



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 μ 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 μ 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 μ g). Use sempre uma micropipeta de 100 μ l com ponteiros descartáveis;
- 3) Para preparação de uma solução de 0,02 ppm, pipetar 100 μ 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 μ 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 μ 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;

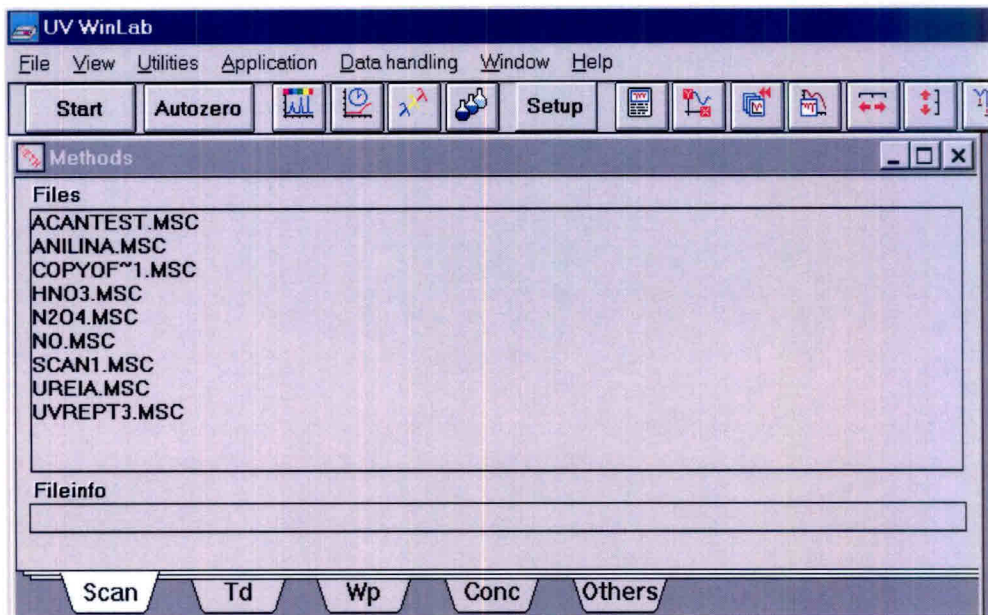


Fig. 1 - Opções do software Lambda 19.

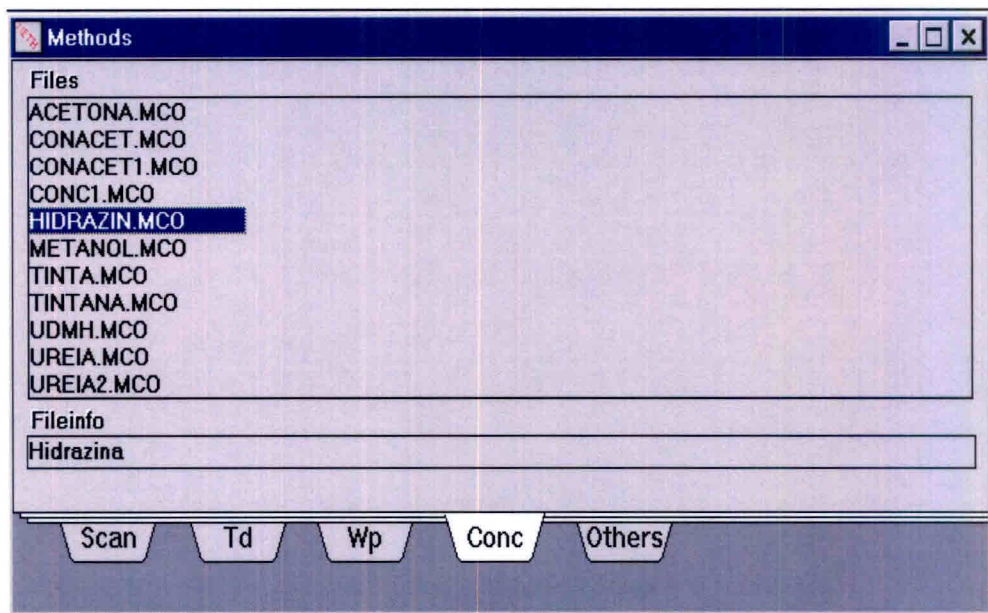


Fig. 2 - Seleção do método hidrazin.MCO.

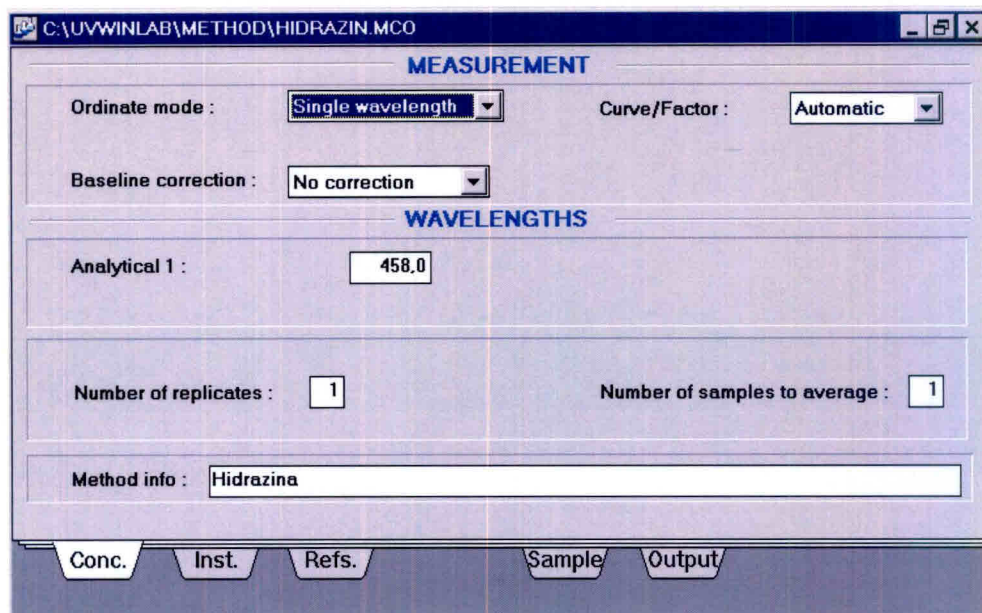


Fig. 3 - Método hidrazin.MCO.

- 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".

At the very bottom of the window, there are five tabs: "Conc.", "Inst.", "Refs.", "Sample", and "Output".

Fig. 4 - "CONC".

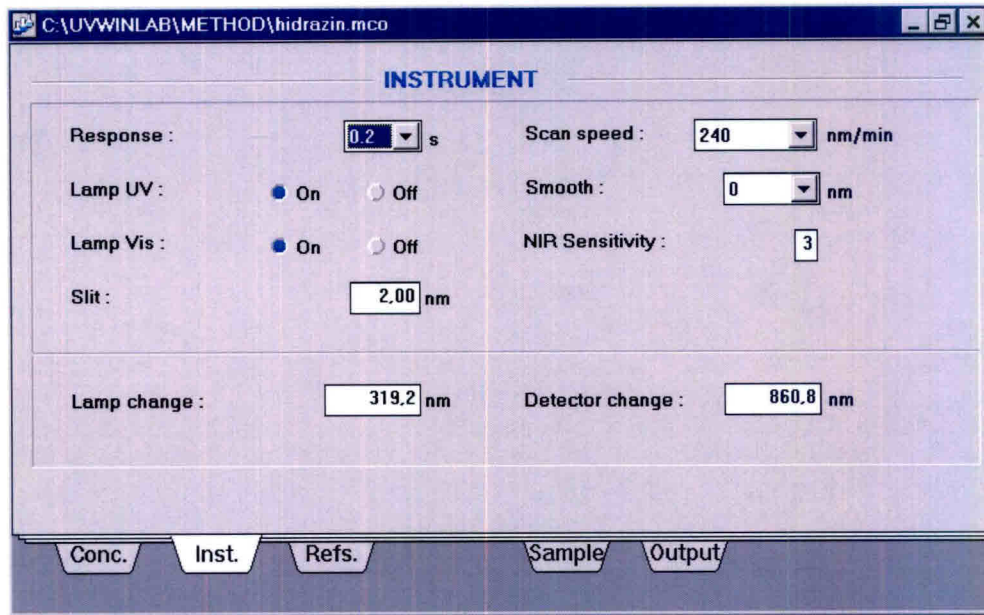


Fig. 5 - "Instrument".

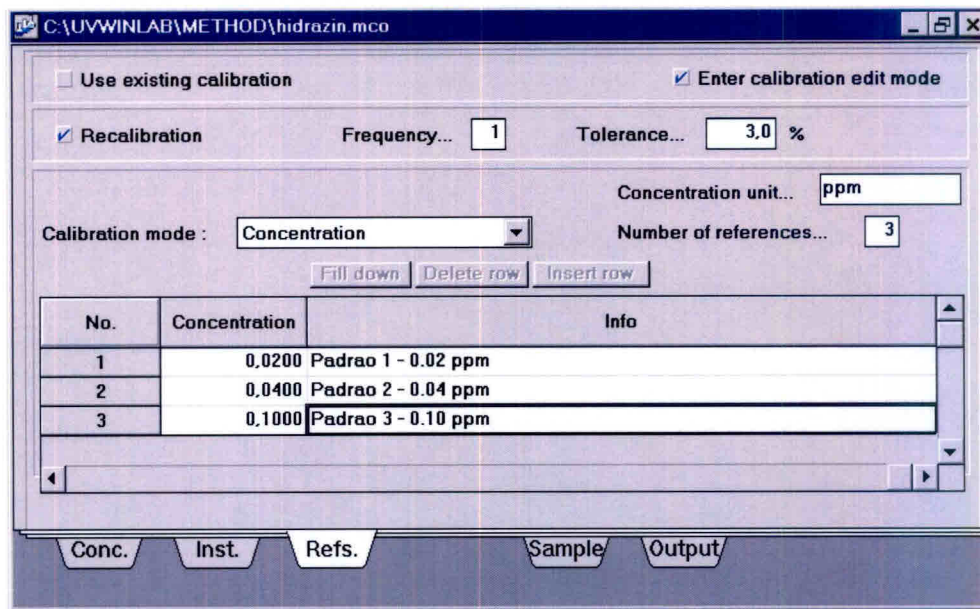


Fig. 6 - "Refs" - Identificação dos padrões.

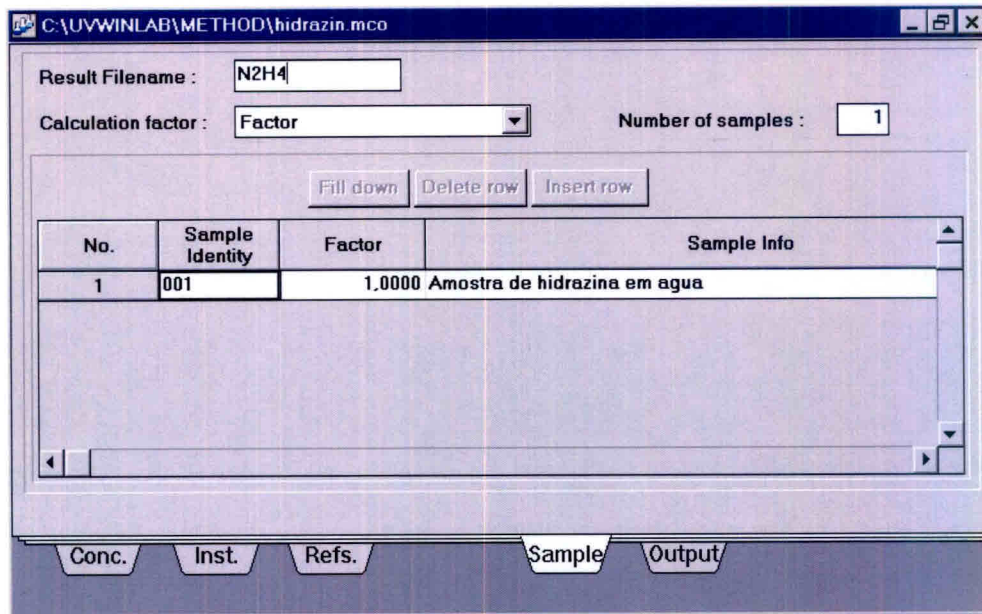


Fig. 7 - "Sample"- Identificação das amostras.

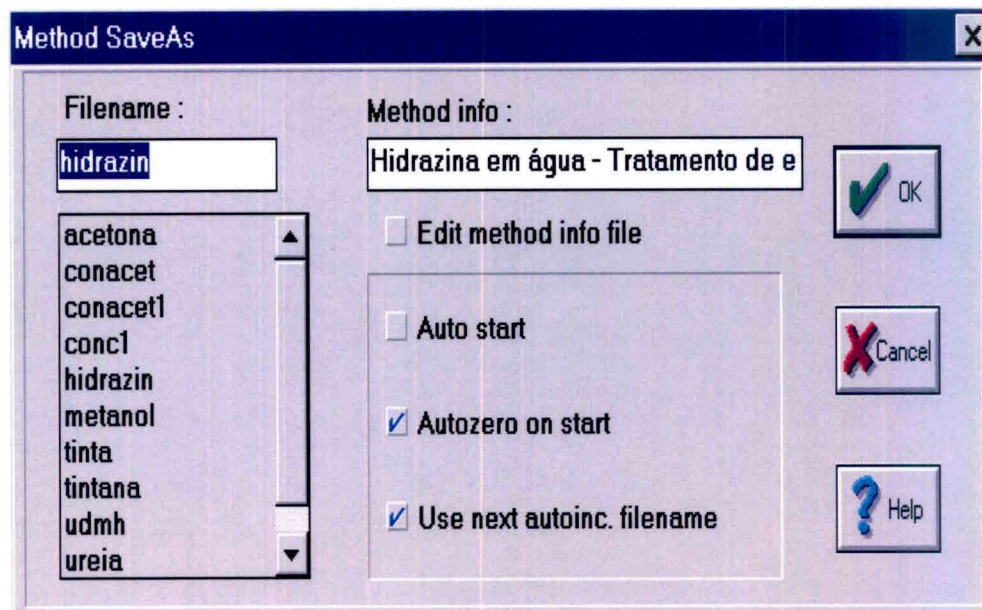


Fig. 8 - "Method Save As".

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	unused

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

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

DADOS DA ANÁLISE

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

RESULTADOS

DETERMINAÇÃO	ENCONTRADO	ACEITÁVEL ATÉ
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).