

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

INPE-8487-MAN/22

**ANÁLISE DA CARGA DE PARTICULADOS EM HIDRAZINA
SEGUNDO A NORMA MIL-P-26536E**

Turíbio Gomes Soares Neto
Jorge Benedito Freire Jofre

INPE
São José dos Campos
2001

RESUMO

Este documento tem como principal objetivo estabelecer um procedimento padrão para análise da carga de particulados 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/INPE), a fim de se verificar sua conformidade com as especificações expressas na Norma MIL – P – 26536E editada em 27/09/97.

**PARTICULATE CHARGE ANALYSIS IN HIDRAZINE IN AGREEMENT WITH
THE MIL – P – 2653E NORM**

ABSTRACT

The main objective of this document is to establish a standard procedure for particulate charge 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-P-26536E norm that was published in September, 1997.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

1 - OBJETIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO	7
2 - GRAUS DE PUREZA DA HIDRAZINA	7
3 - CONSIDERAÇÕES SOBRE NORMAS DE SEGURANÇA	7
4 - CARGA DE PARTICULADO	9
4.1 - Introdução	9
4.2 - Equipamentos e Acessórios	9
4.3 - Cálculos	10
4.4 - Análise em Passos	11
5 - MODELO DE RELATÓRIO DE ANÁLISE	12
6 - LISTA DE CHECAGEM DOS PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE	14
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	17

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
8 - Modelo de relatório de análise	12

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
1 - Propriedades físicas e químicas dos três graus de pureza da hidrazina	8

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

Cl⁻ - Cloretos

EPI - Equipamento de proteção individual

MMH - Monometilhidrazina

RNV - Resíduos não voláteis

UDMH - Dimetilhidrazina assimétrica

1. OBJETIVO E CAMPO DE APLICAÇÃO

Este documento tem como principal objetivo estabelecer um procedimento padrão para análise da carga de particulados 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/CES/INPE), a fim de se verificar sua conformidade com as especificações expressas na Norma MIL – P – 26536E editada em 27/09/97.

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 a maioria dos usos;
- 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 especiais.

3. 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.

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)
Material carbonáceo volátil, como: MMH, UDMH, álcool (% 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 está sendo manipulado produtos tóxicos;
- 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) Colocar sistema de exaustão na saída do cromatógrafo e em outros equipamentos;
- 8) Utilização obrigatória do detector de hidrazina;
- 9) 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. CARGA DE PARTICULADOS

4.1. Introdução

A carga de particulados é determinada por gravimetria, utilizando-se os procedimentos da norma ASTM-2276 com algumas alterações, as quais serão detalhadas no presente documento.

O desenvolvimento deste procedimento para a determinação da carga de particulados se baseou no relatório de atividades do Sr. Ch. Blondeau (Blondeau, 1999), em visita ao INPE no período de 11 a 30 de outubro de 1999.

4.2. Equipamentos e Acessórios

- Balança Analítica de Precisão com cinco casas decimais, marca Mettler Toledo, modelo AT261Delta Range;

- Estufa do tipo estática operando a $70^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$;
- Trompa de vácuo em vidro ou polietileno;
- Dispositivo da Milipore para filtração de líquidos contendo:
 - a) Frasco de filtração com placa sinterizada para apoio do filtro de membrana;
 - b) Frasco para coleta do filtrado;
 - c) Garra de fixação;
- Placa de Petri de 125 mm de diâmetro com tampa;
- Pinça;
- Mangueira de silicone para vácuo;
- Filtro de membrana resistente a solvente, em forma de disco do tipo Millipore, LSWP 04700 (Mitex-teflon) ou Gelman VF-6 (Fluoride Metricel), plano, branco, $10 \pm 3 \mu\text{m}$, 47 mm de diâmetro ou equivalente para a hidrazina com grau de pureza padrão. Para os demais graus de pureza utilizar um disco do tipo Millipore, FALP 04700, plano, branco, $1 \mu\text{m}$ e 47 mm de diâmetro.
- Proveta de 500 ml;
- Frasco de amostragem;
- Álcool isopropílico filtrado em membrana de $1 \mu\text{m}$;
- Água destilada filtrada em membrana de $1 \mu\text{m}$;
- Bastão de vidro.

4.3. Cálculos

Para todos os graus de pureza:

$$\text{Teor de Particulados (mg/l)} = \frac{W_2 - W_1}{V} \quad (1)$$

onde,

W_1 = massa inicial do filtro de membrana em mg;

W_2 = massa final do filtro de membrana em mg;

V = volume da amostra em litro;

4.4. Análise em Passos

- 1) Ligar a balança e deixar estabilizar por 30 min
- 2) Ligar o detector de hidrazina e verificar a validade da fita e carga da bateria.
- 3) Limpar a capela onde será efetuado o processo de filtração.
- 4) Preparar solução de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ a 3% p/p (Ex.: 120 g para 4 l solução).
- 5) Lavar toda a vidraria com detergente e água morna. Remover o detergente e enxaguar com água destilada filtrada em membrana de $1\mu\text{m}$. Rinsar com álcool isopropílico, também filtrado em membrana $1\mu\text{m}$, as partes que terão contato com o propelente antes da filtragem (frasco de amostragem, proveta, bastão de vidro e frasco de filtração com placa de sinterização). Secar em estufa se necessário.
- 6) Pegar com a pinça o filtro de membrana virgem e colocar em placa de Petri suportado em pequenos bastões de vidros.
- 7) Colocar a placa de Petri com a tampa ligeiramente aberta na estufa a $70^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ por 30 min. A tampa evita a contaminação do filtro de membrana.
- 8) Retirar a placa de Petri da estufa e deixar ligeiramente aberta ao lado da balança por 30 min, para o equilíbrio de temperatura e umidade com o ar. A tampa evita a contaminação do filtro de membrana.
- 9) Pesar o filtro de membrana com o auxílio da pinça. Pegar o filtro pela borda. Anotar o peso.
- 10) Adaptar o filtro de membrana ao frasco de filtração com auxílio da pinça.
- 11) Fixar o sistema de filtração com a garra de fixação.
- 12) Adaptar a mangueira de silicone do sistema de vácuo.
- 13) Colocar cartaz na entrada do laboratório indicando que está sendo manipulando produtos tóxicos.

- 14) Colocar máscara, óculos e luva. Pegar amostra de N_2H_4 no Freezer e medir na capela 500 ml na proveta com capacidade de 1000 l. Utilizar um bastão de vidro para facilitar a transposição do propelente.
- 15) Guardar amostra de N_2H_4 no Freezer.
- 16) Verificar com o detector se existe contaminação no ambiente.
- 17) Abrir o registro da água de alimentação da trompa.
- 18) Começar o processo de filtração. Colocar o propelente até a metade do volume do frasco de filtração; Aguardar até que o vácuo seja formado. Com o sistema em vácuo, verter o propelente até o final, agitando constantemente a proveta.
- 19) Deixar alguns instantes sob vácuo para garantir que todo o fluído tenha passado pelo sistema.
- 20) Desconectar vagarosamente a mangueira de vácuo para aliviar o sistema, preferencialmente junto a trompa de vácuo.
- 21) Remover a garra de fixação e o frasco de filtração.
- 22) Pegar com a pinça o filtro de membrana e colocar em placa de Petri suportado em pequenos bastões de vidros.
- 23) Repetir os itens 6 a 9.
- 24) Descontaminar com a solução de hipoclorito de cálcio todo material que esteve em contato com a hidrazina.
- 25) Verificar com o detector se existe contaminação no ambiente.

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.



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. 99.3%	

Dados da análise		
Norma: MIL-P-26536E	Técnica: Filtração/Gravimetria	Determinação Carga de Particulados
Responsável pela análise Jofre / Turibio	N ° de repetição 01	Data/hora 05/10/00 13:00

Resultados		
Determinação	Encontrado	Aceitável até
Carga de particulados (mg/l)		

Fig. 1 - 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 DA CARGA DE PARTICULADOS EM HIDRAZINA SEGUNDO A NORMA MIL – P – 26536E**.

- 1) Atentar para as normas de segurança (item 3 do documento **ANÁLISE DA CARGA DE PARTICULADOS EM HIDRAZINA SEGUNDO A NORMA MIL – P – 26536E**).
- 2) Ligar a balança e deixar estabilizar por 30 min.
- 3) Ligar o detector de hidrazina e verificar validade da fita e carga da bateria.
- 4) Limpar a capela onde será efetuado o processo de filtração.
- 5) Preparar solução de $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ a 3% p/p (Ex.: 120 g para 4 l de solução).
- 6) Lavar toda a vidraria com detergente e água morna. Remover o detergente e enxaguar com água destilada filtrada em membrana de $1\mu\text{m}$. Rinsar com álcool isopropílico, filtrado em membrana de $1\mu\text{m}$, as partes que terão contato com o propelente antes da filtragem (frasco de amostragem, proveta, bastão de vidro e frasco de filtração com placa de sinterização). Secar em estufa toda a vidraria que será utilizada.
- 7) Pegar com a pinça o filtro de membrana virgem e colocar em placa de Petri suportado em pequenos bastões de vidros.
- 8) Colocar a placa de Petri com a tampa ligeiramente aberta na estufa a $70^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ por 30 min. A tampa evita a contaminação do filtro de membrana.
- 9) Retirar a placa de Petri da estufa e deixar ligeiramente aberta perto da balança, por 30 min, para o equilíbrio de temperatura e umidade com o ar. A tampa evita a contaminação do filtro de membrana.

- 10) Pesar o filtro de membrana com o auxílio da pinça. Pegar o filtro pela borda. Anotar o peso.
- 11) Adaptar o filtro de membrana ao frasco de filtração com auxílio da pinça.
- 12) Fixar o sistema de filtração com a garra de fixação.
- 13) Adaptar a mangueira de silicone do sistema de vácuo.
- 14) Colocar cartaz na entrada do laboratório indicando que está sendo manipulando produtos tóxicos.
- 15) Verificar constantemente com o detector se existe contaminação no ambiente.
- 16) Colocar máscara, óculos e luva. Pegar amostra de N_2H_4 no Freezer e medir na capela 500 ml na proveta com capacidade de 1000. Utilizar um bastão de vidro para facilitar a transposição do propelente.
- 17) Guardar amostra de N_2H_4 no Freezer.
- 18) Abrir o registro da água de alimentação da trompa.
- 19) Começar o processo de filtração. Colocar o propelente até a metade do volume frasco de filtração; Aguardar até que o vácuo seja formado. Com o sistema em vácuo, verter o propelente até o final, agitando constantemente a proveta.
- 20) Deixar alguns instantes sobre vácuo para garantir que todo o fluido tenha passado pelo sistema.
- 21) Desconectar vagarosamente a mangueira de vácuo para aliviar o sistema, preferencialmente junto a trompa de vácuo.
- 22) Remover a garra de fixação e o frasco de filtração.
- 23) Pegar com a pinça o filtro de membrana e colocar em placa de Petri suportado em pequenos bastões de vidros.
- 24) Repetir os itens 7 a 10.
- 25) Descontaminar com a solução de hipoclorito de cálcio todo material que esteve em contato com a hidrazina.
- 26) Verificar com o detector se existe contaminação no ambiente. Desligar o detector.

- 27) Emitir relatório de acordo com o item **5. MODELO DE RELATÓRIO DE ANÁLISE.**

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

specification propellant hydrazine.. USA, 1997.

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).

Blondeau, Ch. **Rapport d'activites jounalier**. Cachoeira Paulista: INPE, 1999. Relatório de atividades.