



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-9563-MAN/33

**DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE URÉIA NA
SOLUÇÃO DE TRATAMENTO DE VAPORES DE TETRÓXIDO
DE NITROGÊNIO EMITIDOS NO BANCO DE TESTES COM
SIMULAÇÃO DE ALTITUDE - BTSA**

Turíbio Gomes Soares Neto
Jorge Benedito Freire Jofre
Ana Cláudia 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 determinação da concentração de uréia na solução usada para tratamento dos vapores de tetróxido de nitrogênio emitidos no Banco de Teste com Simulação de Altitude (BTSA) do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP/CES/INPE).

DETERMINATION OF UREA CONCENTRATION IN THE SOLUTION OF NITROGEN TETROXIDE VAPORS TREATMENT DISCHARGED ON THE TEST BENCH WITH ALTITUDE SIMULATION

The main objective of this document is to establish a standard procedure for determination of urea concentration in the solution of nitrogen tetroxide vapors treatment discharged on the Test Bench with Altitude Simulation – BTSA of the Combustion and Propulsion Associated 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. - URÉIA EM ÁGUA.....	7
3.1. - Introdução.....	7
3.2. - Equipamentos e Acessórios	7
3.2.1. - Características do Equipamento.....	7
3.2.2. - Condições de Operação.....	8
3.2.3. - Condições de Aquisição de Dados.....	8
3.3. - Cálculos.....	8
3.4. - Preparação dos Reagentes.....	9
3.5. - Preparação da Solução de Calibração.....	9
3.6. - Procedimento.....	9
3.7. - Análise em Passos.....	10
3.8. - Criando o Método Uréia.MCO.....	12
3.9. - Arquivo Uréia.rca.....	15
3.10. - Arquivo Uréia.rco.....	17
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 19.	11
2 - Seleção do Método Uréia.MCO.	11
3 - Método Uréia.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 Uréia.rca.	16
10 - Arquivo Uréia.rco.	17
11 - Modelo de relatório de análise	19

LISTA DE SIGLAS E/OU ABREVIATURAS

EPI - Equipamento de proteção individual

DAM - Diacetilmonoxima

1. OBJETIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO

Este documento tem como principal objetivo estabelecer um procedimento padrão para análise da concentração de uréia na solução usada para tratamento dos vapores de tetróxido de nitrogênio emitidos no Banco de Teste com Simulação de Altitude (BTSA) do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP/CES/INPE).

2. CONSIDERAÇÕES SOBRE NORMAS DE SEGURANÇA

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

- 1) As amostras que possam conter 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 redutoras nas proximidades;
- Munir-se da Lista de Checagem descrita no item: **5. LISTA DE CHECAGEM DOS PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE.**

3. URÉIA EM ÁGUA

3.1. Introdução

A determinação de uréia em água é efetuada utilizando-se a técnica de Espectrofotometria na região do espectro visível. Em meio ácido, a uréia reage com diacetilmonoxima levando a formação de um complexo corado. A presença de tiosemicarbazida intensifica a cor do complexo formado, diminuindo a sua forte sensibilidade e estabilizando a cor da reação final.

3.2. Equipamentos e Acessórios

- Espectrofotômetro com espectro na região do Visível.
- Cubeta de 10 mm / 10ml quartzo ou vidro;
- 3 Tubos de Ensaio;
- 2 Pipetas Graduadas de 10 ml;
- 1 Pipeta Volumétrica de 1 ml calibrada, com ponteiros descartáveis;
- Banho-maria;
- Balança Analítica de Precisão com cinco casas decimais, marca METTLER TOLEDO, modelo AT261 Delta Range;
- Diacetilmonoxima p.a.;
- Tiosemicarbazida p.a.;
- H_2SO_4 concentrado p.a.;
- H_3PO_4 concentrado (85%) p.a.;
- Uréia p.a..

3.2.1. Características do Equipamento

Espectrofotômetro de UV/VIS/NIR, modelo Lambda 19 da Perkin Elmer, com sistema de controle e aquisição de dados via Workstation.

3.2.2. Condições de Operação

Operar o equipamento com a temperatura da sala controlada em torno de 20°C. Usar cubetas de 10 mm de caminho ótico. 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.

3.2.3. Condições de Aquisição de Dados

Os parâmetros de análise são definidos pelo software Winlab através do arquivo Ureia.MCO que se encontra no diretório C:\Uvwinlab\Method\..., o qual utiliza o método de concentração (Conc). Os arquivos gerados durante a análise são gravados no diretório C:\Uvwinlab\Data\...

3.3. Cálculos

$$\text{ppm de Uréia} = \frac{(\text{Abs. Amostra} - \text{Abs. Branco}) \times \text{Concentração do Padrão}}{\text{Abs. do Padrão}}$$

Onde:

Abs. = Absorbância

Obs.: Testes efetuados no Laboratório de Análises de Propelentes mostraram que a faixa linear para análise da concentração de uréia, quando da aplicação da Lei de Beer, é de até 10 ppm. Por essa razão a concentração limite do padrão ser de 10 ppm e, a concentração de uréia na amostra não deve ser superior a esse valor. Se necessário, fazer diluições da amostra até que a concentração de uréia da amostra fique dentro da faixa da curva de calibração.

3.4. Preparação dos Reagentes

A) Preparação do Reagente DAM

- 1) Dissolver 14,14 gramas do sal Diacetilmonoxima em 1000 ml de água Desmineralizada;
- 2) Aquecer lentamente com agitação para dissolução completa do reagente.

B) Preparação do Reagente Catalisador

- 1) Dissolver 0,131 gramas de Tiosemicarbazida em alguns mililitros de água e adicionar lentamente 132 gramas de H_2SO_4 concentrado;
- 2) Adicionar 512 gramas de H_3PO_4 concentrado (85%) e completar a 1 Litro com água desmineralizada (lentamente).

3.5. Preparação da Solução de Calibração

- 1) Dissolver 1,0000 g de Uréia p.a. em água destilada e avolumar para 1000 ml (1000 ppm);
- 2) Transferir 100 ml da solução 1000 ppm e avolumar a 1000 ml (100 ppm);
- 3) Transferir 100 ml da solução 100 ppm e avolumar a 1000 ml;
- 4) Esta solução padrão contém 10 ppm de uréia;
- 5) Manter em geladeira. Solução estável por 30 dias.

3.6. Procedimento

- 1) Pegar 3 tubos de ensaio, colocar em cada tubo 1,5 ml do reagente DAM.

- 2) Tubo 1: Adicionar 1 ml da amostra; Tubo 2: Adicionar 1 ml da solução padrão de uréia; e Tubo 3: Adicionar 1ml de água destilada para análise do branco;
- 3) Adicionar em cada tubo 1,5 ml de solução catalisadora;
- 4) Homogeneizar as soluções de cada tubo;
- 5) Levar os tubos ao banho - maria a mais ou menos 80 °C, por 12 minutos;
- 6) Após esse tempo, resfriar os tubos à temperatura ambiente e fazer leitura em espectrofotômetro num comprimento de onda de 520 nm e cubetas de 10 mm / 10 ml de quartzo ou vidro.

3.7. Análise em Passos

- 1) Preparar os reagentes e a solução padrão de uréia para calibração, como descrito nos itens 3.4 e 3.5;
- 2) Efetuar o procedimento descrito no item 3.6;
- 3) Ligar o micro e a impressora;
- 4) Ligar o espectrofotômetro usando o interruptor frontal do equipamento;
- 5) Carregar o 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 Uréia.MCO clicando duas vezes com o mouse sobre o mesmo;
- 7) Aparecerá a tela correspondente ao método Uréia.MCO (figura 3);
- 8) Verificar a estabilidade do espectrofotômetro;
- 9) 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 o padrão de 10 ppm e logo após a amostra. Use sempre o mesmo porta amostra para encaixar as cubetas com as soluções;

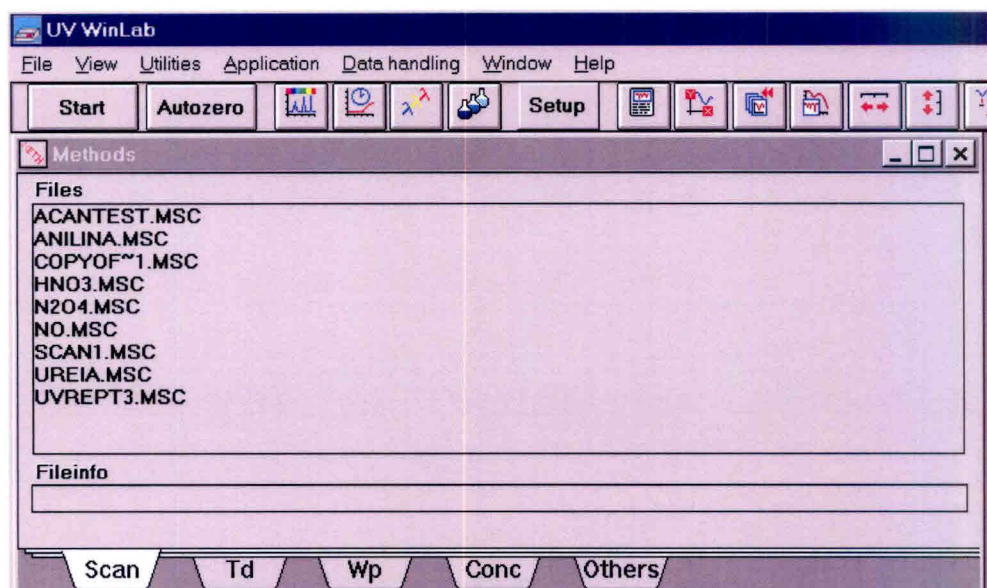


Fig. 1 - Opções do software Lambda 19.

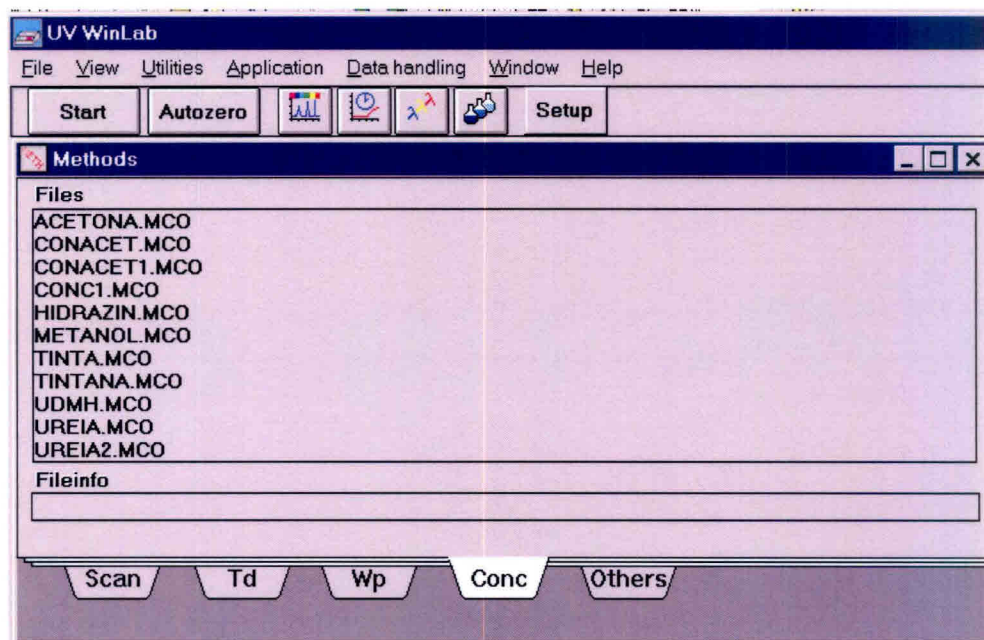


Fig. 2 - Seleção do método Uréia.MCO.

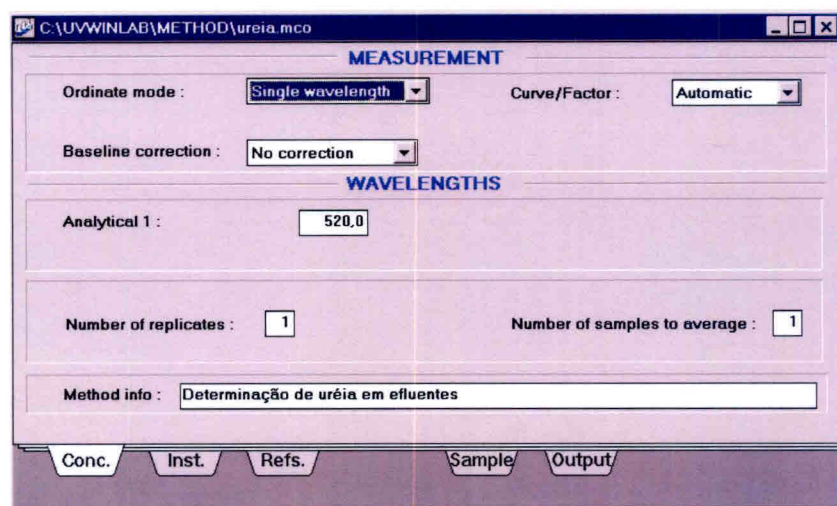


Fig. 3 - Método Uréia.MCO.

- 10) Acompanhar os resultados no arquivo de saída Uréia.rca;
- 11) 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.
- 12) Descartar os resíduos das análises em recipientes adequados para que seja feito o tratamento necessário para descarte em efluentes.
- 13) Efetuar os cálculos complementares para determinação da porcentagem de uréia levando-se em conta o fator de diluição das amostras.

3.8. Criando o Método Uréia.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.

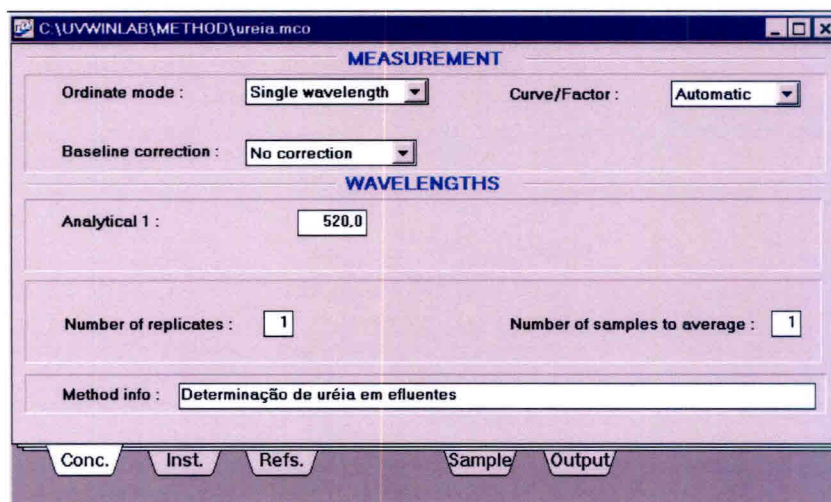


Fig. 4 - "CONC".

- 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.

C:\UVWINLAB\METHOD\ureia.mco

INSTRUMENT

Response : 0.2 s	Scan speed : 240 nm/min
Lamp UV : <input checked="" type="radio"/> On <input type="radio"/> Off	Smooth : 0 nm
Lamp Vis : <input checked="" type="radio"/> On <input type="radio"/> Off	NIR Sensitivity : 3
Slit : 2.00 nm	
Lamp change : 319.2 nm	Detector change : 860.8 nm

Conc.
Inst.
Refs.
Sample
Output

Fig. 5 - "Instrument".

C:\UVWINLAB\METHOD\ureia.mco

☐ Use existing calibration
 ☒ Enter calibration edit mode

☐ Recalibration

Calibration mode : Concentration

Concentration unit... ppm

Number of references... 1

Fill down
Delete row
Insert row

No.	Reference name	Concentration	Info
1	ureia10	10.0000	Padrão de ureia - 10 ppm

Conc.
Inst.
Refs.
Sample
Output

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

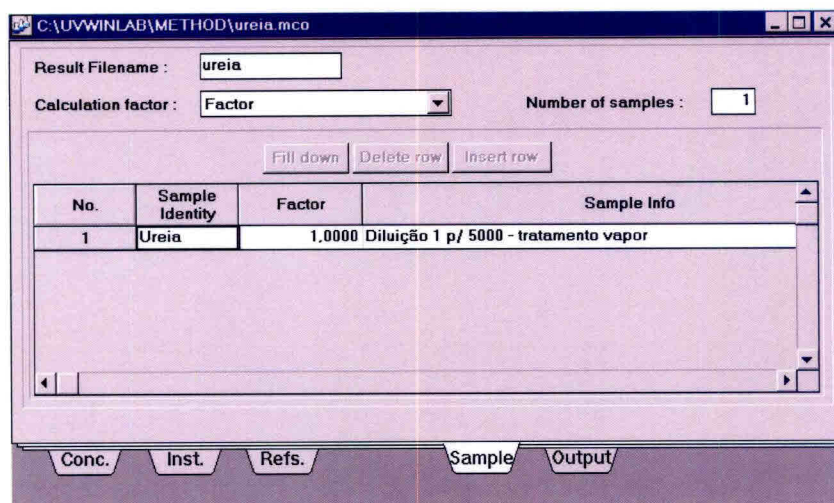


Fig. 7 - "Sample"- Identificação das amostras.

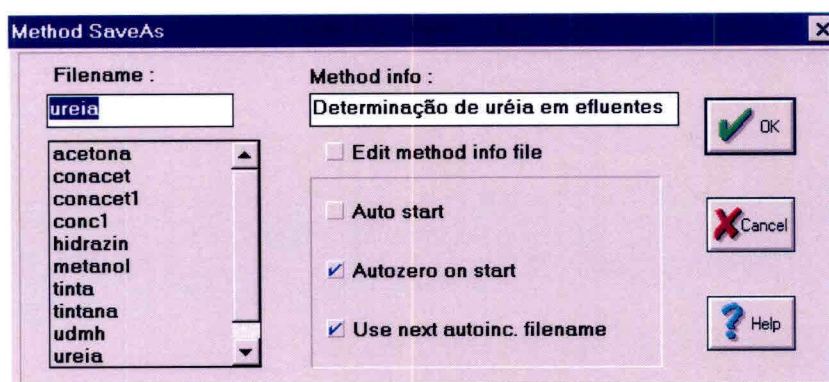


Fig. 8 - "Method Save As".

3.9. Arquivo Uréia.rca

Esse arquivo se refere aos dados da curva de calibração e apresenta os valores de absorbância 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 apresenta um exemplo desse arquivo.

CALIBRATION

Date: 19/11/2002 Time: 14:19:11

Instrument: Perkin-Elmer LAMBDA 19 UV/VIS/NIR Serial No: 065182

Method: ureia

Ordinate mode: Single wavelength

Baseline: No correction (0,00 0,00)

Analyst:

Wavelength(s)	Sample ID	Concentration	Ord. value	Comment
520,0 0,0	ureia.A01	10,000 ppm	0,0601	

Equation: $y = 6.010000e-03 * x$

Residual error: 0,000000

Correlation coefficient: 1,000000

Fig. 9 - Arquivo Uréia.rca.

3.10. Arquivo Uréia.rco

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

Concentration Results						
<hr/>						
Date: 19/11/2002 Time: 14:22:09						
Instrument: Perkin-Elmer LAMBDA 19 UV/VIS/NIR Serial No: 065182						
Method: ureia						
Ordinate mode: Single wavelength						
Slit: 2,00 nm						
Baseline: No correction (0,00 0,00)						
Result Filename: ureia.RCO						
Autozero performed: 19/11/2002 14:19:10						
Analyst: Jofre						
<hr/>						
Wavelength(s)	Sample ID	Ordinate	Factor	Concentration	Sample Info	
<hr/>						
520,0	0,0	Ureia	0,0457	1,0000	7,598 * ppm	Diluição 1 p/ 15000
<hr/>						

Fig. 10 - Arquivo Uréia.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 Uréia tratamento de vapores	Lote: *****	Fabr.: Solução preparada
Quantidade amostrada 500 ml	Ponto de coleta Tratam. Vapores BTSA	DATA/HORA 05/07/2001
Responsável pela amostragem Álvaro e Domingos	Especificação do Fabr. Conc. Inicial 42% p/p	

DADOS DA ANÁLISE

Norma: ITT - 0083-51-01-12 Fosfertil/Ultrafertil	Técnica: Espectrofotometria	Determinação % de uréia livre em solução
Responsável pela análise Jofre / Turibio	N º DE REPETIÇÃO 1	DATA/HORA 19/11/2002-14:19

RESULTADOS

DETERMINAÇÃO	ENCONTRADO	ACEITÁVEL ATÉ
Concentração de uréia	11,40% p.p	*****

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 **3.7 Análise em Passos** do seguinte documento que normatiza o procedimento de análise: **DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE URÉIA NA SOLUÇÃO DE TRATAMENTO DOS VAPORES DE TETRÓXIDO DE NITROGÊNIO EMITIDOS NO BANCO DE TESTES COM SIMULAÇÃO DE ALTITUDE – BTSA.**

- 1) Atentar para as normas de segurança (item 2 do documento **DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE URÉIA NA SOLUÇÃO DE TRATAMENTO DOS VAPORES DE TETRÓXIDO DE NITROGÊNIO EMITIDOS NO BANCO DE TESTES COM SIMULAÇÃO DE ALTITUDE - BTSA**;
- 2) Preparação do Reagente DAM (item 3.4 - A);
- 3) Preparação do Reagente Catalisador (item 3.4 - B) ;
- 4) Preparação da Solução de Calibração (item 3.5);
- 5) Pegar 3 tubos de ensaio, colocar em cada tubo 1,5 ml do reagente DAM;
- 6) Tubo 1: Adicionar 1 ml da amostra; Tubo 2: Adicionar 1 ml da solução padrão de uréia; e Tubo 3: Adicionar 1ml de água destilada para análise do branco;
- 7) Adicionar em cada tubo 1,5 ml de solução catalisadora;
- 8) Homogeneizar as soluções de cada tubo;
- 9) Levar os tubos ao banho - maria a mais ou menos 80 °C, por 12 minutos;
- 10) Após esse tempo, resfriar os tubos à temperatura ambiente e fazer leitura em espectrofotômetro num comprimento de onda de 520 nm e cubetas de 10 mm / 10 ml de quartzo ou vidro;
- 11) Ligar o micro e a impressora;
- 12) Ligar o espectrofotômetro usando o interruptor frontal do equipamento;

- 13) Carregar o programa UV Winlab usando o atalho Lambda 19 no Windows;
- 14) Aparecerá a tela correspondente à figura 1. Clicar em “Conc”; nesse instante aparecerá a tela correspondente à figura 2. Carregar o método Uréia.MCO clicando duas vezes com o mouse sobre o mesmo;
- 15) Aparecerá a tela correspondente ao método Uréia.MCO (figura 3);
- 16) Verificar a estabilidade do espectrofotômetro;
- 17) 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 o padrão de 10 ppm e logo após a amostra. Use sempre o mesmo porta amostra para encaixar as cubetas com as soluções;
- 18) Acompanhar os resultados no arquivo de saída Uréia.rca;
- 19) 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;
- 20) Descartar os resíduos das análises em recipientes adequados para que seja feito o tratamento necessário para descarte em efluentes;
- 21) Efetuar os cálculos complementares para determinação da porcentagem de uréia levando-se em conta o fator de diluição das amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

no emissário. Brasil, 2000. 3p. (ITT - 0083 - 51 - 01 - 12).