



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/03.15.13.09-MAN

ANÁLISE DE DIÓXIDO DE CARBONO EM HIDRAZINA SEGUNDO A NORMA MIL-PRF-26536F

Turibio Gomes Soares Neto
Fabiana Ferrari Dias
Jorge Benedito Freire Jofre
Jalusa Aparecida do Léo Palandi

Publicação Interna - Sua reprodução ao público externo está sujeita à autorização da chefia.

URL do documento original:
<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3DNM5B>>

INPE
São José dos Campos
2013

PUBLICADO POR:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):

Presidente:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Membros:

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr^a Regina Célia dos Santos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Horácio Hideki Yanasse - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Deicy Farabello - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Maria Tereza Smith de Brito - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Luciana Manacero - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/03.15.13.09-MAN

ANÁLISE DE DIÓXIDO DE CARBONO EM HIDRAZINA SEGUNDO A NORMA MIL-PRF-26536F

Turibio Gomes Soares Neto
Fabiana Ferrari Dias
Jorge Benedito Freire Jofre
Jalusa Aparecida do Léo Palandi

Publicação Interna - Sua reprodução ao público externo está sujeita à autorização da chefia.

URL do documento original:
<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3DNM5B>>

INPE
São José dos Campos
2013

RESUMO

Este documento tem como principal objetivo estabelecer um procedimento padrão para análise de dióxido de carbono no propelente hidrazina (N_2H_4) utilizada nos propulsores a mono e bipropelentes desenvolvidos e/ou testados no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP/ INPE), a fim de se verificar sua conformidade com as especificações expressas na Norma MIL - PRF -26536F editada em 01/04/2011.

**CARBON DIOXIDE ANALYSIS IN HYDRAZINE IN AGREEMENT WITH MIL -
PRF – 26536F NORM**

ABSTRACT

The main objective of this document is to establish a standard procedure for carbon dioxide analysis in hydrazine propellant used in the monopropellant and bipropellant thrusters developed and/or tested in the Combustion and Propulsion Associated Laboratory (LCP/CES/INPE), in order to verify its accordance with the specifications of the MIL-PRF-26536F Norm that was published in 1 April 2011.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág</u>
Figura 1 – Curva de calibração referente à concentração de CO ₂	11
Figura 2 – Dispositivo para determinação de CO ₂ por analisador específico de	12
Figura 3 - Reator com solução de ácido fosfórico a 20% e trapa de ácido	13
Figura 4 - Infravermelho não dispersivo ACS MODEL 3300 NDIR.	14
Figura 5 - Integrador/Registrador.	15
Figura 6 - Modelo de relatório de análise	18

LISTA DE TABELAS

Pág

Tabela 1- Propriedades Físicas e Químicas dos Três Graus de Pureza da..... 8

SUMÁRIO

	<u>Pág</u>
1 OBJETIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO	7
2 GRAUS DE PUREZA DA HIDRAZINA	7
3 CONSIDERAÇÕES SOBRE NORMAS DE SEGURANÇA	7
4 ANÁLISE DE DIÓXIDO DE CARBONO	9
4.1 Introdução	9
4.2 Equipamentos e acessórios	9
4.3 Curva de calibração	10
4.4 Análise em passos	11
4.4.1 Preparação do reagente	11
4.4.2 Preparação da solução de calibração	11
4.4.3 Procedimento de calibração	12
4.4.4 Padronização	14
4.4.5 Análise da amostra:	15
4.4.6 Operação do integrador MyPCLab	16
4.4.7 Operação do equipamento de infravermelho	17
5 MODELO DE RELATÓRIO DE ANÁLISE	17
6 LISTA DE CHECAGEM DOS PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE.	19
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	21

1. OBJETIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO

Este documento tem como principal objetivo estabelecer um procedimento padrão para análise de dióxido de carbono no propelente hidrazina (N_2H_4) utilizado nos propulsores a mono e bipropelentes desenvolvidos e/ou testados no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP/CES/INPE), a fim de se verificar sua conformidade com as especificações expressas na Norma MIL - PRF – 26536F editada em 01/04/2011.

2. GRAUS DE PUREZA DA HIDRAZINA

A hidrazina pode ser dividida em três graus de pureza (Tabela 1):

- a) Grau de Pureza Padrão: Produção e controle de qualidade convencional desejável para maioria dos usos, exceto graus monopropelente e alta pureza.
- b) Grau de Pureza Monopropelente: Produção convencional e com controle de qualidade específico de contaminantes. Utilizada em Sistemas Micropropulsivos de Satélites, onde o micropropulsor é carregado com catalisadores de Ir/ Al_2O_3 , Ir-Ru/ Al_2O_3 ou carbetos de metais de transição desenvolvidos no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP/CES/INPE).
- c) Grau de Alta Pureza: Produção e controle de qualidade de impurezas específicas.

3. CONSIDERAÇÕES SOBRE NORMAS DE SEGURANÇA

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

Tabela 1- Propriedades Físicas e Químicas dos Três Graus de Pureza da hidrazina.

PROPRIEDADES	GRAUS DE PUREZA - LIMITES		
	PADRÃO	MONOPROPELENTE	ALTA PUREZA
N ₂ H ₄ (% em peso)	≥98	≥98,5	≥99,0
H ₂ O (% em peso)	≤1,5	≤1,0	0,5 ≤ H ₂ O ≤ 1,0
NH ₃ (% em peso)	-	-	≤ 0,3
Carga de particulados (mg/l)	≤ 10	≤ 1,0	≤ 1,0
Cloretos (% em peso)	-	≤ 0,0005 (5 ppm)	≤ 0,0005 (5 ppm)
Anilina (% em peso)	-	≤ 0,5	≤ 0,003 (30 ppm)
Ferro (% em peso)	-	≤ 0,002 (20 ppm)	≤ 0,0004 (4 ppm)
Resíduos não voláteis (% em peso)	-	≤ 0,005 (50 ppm)	≤ 0,001 (10 ppm)
CO ₂ (% em peso)	-	≤ 0,003 (30 ppm)	≤ 0,003 (30 ppm)
Outros materiais carbonáceos voláteis totais como: MMH, UDMH, álcool isopropílico (% em peso)	-	≤ 0,02 (200 ppm)	≤ 0,005 (5 ppm)

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

- 1) As amostras 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 produtos tóxicos estão sendo manipulados;
- 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: **6. 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)).

4. ANÁLISE DE DIÓXIDO DE CARBONO

4.1. Introdução

Este método é utilizado para se determinar a concentração de dióxido de carbono (CO₂) no propelente hidrazina dentro da faixa de 1 a 2 ppm. A amostra de propelente é injetada dentro de uma solução de ácido fosfórico (20% em volume) que absorve a hidrazina e a amônia. O CO₂ é liberado desta solução ácida e é arrastado por um fluxo de N₂, passando por uma solução de ácido sulfúrico para a remoção de vapor de água. Posteriormente, esta mistura N₂/CO₂ é injetada na célula de um analisador específico, que opera com a técnica de infravermelho não dispersivo, onde se determina a concentração do CO₂ nesta mistura gasosa.

4.2. Equipamentos e acessórios

- Gás Nitrogênio N50 com vazão de 200 ml/min;
- Reator de ácido fosfórico: frasco lavador de vidro de 250 ml;
- Frasco de secagem: frasco lavador de vidro de 200 ml com solução concentrada de ácido sulfúrico (cerca de 100 ml);

- Analisador infravermelho não dispersivo;
- Integrador/registrator MyPCLab;
- Agitador magnético;
- Bandejas de plástico;
- Béquer de 200 ml;
- Indicador verde de bromocresol;
- Solução de calibração de bicarbonato de sódio anidro;
- Seringa de 25 μ l e 1 ml;
- Ácido fosfórico a 20% em volume;
- Ácido sulfúrico concentrado;
- Medidor de vazão (bolhometro);
- Balão volumétrico de 100 ml;
- Presilhas;
- Conector com O-ring (junta J-Young);
- suporte para garras;
- garras.

4.3. Curva de calibração

A curva de calibração é feita a partir dos valores obtidos de área no integrador e concentração das soluções-padrão de CO₂. Um exemplo é mostrado na Figura 1.

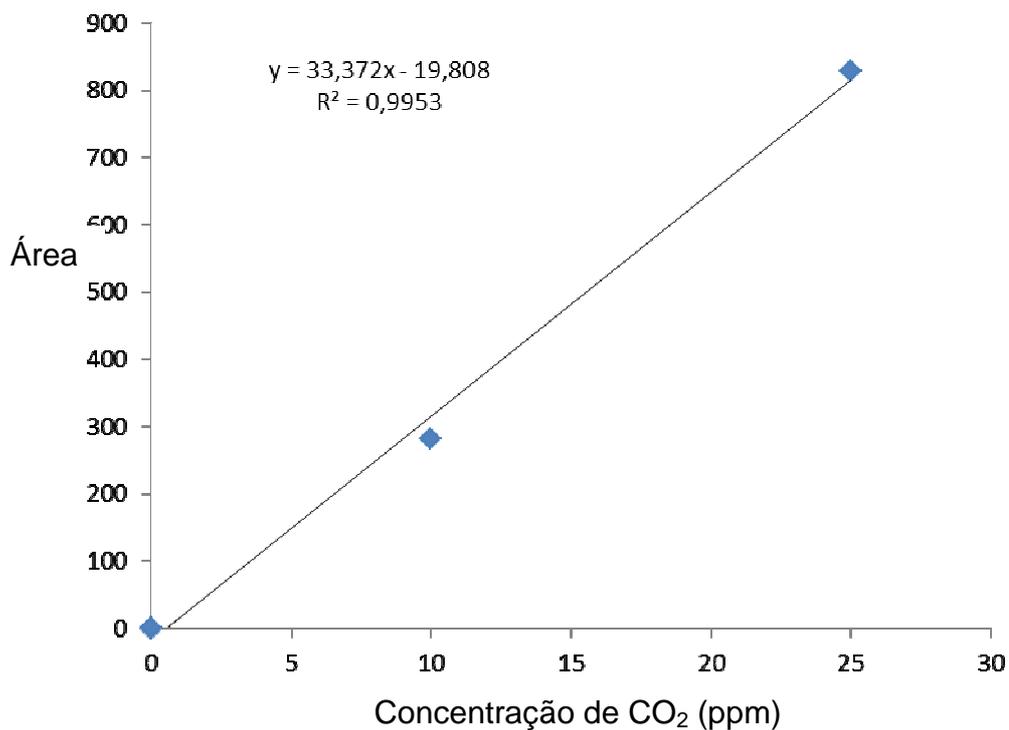


Figura 1 – Curva de calibração referente à concentração de CO₂.

4.4. Análise em passos

4.4.1. Preparação do reagente

Preparar 200 ml de uma solução de ácido fosfórico a 20% em volume, adicionar 4 ou 5 gotas do indicador de verde de bromocresol e adicionar no reator de ácido fosfórico.

4.4.2. Preparação da solução de calibração

Pesar precisamente 0,19 g de bicarbonato de sódio anidro (NaHCO₃) p.a. em um frasco volumétrico de 100 ml e diluir até a marca com água

deionizada/destilada. Uma amostra de 25 ml dessa solução fornecerá 0,25 mg de CO₂ para cada ml de solução de ácido fosfórico.

4.4.3. Procedimento de calibração

1) Montar o aparelho como mostra a figura abaixo, usando um conector com O-ring (junta J-Young) entre os reatores de ácido fosfórico e ácido sulfúrico.

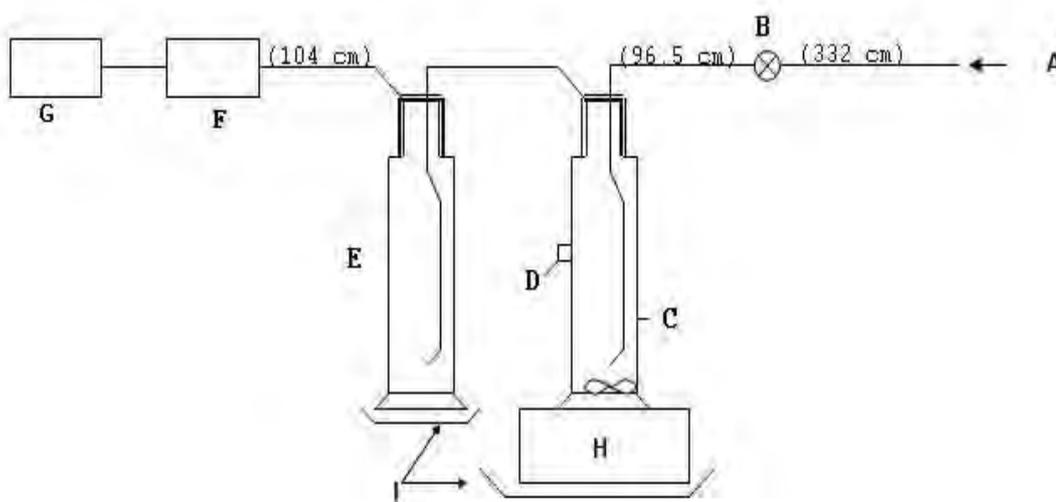


Figura 2 – Dispositivo para determinação de CO₂ por analisador específico de gás por infravermelho dispersivo.

- A- Entrada de gás nitrogênio;
- B- Válvula de agulha;
- C- Reator com solução de ácido fosfórico a 20% e verde de bromocresol;
- D- Septo para injeção dos padrões e propelente;

- E- Trapa de ácido sulfúrico concentrado (cerca de 100 ml) para remoção de água;
- F- Analisador de Infravermelho;
- G- MyPCLab (integrador) da Novus;
- H- Agitador magnético;
- I- Bandeja de plástico para contenção de possíveis derrames ácidos.

A Figura 3 representa a montagem da primeira parte do aparelho para a determinação do CO₂.

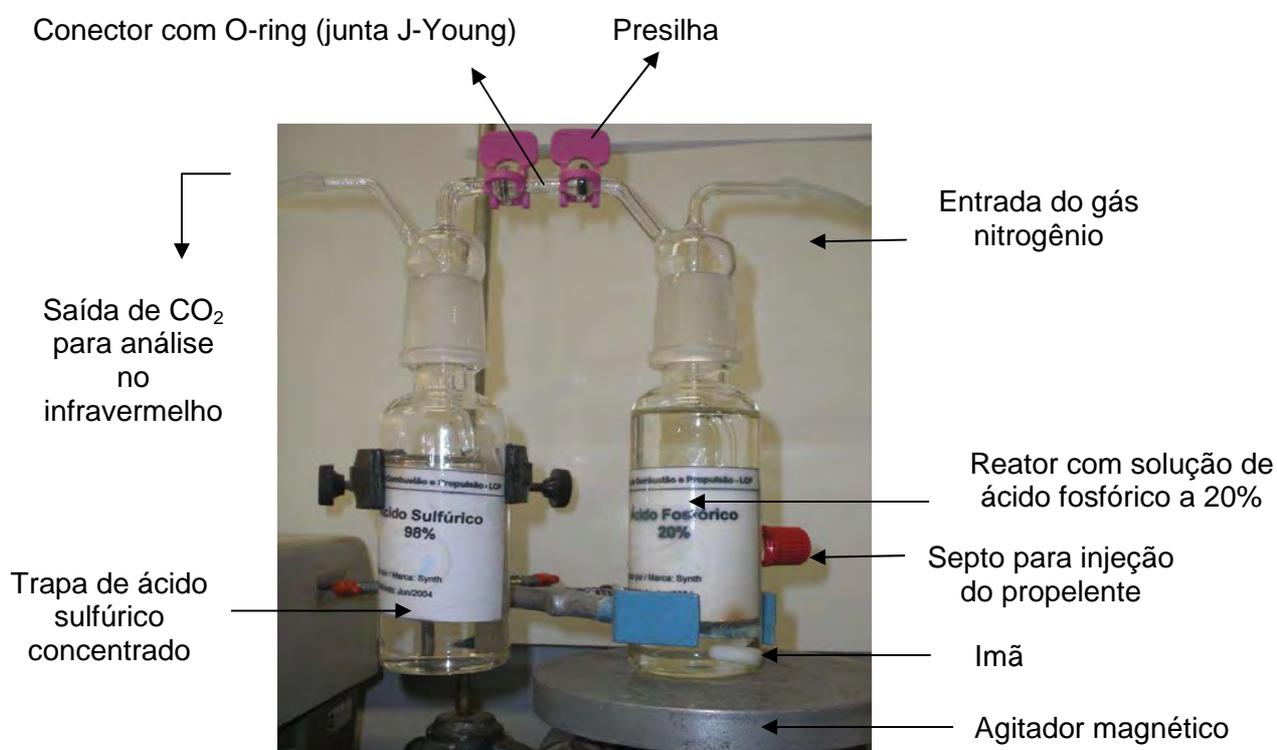


Figura 3 - Reator com solução de ácido fosfórico a 20% e trapa de ácido sulfúrico concentrado.

- 2) Ajustar o fluxo do gás de arraste (nitrogênio) para 200 ml/min usando um medidor de fluxo (bolhômetro).
- 3) Adicionar 200 ml de ácido fosfórico 20% contendo 4 ou 5 gotas do indicador de verde de bromocresol ao frasco de reação de CO₂.

4) Ligar o agitador magnético para uma agitação forte e constante. A velocidade de agitação e o fluxo de nitrogênio devem ser mantidos constantes no decorrer da análise.

5) Depois de purgar por 30 minutos a aparelhagem, colocar a força na posição 1 e ajustar o zero no analisador infravermelho utilizando o botão de ajuste do zero e o regulador de abertura.

A Figura 4 mostra o equipamento utilizado na análise.

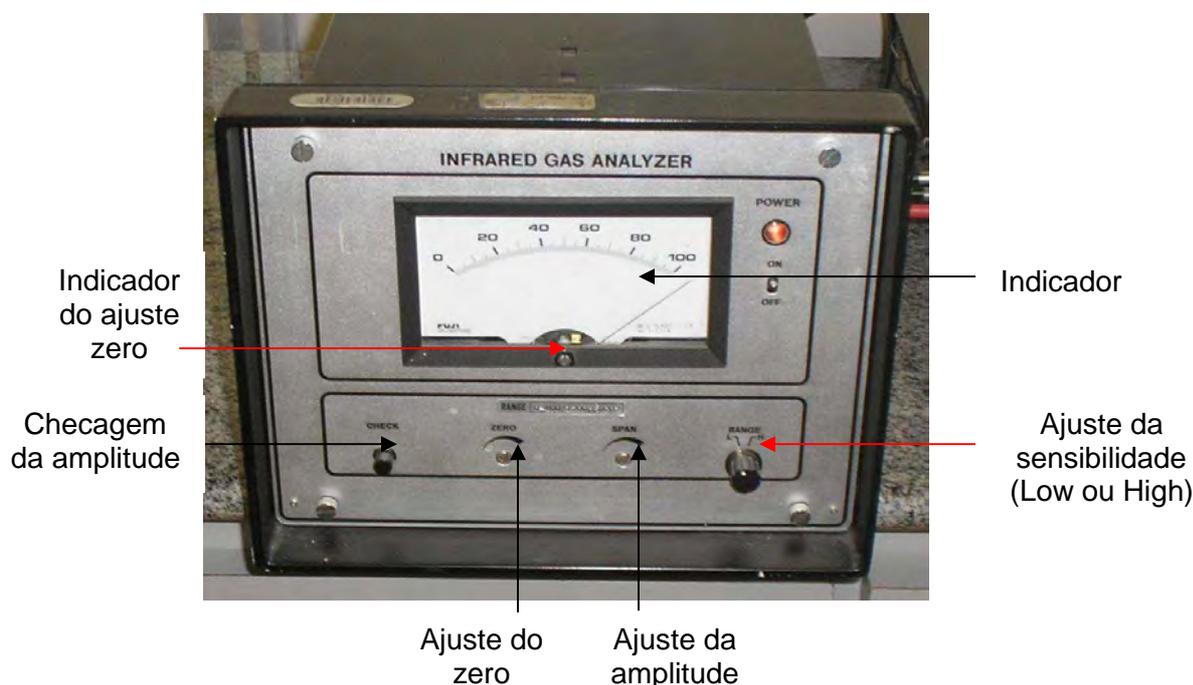


Figura 4 - Infravermelho não dispersivo ACS MODEL 3300 NDIR.

4.4.4. Padronização

1) Com uma seringa, injetar 25 μ L da solução padrão de bicarbonato de sódio anidro na solução de ácido fosfórico (nível 25 ppm) através do septo existente na unidade de ácido fosfórico.

2) Ajustar o controle de ganho para que o padrão de 25 ppm represente 50% da escala do analisador infravermelho. A deflexão máxima do analisador infravermelho é alcançada em dois minutos (1 unidade de escala é igual a 0,5 ppm de CO₂). Esperar 10 minutos ou até a escala do analisador indicador retornar ao zero.

3) Repetir o procedimento com a injeção de 10 µL. A escala no analisador infravermelho corresponderá a 20 unidades (10 ppm de CO₂).

4) A partir dos dados registrados no integrador/registrator (Figura 5), é possível construir a curva de calibração na forma de área versus concentração de CO₂ em ppm.



Figura 5 - Integrador/Registrator.

4.4.5. Análise da amostra

1) Com uma seringa, injetar 1ml de hidrazina no frasco de reação de ácido fosfórico.

2) Anotar a leitura da escala do analisador infravermelho (a partir do ponto zero).

4.4.6. Operação do Integrador MyPCLab

Para operar o Integrador MyPCLab, seguir as seguintes etapas:

- 1) Instalar o software MyPCLab em um computador apropriado.
- 2) Conectar o MyPCLab ao computador através do cabo USB fornecido.
- 3) Abrir o software MyPCLab no computador.
- 4) Fazer os ajustes necessários conforme especificado abaixo.

- Configuração das leituras e gravação de histórico

Habilitar histórico:

Intervalo leitura: 1000 ms

Intervalo gravação: 1000

5) Abrir configuração dos aparelhos

- Aparelhos encontrados: MyPCLab; 06031447 (COM 6)

- Geral

Identificação: MyPCLab

Compensar efeito da rede elétrica:

Frequência da rede: 60 Hz

Resolução mín desejada: máxima (aprox. 15 bits)

Intervalo entre varreduras: 424,8 ms

- Canal 1

Identificação: CO₂

Habilitado:

Tipo de entrada: 0 a 10 V

Limite superior: 1000

Unidade: mV

Overflow: 100

Limite inferior: 0

Underflow: -100

Filtro: 0

Offset: 0
- Canal 2
Identificação: Tamb
Habilitado:
Tipo de entrada: Termopar T (-200,0 a 400,0 °C)
Indicação: °C
Overflow: 400
Underflow: -200
Filtro: 0
Offset: 0

6) Configurar a janela de acordo. Colocar as leituras em forma de gráfico.

7) Após a aquisição dos dados, abrir histórico, exportar para um arquivo Excel e então salvar.

8) Utilizar o programa Origin para integrar a área obtida. Selecionar os dados. Fazer gráfico de linha. Clicar em Gadgets e então clicar em integrate.

4.4.7. Operação do Equipamento de Infravermelho Não Dispersivo

Ligar o equipamento na chave ON. Ajustar a faixa (range) para Low. Ajustar o zero do equipamento. Ajustar o ganho conforme explicado anteriormente.

5. MODELO DE RELATÓRIO DE ANÁLISE

O relatório de análise deverá constar de um formulário padrão que dispõe de campos de identificação da amostra, dados da análise e resultados. O modelo deste formulário é apresentado a seguir na Figura 5.



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

RELATÓRIO DE ANÁLISE Nº 000/01

Identificação da amostra		
Amostra N ₂ H ₄ Reservatório	Lote: #8LC316FK1	Fabr.:
Quantidade amostrada 500 ml	Ponto de Coleta Reservatório BTSA	Data/ hora 05/10/00 09:30
Responsável pela amostragem Álvaro e Domingos	Especificação do Fabr.	

Dados da análise		
Norma: MIL-P-26536E	Técnica: Infravermelho não-dispersivo	Determinação Dióxido de carbono
Responsável pela análise Jofre / Turibio	Nº de repetição 1	Data/hora 05/10/00 13:00

Resultados		
Determinação	Encontrado	Aceitável até

Figura 6 - Modelo de relatório de análise

6. 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 **4.4. Análise em Passos** do documento que normatiza o procedimento de análise: **ANÁLISE DE DIÓXIDO DE CARBONO EM HIDRAZINA SEGUNDO A NORMA MIL – PRF – 26536F.**

- 1) Atentar para as normas de segurança (item 3 do documento **ANÁLISE DE DIÓXIDO DE CARBONO EM HIDRAZINA SEGUNDO A NORMA MIL – PRF – 26536F**).
- 2) Preparar 200 ml de uma solução de ácido fosfórico 20%, adicionar algumas gotas do indicador de verde de bromocresol e adicionar no reator de ácido fosfórico.
- 3) Pesar precisamente 0,19 g de bicarbonato de sódio anidro (NaHCO_3) p.a. em um frasco volumétrico de 100 ml e diluir até a marca com água destilada.
- 4) Montar o aparelho como mostra a Figura 2 usando um conector com O-ring (junta J-Young) entre os reatores de ácido fosfórico e ácido sulfúrico.
- 5) Ajustar o fluxo do gás de arraste (nitrogênio) para 200 ml/min usando um medidor de fluxo.
- 6) Adicionar 200 ml de ácido fosfórico 20% contendo algumas gotas do indicador de verde de bromocresol no frasco de reação de CO_2 .
- 7) Ligar o agitador magnético para uma agitação forte e constante. A velocidade de agitação e o fluxo de nitrogênio devem ser mantidos constantes no decorrer da análise.
- 8) Depois de purgar por 30 minutos a aparelhagem, colocar a força na posição 1. Ajustar o zero no analisador infravermelho utilizando o botão de ajuste do zero e o regulador de abertura.

- 9) Com uma seringa, injetar 25 μL da solução padrão de bicarbonato de sódio anidro na solução de ácido fosfórico (nível 25 ppm) através do septo existente na unidade de ácido fosfórico.
- 10) Ajustar o controle de ganho para que o padrão de 25 ppm represente 50% da escala do analisador infravermelho ou do papel contínuo do registrador. A deflexão máxima do analisador infravermelho é alcançada em dois minutos (1 unidade de escala é igual a 0,5 ppm de CO_2). Esperar 10 minutos ou até a escala do analisador indicador retornar ao zero.
- 11) Repetir o procedimento com a injeção de 10 μL . A escala no analisador infravermelho corresponderá a 20 unidades (10 ppm de CO_2).
- 12) Construir a curva de calibração na forma de área versus concentração de CO_2 em ppm.
- 13) Com uma seringa, injetar 1 ml de hidrazina no frasco de reação de ácido fosfórico.
- 14) Integrar as áreas obtidas e fazer o gráfico de concentração (ppm) versus área. Calcular a concentração de CO_2 em hidrazina a partir da equação do gráfico.
- 15) Emitir relatório de acordo com o item 5. Modelo de Relatório de Análise.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Military International Standard (MIL). **MIL-PRF-26536F – Performance specification propellant hydrazine.** USA, 1 April 2011.

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).

Calegão, I.C.C.; Ferreira, J.L.G.; Vieira, R. **Procedimento analítico para qualificação de hidrazina anidra.** Cachoeira Paulista: INPE, 1995. 32p. (INPE – 5663 – MAN/06).