

# DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE HIDRAZINA E SEU PRODUTO DE DECOMPOSIÇÃO NO PROCESSO PUREX

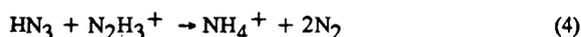
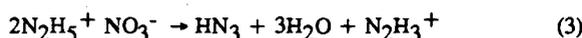
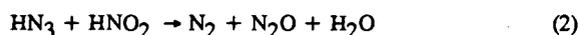
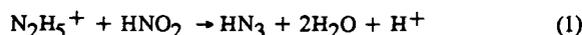
Izilda da Cruz de Araújo; Harko Tamura Matsuda  
Comissão Nacional de Energia Nuclear - IPEN-CNEN/SP  
Travessa R, 400 - Cidade Universitária  
05508-900, São Paulo, SP

## RESUMO

Apresentam-se, neste trabalho, métodos espectrofotométricos para determinação de hidrazina e seu produto de decomposição, o ácido hidrazóico, visando a sua implantação para o controle de processo na Instalação Celeste I do IPEN/CNEN-SP. A análise da hidrazina, baseia-se na formação de um complexo colorido com p-dimetilaminobenzaldeído, e do ácido hidrazóico na sua transformação em azida férrica. A sensibilidade é de  $10^{-6}$  M para a  $N_2H_4$  e de  $10^{-3}$  M para o  $HN_3$ .

## INTRODUÇÃO

Nos processos de tratamento de combustível irradiado, via Processo Purex, o urânio e plutônio são separados dos produtos de fissão por extração seletiva desses elementos com TBP/n-parafina, a partir de soluções nítricas resultantes da dissolução. Na fase seguinte, faz-se a partição U/Pu, mediante a redução do  $Pu^{4+}$  e  $PuO_2^{2+}$  a  $Pu^{3+}$  de baixa distribuição em TBP. Dentre vários agentes redutores utilizados, destaca-se o  $U(NO_3)_4$  estabilizado com hidrazina, neste caso, a hidrazina é utilizada para reagir instantaneamente com o ácido nitroso e íons nitrato, evitando assim a reação autocatalítica do Pu-III a Pu-IV, como também, do U-IV a U-VI [1].



O ácido hidrazóico formado como produto intermediário não interfere na determinação da hidrazina, mas devido a sua estrutura molecular apresenta tendência a explosão, logo há necessidade do seu controle sob o ponto de vista de segurança. No processo PUREX, a sua concentração varia de  $10^{-2}$  a  $10^{-3}$  M, sendo que a concentração crítica é em torno de 4,7 M. Uma outra propriedade do ácido hidrazóico é a sua solubilidade na fase orgânica.

Nos processos em que se utiliza esse agente redutor, é necessário não só o controle da hidrazina, como também do ácido hidrazóico, que é solúvel em fase orgânica.

Os métodos de determinação quantitativa de hidrazina baseiam-se tanto no seu caráter de base fraca quanto na sua propriedade redutora [2]. Assim diversos pesquisadores desenvolveram métodos que envolvem titulação direta com ácidos padrões [3,4] ou a sua oxidação a nitrogênio [5] ou métodos espectrofotométricos [6,7].

Por outro lado, o ácido hidrazóico pode ser analisado por potenciometria, utilizando-se eletrodos seletivos de AG/AgN<sup>-</sup> combinado com eletrodo de referência [8], como também por métodos espectrofotométricos que envolvam as reações entre o  $HN_3$  e o  $Fe^{3+}$  [9,10,11].

Baseados nos trabalhos de Ertel e colaboradores [8] desenvolveram-se os métodos espectrofotométricos para determinação de hidrazina e ácido hidrazóico, visando a sua implantação ao controle de processo na Instalação Celeste I.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Equipamentos e Reagentes.

- Espectrofotômetro de duplo feixe Modelo-25 da Beckman.
- Colorímetro de feixe simples com fibra óptica, Modelo PC-800 Sybron Brinkman, adaptado a uma caixa de luvas apropriada à manipulação de emissores alfa.
- Solução estoque de hidrazina 0,13 M.
- Solução de U-IV obtido por redução eletrolítica do U-VI a U-IV em meio nítrico [12].
- Solução de 4-dimetilaminobenzaldeído 1,72 M.
- Solução de nitrato de plutônio 0,08 M.
- Solução padrão de azida sódica 0,1 M.
- Solução de nitrato férrico 0,5 M.
- Solução de carbonato de sódio 0,5 M.
- Solução de TBP 30%/dodecano (v/v).

**Determinação de Hidrazina.** Pipetar em um balão volumétrico de 10 mL, uma alíquota de solução de análise contendo no máximo 5  $\mu$ g de hidrazina e 1 mL de reagente para coloração e completar o volume com água destilada. Após 15 minutos, fazer a leitura em 457 nm, usando como referência a prova em branco dos reagentes.

**Determinação de Ácido Hidrazóico.** Pipetar uma alíquota da fase aquosa (pH=7) em um balão volumétrico de 25 mL. Adicionar, em seguida cerca de 20 mL de água destilada, 1 mL da solução de nitrato férrico 0,02 M e 3 mL de  $HNO_3$  6 M de tal forma a se obter uma acidez final de 0,7 M. Completar o volume com água destilada. Fazer a leitura em 465 nm dentro de no máximo de 10 minutos. A concentração do ácido hidrazóico é calculada em função das concentrações de  $Fe^{3+}$  e  $H^+$ , de acordo com as fórmulas:

$$\text{Log } K = 3,283 - 1,361 \times \text{Log } [H^+] \quad (3)$$

$$[HN_3] = \frac{\text{Abs}}{Kx[Fe]} \quad (4)$$

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os estudos iniciais para padronização dos métodos de determinação tanto de hidrazina quanto do ácido hidrazóico foram realizados em laboratório analítico convencional, usando um espectrofotômetro de duplo feixe.

Dessa forma, partindo-se de uma alíquota de 2,5  $\mu$ g  $N_2H_4$  e seguindo o procedimento descrito, determinou-se o comprimento

de onda de máxima absorção do complexo formado com p-dimetilaminobenzaldeído (Figura 1), bem como verificou-se a estabilidade do complexo em função do tempo (Tabela 1). Com os valores estabelecidos em 457 nm e 15 minutos de tempo de reação, traçou-se uma curva de calibração Figura 2, onde pode-se observar que a reta é linear até 5,0  $\mu\text{g N}_2\text{H}_4/10 \text{ ml}$ . O coeficiente de extinção molar médio foi de 57.606 e a sensibilidade de  $10^{-3} \text{ M}$ .

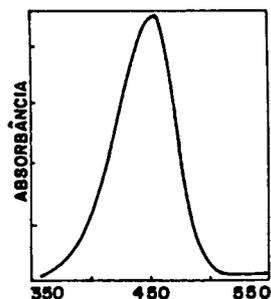


Figura 1 Espectro de absorção de  $\text{N}_2\text{H}_4$

Tabela 1 Influência do tempo na estabilidade do complexo ( $2,5 \mu\text{g de N}_2\text{H}_4/10 \text{ mL}$ )

tempo (min)	Absorbância
2	0,440
5	0,443
7	0,445
10	0,445
15	0,448
20	0,448
30	0,448
45	0,448
60	0,447
120	0,447
240	0,441
420	0,440
1500	0,338

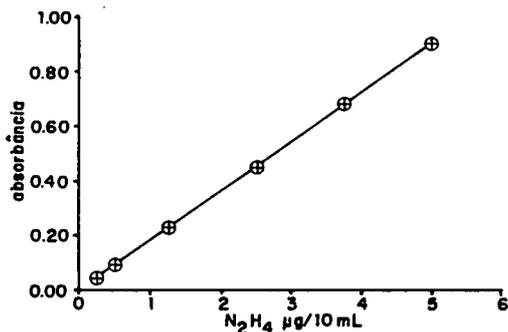


Figura 2 Curva de calibração para determinação de  $\text{N}_2\text{H}_4$

Verificou-se ainda, a interferência do U-IV e U-VI na análise de hidrazina. Os dados das Tabela 2 e 3 mostram que até a relação U-IV/ $\text{N}_2\text{H}_4$  de 140 e U-VI/ $\text{N}_2\text{H}_4$  de 400, o urânio não interfere na determinação de hidrazina.

Estudos semelhantes realizados com ácido hidrazóico, segundo o procedimento descrito, mostraram que o complexo  $\text{FeN}_3^{2+}$  apresenta o máximo de absorção em 465 nm (Figura 3, sendo a reação instantânea e o complexo estável por 10 minutos (Tabela 4). Um fator importante na determinação do  $\text{HN}_3$  é a concentração ácida da solução. Os estudos realizados (Tabela 5, mostram que a concentração ótima do  $\text{HNO}_3$  é de 0,7 M e que um aumento da acidez provoca alteração na concentração do  $\text{HN}_3$ . Na Figura 4 tem-se a curva de calibração, estabelecendo-se o intervalo de análise de  $10^{-3}$  a  $10^{-2} \text{ M}$ .

Tabela 2 Influência do U-IV na determinação espectrofotométrica de hidrazina ( $2,54 \mu\text{g}/10 \text{ mL}$ )

U-IV ( $\mu\text{g}/10 \text{ mL}$ )	U-IV/ $\text{N}_2\text{H}_4$	Abs	$\text{N}_2\text{H}_4$ ( $\mu\text{g}/10 \text{ mL}$ )	$E_r$ (%)
—	—	0,457	2,54	—
7,09	2,8	0,456	2,53	-0,4
17,72	7,1	0,458	2,54	0,0
35,45	14,1	0,455	2,53	-0,4
70,09	28,1	0,457	2,57	-1,2
141,80	56,7	0,454	2,52	-0,8
354,50	141,8	0,458	2,54	0,0

Tabela 3 Influência do U-VI na determinação espectrofotométrica de hidrazina ( $2,54 \mu\text{g}/10 \text{ mL}$ )

U-VI ( $\mu\text{g}/10 \text{ mL}$ )	U-VI/ $\text{N}_2\text{H}_4$	Abs	$\text{N}_2\text{H}_4$ ( $\mu\text{g}/10 \text{ mL}$ )	$E_r$ (%)
—	—	0,457	2,54	—
25	10	0,457	2,54	0,0
50	20	0,456	2,53	-0,4
100	40	0,458	2,54	0,0
250	100	0,457	2,54	0,0
500	200	0,456	2,53	-0,4
1000	400	0,458	2,54	0,0

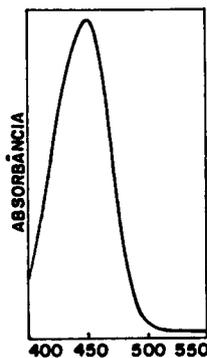


Figura 3 Espectro de absorção de  $\text{HN}_3$

Tabela 4 Influência do tempo na estabilidade do complexo ( $\text{HN}_3$   $5,60 \times 10^{-3} \text{ M}$ )

Tempo (m)	Absorbância
2	0,204
5	0,204
10	0,204
15	0,189
20	0,189
25	0,186
30	0,184
35	0,180
40	0,174
45	0,170
50	0,167
55	0,162
60	0,158

Tabela 5 Influência da concentração do ácido nítrico na determinação do ácido hidrazóico ( $\text{HN}_3$   $5,60 \times 10^{-3}$  M)

$\text{HNO}_3$ (M)	$\text{HN}_3$ (M)	Abs	$\text{HNO}_3$ (M)
0,10	$1,87 \cdot 10^{-3}$	1,823	0,093
0,50	$4,98 \cdot 10^{-3}$	0,603	0,460
0,70	$5,81 \cdot 10^{-3}$	0,377	0,680
0,85	$6,38 \cdot 10^{-3}$	0,326	0,810
1,00	$5,67 \cdot 10^{-3}$	0,255	0,890
1,50	$2,56 \cdot 10^{-3}$	0,142	1,310
2,00	$1,22 \cdot 10^{-3}$	0,101	1,760
2,50	$5,43 \cdot 10^{-8}$	0,063	2,260
3,00	$4,29 \cdot 10^{-8}$	0,057	2,490

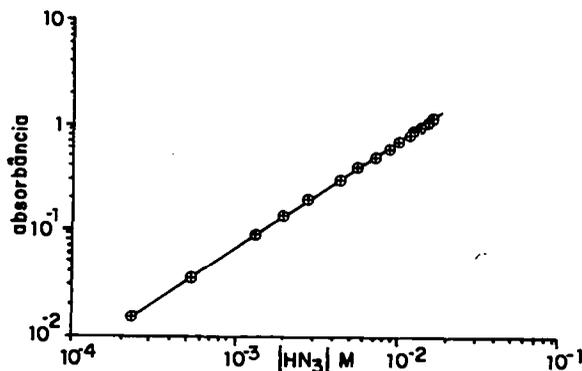


Figura 4 Curva de calibração para análise de  $\text{HN}_3$

Estudou-se, também, a interferência do U-VI na análise do  $\text{HN}_3$ . Pelos dados da Tabela 6, nota-se que não há interferência na determinação do  $\text{HN}_3$  até a relação U-VI/ $\text{HN}_3$  de 0,5.

Tabela 6 Influência da concentração do U-VI na determinação espectrofotométrica do  $\text{HN}_3$  ( $6,29 \times 10^{-3}$  M)

U-VI (M)	U-VI/ $\text{HN}_3$	Abs	$\text{HN}_3$ (M)	$E_r$ (%)
—	—	0,400	$6,29 \times 10^{-3}$	—
$4,20 \times 10^{-5}$	0,01	0,400	$6,29 \times 10^{-3}$	—
$2,10 \times 10^{-4}$	0,06	0,403	$6,34 \times 10^{-3}$	0,8
$4,20 \times 10^{-4}$	0,12	0,400	$6,42 \times 10^{-3}$	2,1
$8,40 \times 10^{-4}$	0,25	0,402	$6,32 \times 10^{-3}$	0,5
$1,68 \times 10^{-3}$	0,51	0,401	$6,43 \times 10^{-3}$	2,2
$2,10 \times 10^{-3}$	0,63	0,406	$6,64 \times 10^{-3}$	5,6

Estabelecidas as condições de análises, realizaram-se as determinações usando um colorímetro de fibra óptica devidamente instalado em caixa de luvas, visando a aplicação dos métodos em

soluções contendo plutônio. Os dados da Tabela 7 mostram que as determinações feitas com colorímetro de fibra óptica apresentaram um erro máximo de 1,7% em relação às obtidas por espectrofotômetro de duplo feixe e dentro das especificações exigidas para o controle de processo.

Tabela 7 Comparação de dados obtidos com espectrofotômetro de duplo feixe colorímetro de fibra óptica

Teórico (M)	Espectrofotômetro de duplo feixe		Colorímetro de fibra óptica	
	Obtido	$E_r$ (%)	Obtido	$E_r$ (%)
$\text{N}_2\text{H}_4$ $2 \times 10^{-1}$	$2,0 \times 10^{-1}$	0	$2,0 \times 10^{-1}$	0
$\text{HN}_3$ $6,0 \times 10^{-3}$	$5,9 \times 10^{-3}$	1,7	$5,9 \times 10^{-3}$	1,7

Nessa fase, complementaram-se os estudos verificando-se a influência do plutônio na determinação de hidrazina e do ácido hidrazóico. Os dados da Tabela 8 e Tabela 9 mostram que até a relação Pu-IV/ $\text{N}_2\text{H}_4$  de  $1,6 \times 10^{-3}$  e Pu-IV/ $\text{HN}_3$  de  $6,0 \times 10^{-2}$  o plutônio não interfere na determinação de hidrazina e de ácido hidrazóico.

Tabela 8 Influência da concentração do Pu-IV na determinação espectrofotométrica do  $\text{N}_2\text{H}_4$  ( $2,0 \times 10^{-1}$  M)

Pu-IV (M)	Pu-IV / $\text{N}_2\text{H}_4$	Abs	$\text{N}_2\text{H}_4$ (M)	$E_r$ (%)
—	—	0,326	$2,00 \times 10^{-1}$	—
$0,33 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-4}$	0,324	$1,96 \times 10^{-1}$	2,0
$0,82 \times 10^{-4}$	$0,4 \times 10^{-3}$	0,322	$1,95 \times 10^{-1}$	2,5
$1,65 \times 10^{-4}$	$0,8 \times 10^{-3}$	0,324	$1,96 \times 10^{-1}$	2,0
$3,30 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-3}$	0,325	$1,99 \times 10^{-1}$	0,5

Tabela 9 Influência da concentração do Pu-IV na determinação espectrofotométrica do  $\text{HN}_3$  ( $6,29 \times 10^{-3}$  M)

Pu-IV (M)	Pu-IV / $\text{HN}_3$	Abs	$\text{HN}_3$ (M)	$E_r$ (%)
—	—	0,400	$6,29 \times 10^{-3}$	—
$3,22 \times 10^{-5}$	$5,0 \times 10^{-3}$	0,401	$6,43 \times 10^{-3}$	2,2
$8,07 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-2}$	0,400	$6,42 \times 10^{-3}$	2,1
$2,26 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-2}$	0,402	$6,32 \times 10^{-3}$	0,5
$4,04 \times 10^{-4}$	$6,4 \times 10^{-2}$	0,400	$6,29 \times 10^{-3}$	0,0

Na Tabela 10, tem-se os dados obtidos das determinações de hidrazina durante as campanhas realizadas na Celeste I.

Tabela 10 Controle analítico da hidrazina nas campanhas CELESTE I

Campanha	Controle Analítico							
	Estimado				Obtido			
	Pu-III (mg/L)	U-IV (g/L)	$\text{H}^+$ (M)	$\text{N}_2\text{H}_4$ (M)	Pu-III (mg/L)	U-IV (g/L)	$\text{H}^+$ (M)	$\text{N}_2\text{H}_4$ (M)
I	172,00	5,00	1,00	0,19	171,57	4,92	1,02	0,18
II	172,00	5,00	1,00	0,19	170,89	4,96	1,01	0,19
III	172,00	5,00	1,00	0,19	171,59	4,98	0,98	0,18

Pelos dados obtidos, concluiu-se que o método proposto é eficiente para determinação espectrofotométrica de hidrazina no controle do processo. O ácido hidrazóico, como é um produto intermediário de reação não se formou em quantidade suficiente a ponto de ser detectado durante as campanhas realizadas na Celeste I.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SCHULZ, W.W. et alii. Science and Technology of Tributyl Phosphate 3,2-54 (1990)
- [2] PENNEMAN, R.A.; Audrieth, L.F. Quantitative Determination of Hydrazine, *Anal.Chem.* 20, 1058-61, 1948.
- [3] BRAY, W.C.; CUY, E.J. The Oxidation of Hydrazine. I. The Volumetric Analysis of Hydrazine by the Iodic Acid, Iodine, Bromine, and Hypochlorous Acid Methods. *J. Am. Chem. Soc.*, 46: 858-875, 1924.
- [4] KOLTHOFF, I.M. The Volumetric Analysis of Hydrazine by the Iodine, Bromate, Iodate and Permanganate Methods *J. Am. Chem. Soc.*, 46: 2009-2016, 1924.
- [5] GILBERT, E.C. The Eletrometric Titration of Hydrazine and its Salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 46: 2648-2655, 1924.
- [6] WATT, G.W.; CHRISP, J.D. A Spectrophotometric Method for the Determination of Hydrazine. *Anal.Chem.*, 24: 2006-008, 1952.
- [7] KNITTEL, G.; ERTEL, D. Verbesserte Methode zur Photometrischen Bestimmung von Hydrazin in Purex-Prozesslösungen. *KFK 19/77*, 1-10, 1977.
- [8] ERTEL, D. et alii. Determination of Hydrazoic Acid in Purex Type Solutions *International Conference on Nuclear and Radiochemistry*, Lindau, FRG, October 8-12, 1984.
- [9] DUKES, E.K., WALLACE, R.M. Determination of Hydrazoic Acid and Ferric Ion by Spectrophotometric Measurement of the Ferric Azide Complex. *Anal.Chem.*, 33: 242-244, 1961.
- [10] WALLACE, R.M.; DUKES, K. A Spectrophotometric Study of the Reaction Between Ferric Ion and Hydrazoic Acid. *J. Am Chem Soc.*, 65: 2094-2097, 1961.
- [11] DUKES, E.K. Seletive Determination of Ferrous Ion, Sulfamate Ion, and Hydrazine *Anal.Chem.*, 34: 1304-1305, 1962.
- [12] ARAÚJO, B.F. et alii. Estudo da Redução Eletrolítica do U-VI a U-IV em sistema nitrato *IPEN-Pub.* 24: 1991.

#### ABSTRACT

Spectrophotometric methods for hydrazine determination and its decomposition product,  $\text{HN}_3$ , to be used in the process control of Celeste I (IPEN-CNEN/SP) facility are described. The p-dimethylaminobenzaldehyde is used as chromogenic reagent to hydrazine determination and the hydrazoic acid is analysed based on Iron III- azide formation. The sensitivity of the methods are  $10^{-6}$  and  $10^{-3}$  M for the hydrazine and hydrazoic acid, respectively.