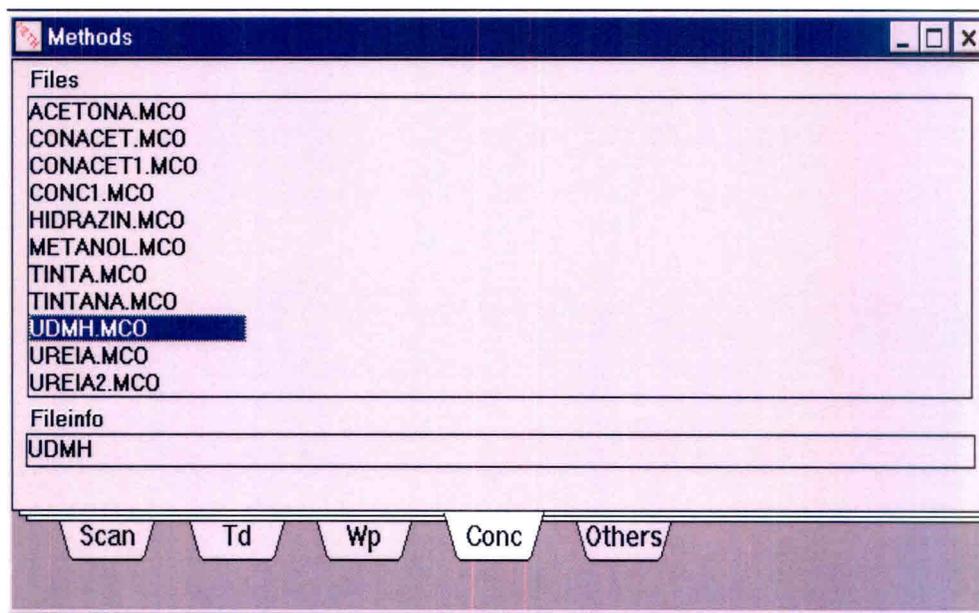


Fig. 2 - Seleção do método UDMH.MCO.

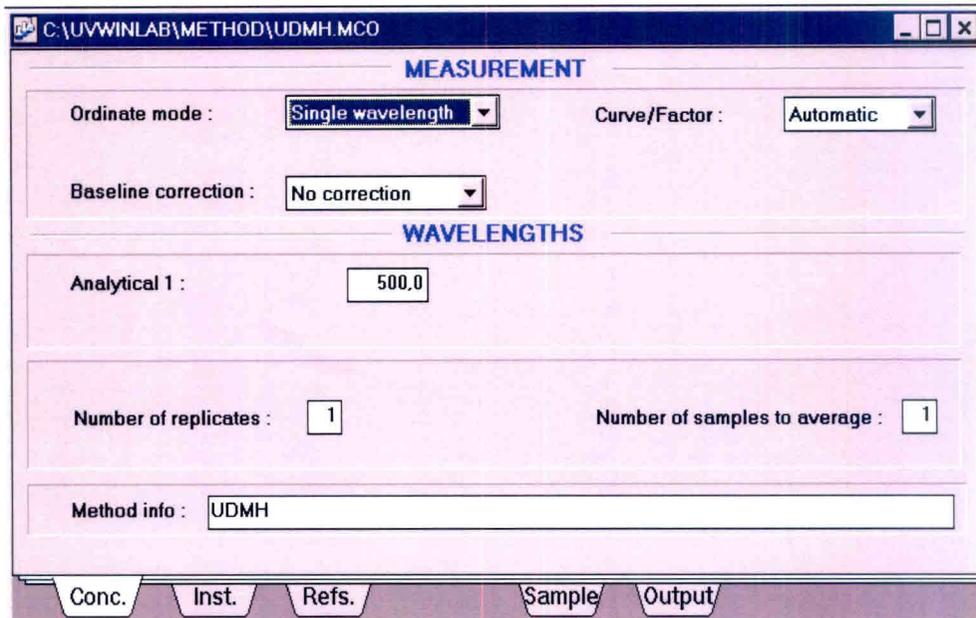


Fig. 3 - Método UDMH.MCO.

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

3.3.5. Criando o Método UDMH.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;

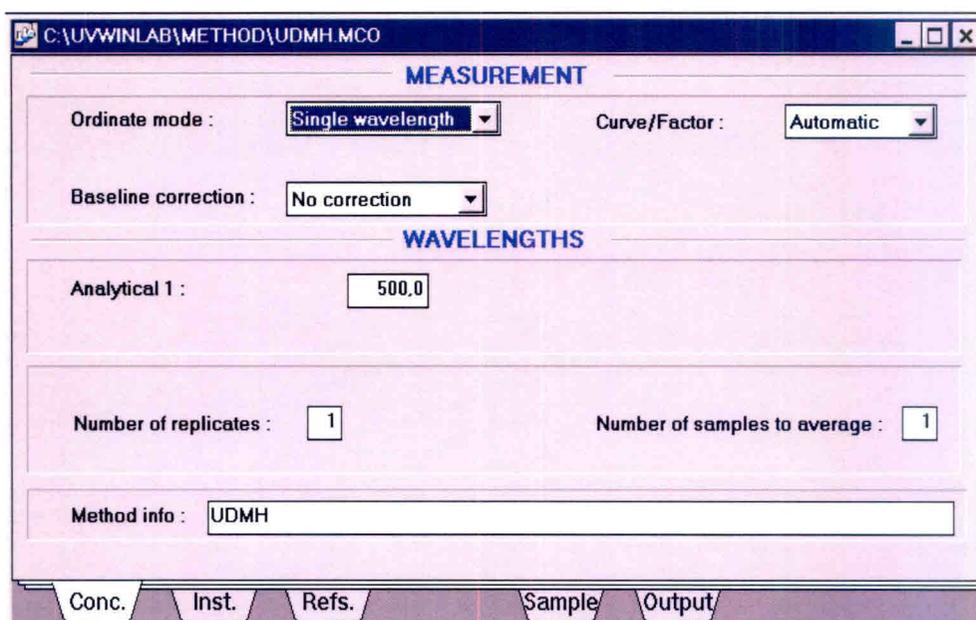


Fig. 4 - "CONC".

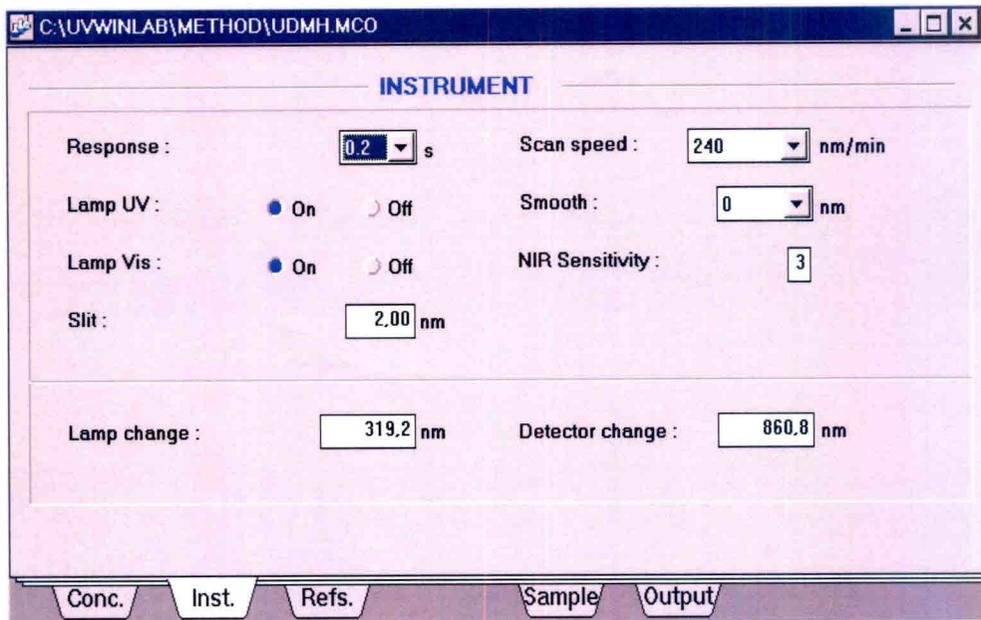


Fig. 5 - "Instrument".

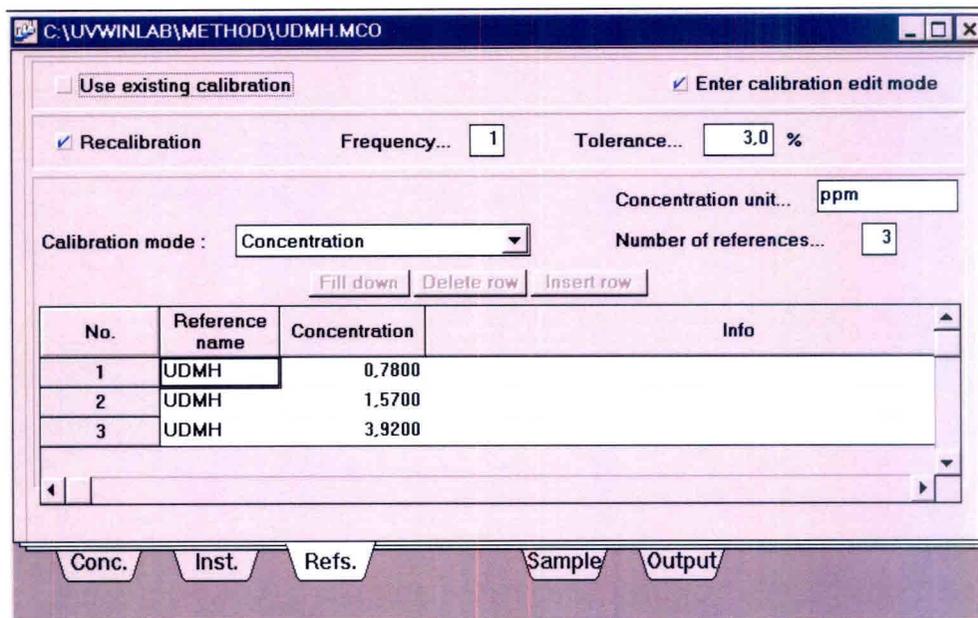


Fig. 6 - "Refs" - Identificação dos padrões.

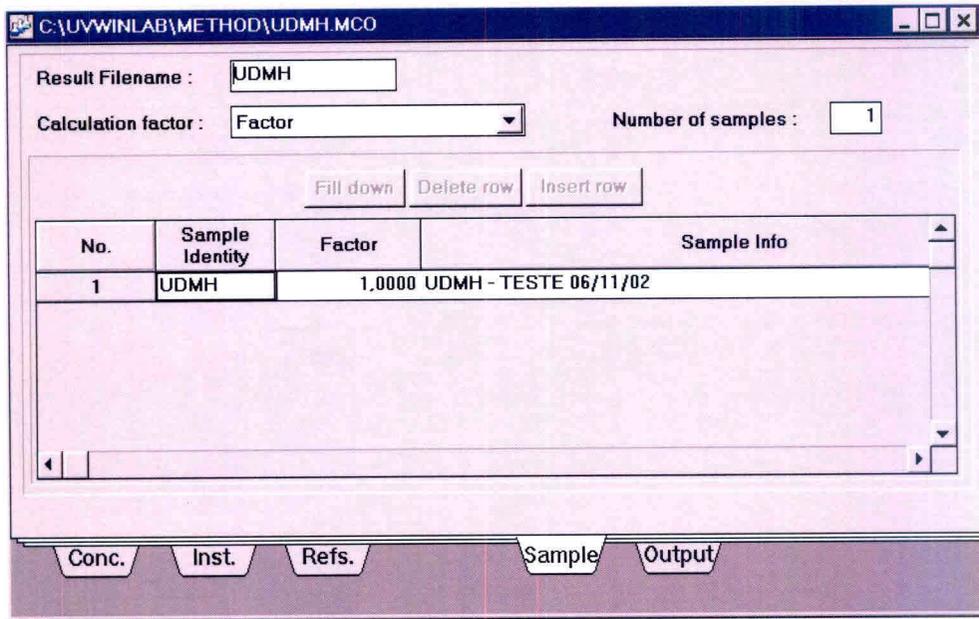


Fig. 7 - "Sample"- Identificação das amostras.

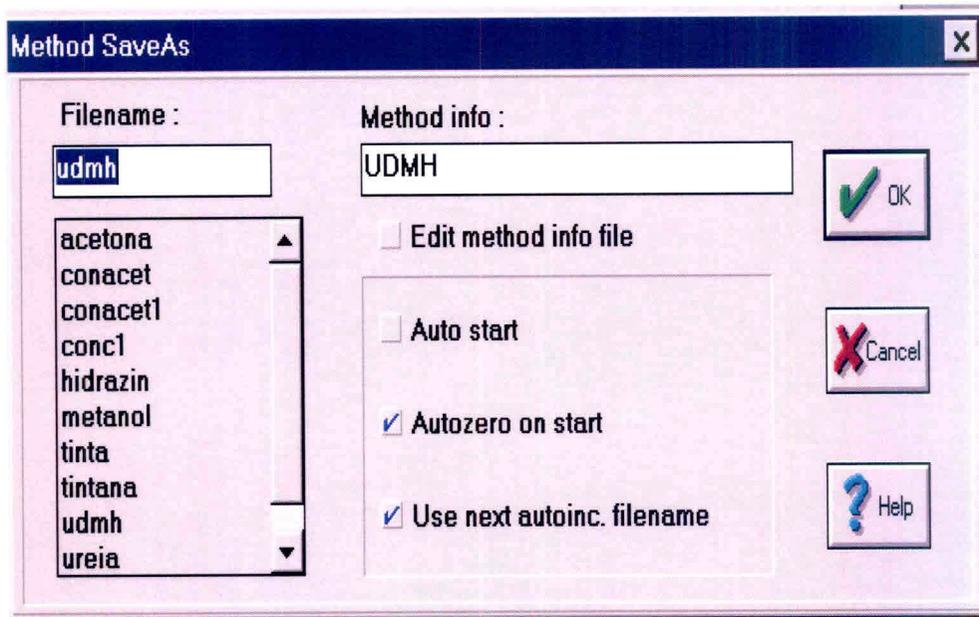


Fig. 8 - "Method Save As".

3.3.6. Arquivo UDMH.rca

Esse arquivo se refere aos dados da curva de calibração e apresenta os valores de absorvância para cada padrão utilizado na 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 UDMH.rco

Nesse arquivo são armazenados 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, figuras 9 e 10.

CALIBRATION

Date: 07/11/2002 Time: 13:10:00
Instrument: Perkin-Elmer LAMBDA 19 UV/VIS/NIR Serial No: 065182
Method: UDMH
Ordinate mode: Single wavelength
Baseline: No correction (0,00 0,00)
Analyst: JOFRE

Wavelength(s)	Sample ID	Concentration	Ord. value	Comment
500,0	0,0 UDMH.A01	0,7800 ppm	0,0711	
500,0	0,0 UDMH.A02	1,5700 ppm	0,1361	
500,0	0,0 UDMH.A03	3,9200 ppm	0,3295	

Equation: $y = 6.905308e-03 + 8.229411e-02 * x$

Residual error: 0,000009
Correlation coefficient: 1,000000

Fig. 9 - Arquivo UDMH.rca.

Concentration Results

Date: 07/11/2002 Time: 13:15:27
Instrument: Perkin-Elmer LAMBDA 19 UV/VIS/NIR Serial No: 065182
Method: UDMH
Ordinate mode: Single wavelength
Baseline: No correction (0,00 0,00)
Analyst: JOFRE

Wavelength(s)	Sample ID	Ordinate	Factor	Concentration	Sample Info
458,0	0,0	UDMH	0,1361	1,0000	1,5700 ppm UDMH em água

Fig. 10 - Arquivo UDMH.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

Amostra UDMH em água	Lote: *****	Fabr.: Solução preparada
Quantidade amostrada 100 ml	Ponto de coleta *****	DATA/HORA 17/11/2002
Responsável pela amostragem *****	Especificação do Fabr. *****	

DADOS DA ANÁLISE

Norma: NE	Técnica: Espectrofotometria	Determinação ppm de UDMH em água
Responsável pela análise Jofre / Turibio	N ° DE REPETIÇÃO 1	DATA/HORA 17/11/2002 -13:10

RESULTADOS

DETERMINAÇÃO	ENCONTRADO	ACEITÁVEL ATÉ
Concentração de UDMH	1,570 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 1,1 - DIMETILHIDRAZINA (UDMH) EM EFLUENTES**.

- 1) Atentar para as normas de segurança (item 2 do documento **ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE 1,1 - DIMETILHIDRAZINA (UDMH) 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 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 UDMH.MCO clicando duas vezes com o mouse sobre o mesmo;
- 11) Aparecerá a tela correspondente ao método UDMH.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 UDMH.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 UDMH 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).

Pinkerton, M. K.; Lauer, J. M. ; Diamond, P.; Tamas, A. A. A colorimetric determination for 1,1 - dimethylhydrazine (UDMH) in air, blood and water. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 24, p. 239 - 244, 1963.