

## 2

### Revisão bibliográfica

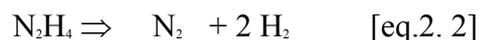
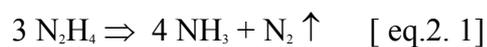
#### 2.1

##### Emprego da hidrazina em centrais elétricas

A grande vantagem da hidrazina como inibidor de oxigênio, em confronto com outros inibidores, consiste na sua capacidade de por um lado, agir como inibidor alcalino e por outro como agente redutor, neutralizando o oxigênio dissolvido na água rapidamente, esta reação com o oxigênio inicia-se já à temperatura ambiente e torna-se mais rápida com o aumento da temperatura. Além disso, o emprego da hidrazina, em confronto com a dosagem de outros inibidores, tais como, cromato, nitrito ou borato, tem a vantagem de não produzir resíduos sólidos, e não aumentar o teor de sais na água. Como produto da reação da hidrazina com o oxigênio obtêm-se nitrogênio, hidrogênio e em certa extensão, amônia. Por causa do seu amplo espectro de efeitos, a hidrazina também é empregada no setor das centrais elétricas térmicas. Usa-se preferencialmente a solução aquosa, oferecida comercialmente, de 15 % (15 % de peso de  $N_2H_4$  puro ou 23,4 % de peso de  $N_2H_4.H_2O$ ) que antes da sua dosagem, poderá ser diluída se necessário (Hepp 1984).

Importante para sua utilização no circuito secundário de sistemas de reatores nucleares a água pressurizada é a ação inibidora alcalina da hidrazina, isto é, a sua decomposição térmica em nitrogênio e amônia.

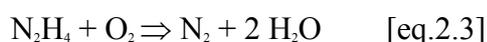
A temperaturas acima de 170 °C, a hidrazina decompõem-se de acordo com as seguintes equações : (Bohnsack,1972) e (Svoboda, 1979)



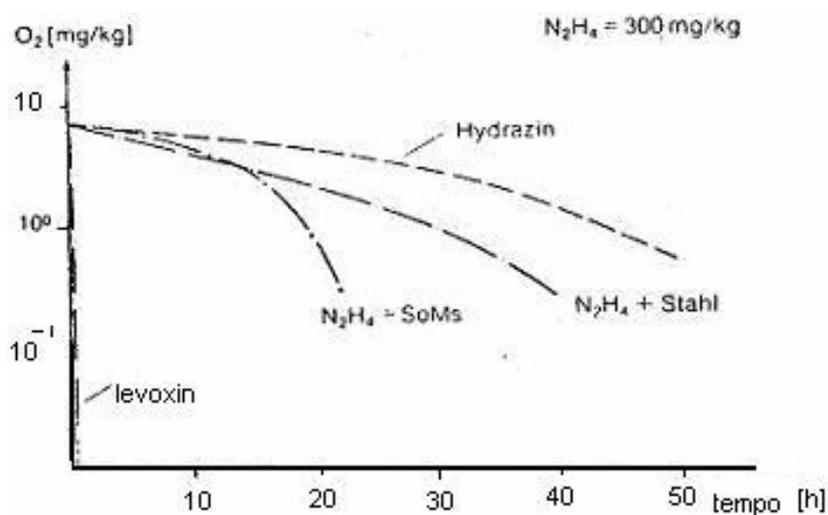
Em decorrência de sua decomposição obtêm-se, na dosagem de hidrazina, sempre uma alcalinização mista de hidrazina e amônia que basta para elevar o pH do efluente para mais de 8,0, a fim de se reduzir a corrosão superficial e de erosão no circuito água-vapor. Deste modo pode-se ajustar uma concentração necessária

de amônia de cerca de 10 mg/L pela dosagem de hidrazina, conforme demonstra a experiência operacional na Central Nuclear Grafenrheinfeld onde se mantém uma dosagem contínua de hidrazina com cerca de 0,1 mg/L no circuito, para um teor desejado de amônia perto de 10 mg/L (Heitmann, 1984).

Nos circuitos fechados de refrigeração, para a conservação úmida (sistema parado com água), principalmente naqueles pontos do sistemas, que pela conservação a seco dificilmente é alcançada, são necessárias concentrações mais altas de hidrazina para a remoção do oxigênio:



Na figura 2 abaixo, mostra-se a remoção de oxigênio ou respectivamente a decomposição da hidrazina em função disso. Os ensaios foram executados a uma concentração inicial de hidrazina de cerca de 300 mg/L. A aceleração da reação pode ser vista pelo trajeto das curvas, com catalisador, metais existentes no circuito e com hidrazina ativada em comparação do uso da hidrazina pura (Heitmann, 1984).

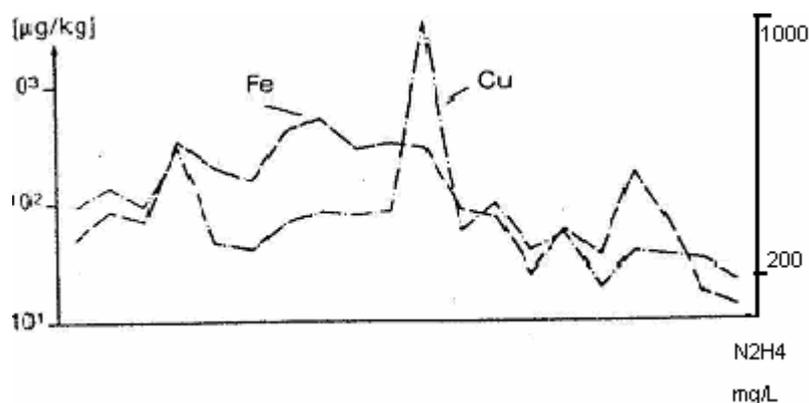


**Figura 2 - Decomposição de hidrazina com oxigênio**

Querendo-se que a hidrazina aja como inibidor anódico, será necessário estar presente, quantitativamente, valores entre 15 e 600 mg/L de hidrazina para que a reação eletrodica que conduz à corrosão seja freada, estes valores são encontrados na literatura (Heitmann, 1984).

A inibição da corrosão durante paradas (manutenção) de sistemas ferríticos ventilados (em presença de ar) mediante adição de hidrazina de 400 a 600 mg/L só é possível durante prazos de até 10 dias no máximo, porque depois disso, os aços carbono sofrem corrosão pela forte absorção de CO<sub>2</sub> do ar. Os sistemas ferríticos não ventilados por sua vez, podem ser inibidos muito bem com hidrazina. A concentração mínima para inibir a corrosão, situa-se entre 100 a 150mg/L, isto é, um sistema ferrítico não ventilado com 200 mg/L de hidrazina, pode ser considerado como sendo a prova de corrosão. Corrosões de contato em circuitos de refrigeração intermediária entre aço-carbono e austenita ou ligas de metais não-ferrosos não ocorrem em sistemas não-ventilados inibidos com hidrazina. A hidrazina não pode evitar a corrosão de ataque do amoníaco em cobre e suas ligas, por isso, não é lícito, de modo algum, alcalinizar sistemas que contenham materiais à base de cobre. Os íons cobre influenciam o efeito inibidor da hidrazina de forma fortemente negativa, além de CO<sub>2</sub> que forma com a hidrazina ácido carbono hidrazínico, fortemente agressivo, íons de cobre e também os íons de cloreto prejudicam sensivelmente a eficácia inibidora da hidrazina. As suas concentrações deveriam ser mantidas por isso abaixo de 0,1 mg/L.

O condicionamento dos circuitos de refrigeração com hidrazina, descrito mais extensamente neste capítulo, destina-se a ressaltar não só a importância deste método mas, dar simultaneamente, indicações para o emprego prático. As concentrações indicadas deveriam ser acatadas a fim de que, por exemplo, as reservas de hidrazina bastem no caso de entradas maciças de oxigênio nos circuitos de água. Na figura 3 mostra-se a demanda de hidrazina para manter a concentração desejada de cerca de 300 mg/L para o circuito de refrigeração de componentes nucleares na Central Nuclear Würgassen durante um período mais longo, bem como, com base nos valores de concentração de cobre e de ferro medidos com a influência de uma presença maior de oxigênio (Heitmann, 1984).



**Figura 3 - Emprego da hidrazina em um circuito de refrigeração (Von H. Hepp, 1984).**

A experiência operacional na central elétrica teve por resultado que os sistemas individuais são condicionados com concentrações variadas de hidrazina. A adição de hidrazina, conforme está sendo realizada, por exemplo na Central Nuclear Grohnde, é reproduzida na relação da tabela 1. (Von H. Hepp, 1984)

**Tabela 1 - Concentrações de hidrazina em diversos sistemas de usina nuclear**

Sistemas	Concentração de Hidrazina mg/L
Sistema de refrigeração intermediária	300---400
Sistema de água gelada	300---400
Circuito água-vapor PWR	<5
Sistema de calefação	5---10
Águas regeneradas do sistema de água das purgas dos geradores de vapor	50
Águas regeneradas do sistema de água condensada	<5
Conservação à úmido	400

São importantes, além da indicação da concentração, também dados acerca do volume de água a fim de que seja possível um tratamento específico das águas servidas antes da sua descarga para o sistema de retorno ao meio ambiente.

## **2.2**

### **Toxicidade**

#### **2.2.1**

##### **Informações gerais**

A hidrazina é um líquido incolor, volátil, com odor pungente, amoniacal característico.

#### **2.2.2**

##### **Usos**

Produção de derivados da hidrazina, agente redutor, antioxidante, combustível de foguetes, etc. Na indústria do petróleo é usada como anti-oxidante.

#### **2.2.3**

##### **Sinônimos**

Diamina, hidrazina anidra, 1,1 dimetil hidrazina, monometil hidrazina, acetil hidrazina, fenil hidrazina.

#### **2.2.4**

##### **Grau de Insalubridade (NR 15)**

Máximo.

#### **2.2.5**

##### **Grau de risco à saúde (API)**

Não estabelecido.

#### **2.2.6.**

##### **Classificação de carcinogenicidade ocupacional (ACGIH / 95-96)**

Carcinogênico para animais.

## 2.2.7

### Limites de tolerância

LT-MP ou TLV-TWA (ACGIH / 95-96) = 0,01 ppm, 0,013 mg/m<sup>3</sup>

MAC (Rússia) = 0,1 mg/m<sup>3</sup>

LT-NR 15 (Brasil) = 0,08 ppm, 0,08 mg/m<sup>3</sup>

## 2.2.8

### Toxicocinética e toxicodinâmica

#### 2.2.8.1

##### Exposição aguda

A hidrazina é bem absorvida por todas as vias de penetração e devido à sua pressão de vapor elevada, a exposição pela via respiratória é perigosa. Após ser rapidamente absorvida, a hidrazina é lentamente biotransformada e eliminada. Após 24 horas, somente 50% da dose absorvida são excretados.

Os vapores de hidrazina em moderadas e elevadas concentrações são irritantes para os olhos, o nariz e as vias respiratórias, com dano celular e dos tecidos em nível dos pulmões e edema pulmonar.

Além dessas propriedades irritantes, a hidrazina provoca efeitos sistêmicos por qualquer via de absorção, atuando no sistema nervoso central, resultando em tremores, excitabilidade, náuseas, depressão, convulsão, parada respiratória e morte.

Em nível hematológico, surgem anemia hemolítica e metemoglobinemia.

O contato com a pele produz dermatite e queimaduras.

Respingos sobre os olhos causam forte irritação, podendo causar lesão da córnea.

À ingestão, a substância é altamente tóxica, provocando vômitos, distúrbios neurológicos por ação no sistema nervoso central, inconsciência e morte.

### **2.2.8.2**

#### **Exposição crônica**

Em estudos com animais de laboratório foi demonstrado o aparecimento de tumores. A substância é suspeita de potencial cancerígeno para o homem.

Os efeitos sobre o organismo humano na exposição crônica à hidrazina são diversos.

No fígado: a hidrazina é hepatotóxica, produzindo lesão no núcleo e na mitocôndria da célula hepática. Ocorre primariamente degeneração gordurosa, progredindo para necrose.

No coração: primariamente, o músculo cardíaco apresenta infiltração gordurosa.

No sistema hematológico: destruição de hemácias, anemia e hiperplasia da medula óssea.

Nos rins: necrose dos túbulos renais e hemorragia intersticial.

Nos pulmões: bronquite e lesão do tecido pulmonar.

Na pele: dermatite de contato. Devido à hidrazina ser bem absorvida através da pele, a exposição crônica por esta via também leva ao aparecimento de efeitos sistêmicos crônicos.

### **2.2.8.3**

#### **Controle da exposição e prevenção da intoxicação**

Medidas de higiene industrial com o objetivo de diminuir a exposição.

Uso de EPI: roupas impermeáveis, luvas de borracha, proteção facial e óculos ampla visão. Se houver concentrações atmosféricas acima dos limites de tolerância, usar proteção respiratória: máscara e até ar forçado.

## **2.3**

### **Primeiros Socorros**

#### **2.3.1**

##### **Na inalação**

Remover da exposição. Administrar oxigênio e ressuscitação cardiorrespiratória, se necessário. Tratamento de suporte para as complicações e os sintomas.

#### **2.3.2**

##### **Na ingestão**

A indução do vômito estará indicada em ingestão recente e se o paciente não estiver comatoso ou em convulsões. Se não houver êxito, realizar lavagem gástrica usando sonda de grosso calibre. Usar carvão ativado. Há referência do uso de piridoxina na dose de 25 mg/Kg via parenteral para prevenção de coma e convulsões.

#### **2.3.3**

##### **No contato com a pele**

Lavar imediatamente com água corrente em abundância.

#### **2.3.4**

##### **No contato com os olhos**

Lavar com água corrente durante 15 minutos e encaminhar ao oftalmologista.

## 2.4

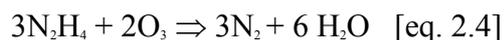
### Decomposição da hidrazina em efluentes

Conforme mostra a relação da tabela 1 página 14, a hidrazina pode estar presente na água a ser tratada em diferentes níveis de concentração. A fim de se acatar o valor limite admissível para descarga das águas servidas aos sistemas de retorno ao meio ambiente, de 1 mg/L segundo a norma 31ª Prescrição Administrativa Geral sobre Águas servidas da Alemanha e CONAMA 20 do Brasil, é necessário uma redução do teor de hidrazina. Para este fim existem vários processos que, essencialmente, se baseiam na capacidade da hidrazina para a decomposição térmica e catalítica ou respectivamente, na sua forte redutibilidade. Inicialmente descreve-se ensaios em escala de laboratório ou piloto que, no entanto, só são viáveis em parte, mais por motivos econômicos do que técnicos, para a decomposição da hidrazina na operação das centrais elétricas. (Einundreißigste, 1983).

#### 2.4.1

##### Decomposição da hidrazina com ozônio

No setor nuclear das Centrais elétricas, águas de serviço chegam por vazamentos a partir dos diversos circuitos operacionais, via poços até o evaporador para beneficiamento. Quando estas águas são vaporizadas, a hidrazina decompõem-se na sua maior parte em amônia e nitrogênio. Enquanto o nitrogênio é aspirado como gás inerte pelo sistema de ar de retorno, a amônia dissolve-se parcialmente e contamina assim o destilado, isso conduz a valores de condutibilidade elétrica mais altas no destilado, cuja purificação por intermédio de um filtro de leito misto para a reutilização no circuito de água vapor seria anti-econômico. Por este motivo já foi decidido iniciar a decomposição da hidrazina para nitrogênio e água, antes do processo de evaporação propriamente dito, com o auxílio de um agente oxidante. Assim experimentou-se na Central Nuclear Philippsburg, após amplos ensaios prévios, diversos oxidantes, usou-se ozônio que reage com hidrazina formando nitrogênio e água:



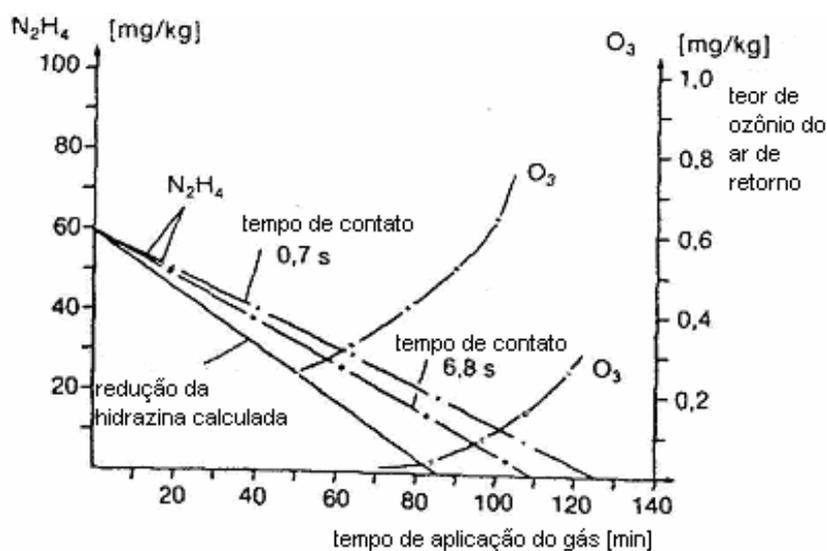
No equipamento de ensaio, que consiste essencialmente do vaso de reação para a água com teor de hidrazina, de um injetor, uma bomba e um gerador de ozônio, a hidrazina, sob as condições determinadas em numerosos ensaios, pode ser decomposta facilmente. Para este fim retira-se do vaso de reação uma quantidade constante de água, que é bombeada várias vezes, através do injetor e conduzida de volta ao vaso de reação. O injetor aspira ar ambiente através do gerador de ozônio e mistura o ar aspirado com teor de ozônio intimamente com a água a ser tratada proveniente do vaso de reação. A reação ocorre dentro da tubulação entre o injetor e o vaso de reação. As fases de ar e de água separam-se novamente no vaso de reação. Em uma variação do arranjo experimental descrito, a separação da mistura de água e ar foi realizada após a passagem pelo trecho de reação, em um vaso de degaseificação especial afim de manter o vaso de reação livre do ar com teor de ozônio.

Vários ensaios demonstraram que se requer, para decompor 1 g de hidrazina, cerca de 1 g de ozônio. A reação decorre bem a valores de pH acima de 8.

Aumentar o trecho de reação, e com isso, o tempo de reação, proporciona uma maior conversão. Na figura 4 página 20, apresenta –se a decomposição em função do tempo de permanência. Com tempo de permanência mais longo, aumenta, de um lado o aproveitamento do ozônio mas, por outro lado, com a concentração decrescente de hidrazina, o ozônio empregado é utilizado cada vez menos, conforme demonstra a determinação do teor de ozônio no ar de retorno.

Mediante um aumento da temperatura para cerca de 50 °C, consegue-se igualmente uma redução do tempo de reação. A reação da hidrazina com o ozônio decorre portanto sem problemas, mesmo a uma temperatura mais elevada, desmentindo-se assim o temor de que o ozônio em água quente possa se decompor mais rapidamente do que reagir com a hidrazina. Outras substâncias componentes da água quase não influenciam a reação, conforme ficou demonstrado em ensaios com adição em poços de lavanderia simuladas. A quantidade de ozônio descarregado é pequena e as quantidades residuais no ar de retorno podem ser destruídas termicamente com facilidade. Os ensaios demonstram ainda que uma

instalação de decomposição de hidrazina, poderia ser controlada por intermédio da medição fotométrica do teor de ozônio no ar de retorno.(H. Hepp, 1984).



**Figura 4 - Decomposição da hidrazina com ozônio (H. Hepp, 1984)**

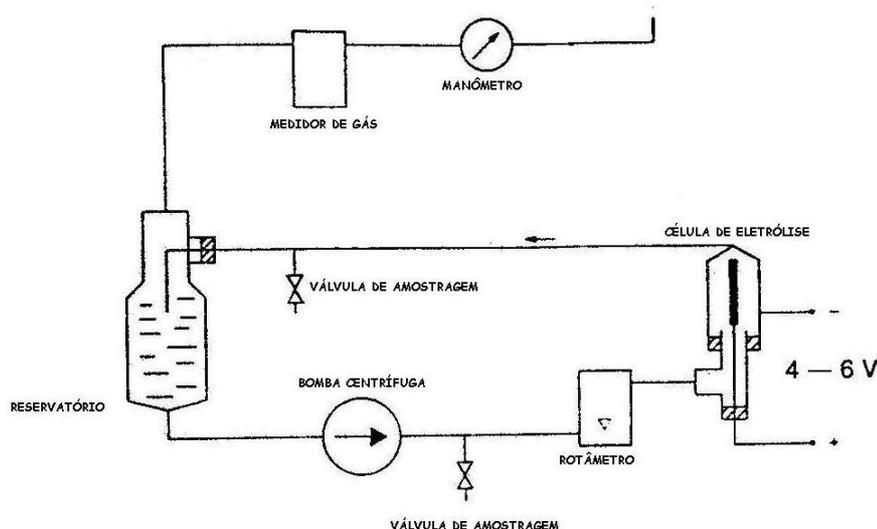
## 2.4.2

### Decomposição das hidrazina com oxigênio (ELETRÓLISE)

Na procura por métodos eficazes para a decomposição da hidrazina nas águas de serviço, com supressão simultânea da formação indesejada de amônia, era óbvia, também a idéia de aproveitar a grande capacidade reativa do oxigênio. O oxigênio nascente que reage com a hidrazina para formar nitrogênio e água, é produzido, conforme se sabe no anodo de uma célula de decomposição de água.

Ensaio sobre a decomposição da hidrazina segundo este método foram realizados igualmente na Central nuclear Philippsburg (Hepp 1984).

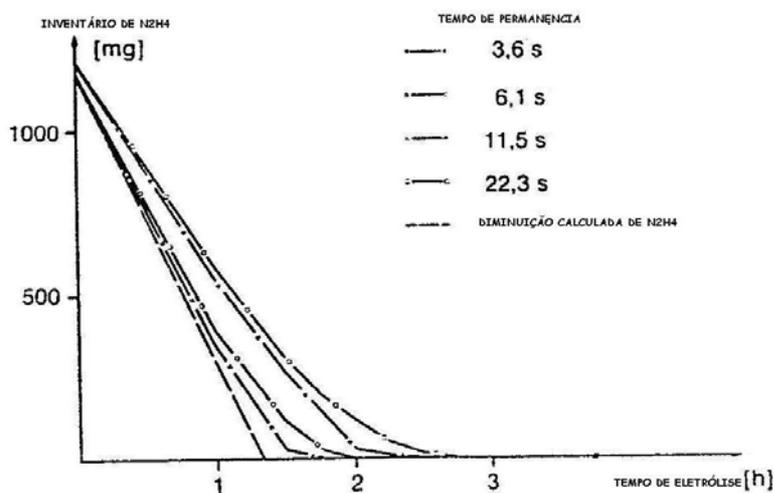
A aparelhagem composta para ensaios na escala de laboratório, Figura 5 página 21, consiste essencialmente da célula eletrolítica, de um reservatório e de uma bomba.



**Figura 5 - Aparelhagem experimental para decomposição da hidrazina com ozônio**

A água com teor de hidrazina é bombeada repetidamente por recirculação através da célula eletrolítica porque a decomposição da hidrazina só pode ser realizada em etapas. A jusante da célula eletrolítica separa-se os gases de reação da água, conduzindo-os para a medição através de um cromatógrafo de gás. A fim de se obter conhecimentos a respeito das condições de processo de decomposição, examinou-se na aparelhagem descrita a dependência da decomposição da hidrazina em função da condutibilidade do eletrólito, da densidade de corrente, do tempo de permanência e da concentração de hidrazina. Como a água pura com teor de hidrazina tem uma condutibilidade elétrica demasiadamente baixa, adiciona-se aos sistemas industriais de decomposição de água contaminada com hidrazina, soda cáustica como eletrólito, pois, caso contrário, uma decomposição cronologicamente justificável, só poderia ser conseguida a tensões muito elevadas. Baixas concentrações de eletrólito exigem portanto uma potência elétrica específica elevada. Para determinar a dependência da decomposição em função da densidade de corrente, fizeram-se medições a diversas densidades de corrente, tendo-se encontrado que, para células eletrolíticas idênticas, a reação decorre mais rapidamente com o aumento da densidade de corrente. Com produto constante entre densidade de corrente e superfície dos eletrodos, a decomposição da hidrazina é aproximadamente constante. Pequenas discrepâncias são explicadas

por diferenças na velocidade de fluxo. A verificação da curva da potência elétrica necessária demonstra que o grau de eficácia melhora com densidade de corrente decrescente. Isso também indica que a formação de gás influencia os processos nos eletrodos. Na comparação entre tempos de permanência Figura 6 abaixo, entra o tamanho das bolhas de gás pois, com tempos de permanência curtos, o gás da eletrólise da célula eletrolítica em forma de micro-bolhas e, com tempo de permanência mais longos são mais eficazes. Para utilizar a energia elétrica otimizada e para conseguir um grau de eficácia elevado, é necessária uma velocidade mínima de fluxo. Igualmente depende a potência elétrica necessária, para a decomposição e fortemente do tempo de permanência.

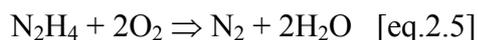


**Figura 6 - Curvas da decomposição da hidrazina em função do tempo de permanência**

O oxigênio nascente encontra, com velocidades de fluxo muito baixas ou respectivamente, com tempos de permanência muito longos na célula eletrolítica, uma quantidade pequena demais de hidrazina como parceiro de reação, recombinando-se para  $O_2$ . Os ensaios de decomposição nos quais se queira determinar a dependência da potência elétrica necessária em função da concentração de hidrazina, indicaram que, com concentração decrescente de hidrazina, o grau de eficácia diminui fortemente. A decomposição, até a faixa de cerca de 40 mg/L de hidrazina, decorre linearmente; abaixo de 40 mg/L de hidrazina a curva é muito mais achatada, como demonstra o gráfico de figura 6. Para verificar a dependência da reação de decomposição da hidrazina em função do pH, foi feito também um ensaio em solução com teor de ácido sulfúrico. Ficou

demonstrado que o ácido sulfúrico poderia ser utilizado ao invés da soda cáustica, talvez, porém, poderiam ocorrer problemas de corrosão a valores de baixo pH.

Em um ensaio adicional pôde-se esclarecer se a decomposição eletrolítica da hidrazina com o oxigênio nascente formado pode ser realizado diretamente. Para isto separam-se na célula eletrolítica, o cátodo e o ânodo por um diafragma. Através do espaço de cátodo e ânodo deixa-se passar a água a ser eletrolisada uniformemente. O oxigênio formado no ânodo reage com a hidrazina sob a forma de nitrogênio e água ou seja, no gás da eletrólise pode ser constatado, no cromatógrafo de gás, um aumento de nitrogênio com diminuição simultânea do oxigênio. As concentrações no espaço do cátodo permanecem quase inalteradas. Assim, a decomposição da hidrazina decorre inequivocamente por intermédio da reação com o oxigênio nascente. Como não se pode constatar amoníaco no gás da eletrólise a reação deverá ocorrer exclusivamente a favor de nitrogênio:



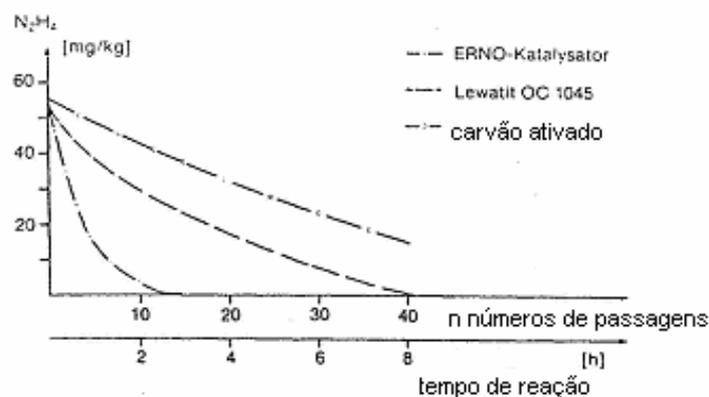
### 2.4.3

#### **Decomposição catalítica da hidrazina**

Em ensaios de laboratório na KWU, examinou-se a decomposição catalítica da hidrazina com um trocador de ânions dotado de paládio (Lewatit OC 1045), com um catalisador de rutênio sobre óxido de alumínio (catalisado e ERNO) e em comparação com o carvão ativado (Merck). A água desmineralizada com adição de hidrazina foi conduzida para este fim através de um leito de catalisador relativamente pequeno. A fim de se encontrar as condições ótimas de ensaio e testar a capacidade de ação dos vários catalisadores, variou-se a concentração da hidrazina (20 – 400 mg/L) e a velocidade de passagem do fluxo (5 – 100 m/h). Amostras foram tiradas do líquido na entrada e na saída dos filtros catalisadores, determinando-se a hidrazina, valor de pH e condutividade elétrica, no líquido de saída também amoníaco com desenvolvimento visível de gás de hidrogênio. Para obter uma grandeza de comparação, determinou-se o comprimento de meia-vida (igual ao trecho de catalisador necessário para decompor a hidrazina para a metade da sua concentração de entrada). Para o

catalisador de paládio foi constatado que, com baixa concentração (cerca de 20 mg/L) e baixa velocidade de passagem ( $V=5$  m/h), a decomposição percentual da hidrazina é máxima. O comprimento de meia vida sobe proporcionalmente com a concentração e a velocidade da passagem. Com concentrações mais altas (cerca de 400 mg/L), a velocidade de passagem não mais influencia o comprimento de meia vida. Amoníaco (cerca de 0,85 mg/l) só se forma com concentrações elevadas de hidrazina. No caso do catalisador ERNO constataram-se as taxas de decomposição mais altas (cerca de 96%) na faixa de concentração em torno de 100 a 400 mg/L de hidrazina e uma velocidade de passagem de 5m/h. Com velocidade de passagem crescente aumentou também o comprimento de meia-vida. Em comparação com o catalisador de paládio, estes comprimentos de meia-vida eram mais favoráveis. Ao contrário deste formou-se também, a baixas concentrações de hidrazina, amoníaco como produto de reação. Além disso formou-se hidrogênio em quantidades de até 4 % de volume, com concentrações de hidrazina em torno de 400 mg/L. Para a verificação de decomposição da hidrazina, usou-se, com os três catalisadores, respectivamente 60 mg/L de hidrazina, com os seguintes resultados:

- Catalisador ERNO: após 15 passagens ou respectivamente 3 horas de tempo de reação, obteve-se uma decomposição da hidrazina para até  $<1$  mg/kg.
- Catalisador de paládio: após 40 passagens ou respectivamente 8 horas de tempo de reação, obteve-se uma decomposição de hidrazina para até  $<1$  mg/kg.
- No caso do carvão ativado, permanecem após 40 passagens ou respectivamente, 8 horas de tempo de reação ainda cerca de 20 mg/kg de hidrazina.



**Figura 7 - Decomposição da hidrazina com diversos catalisadores**

São interessantes ainda as variações do valor de pH que, no caso do catalisador de paládio, é abaixado de 8,3 para 7,1 e, no caso do carvão ativado de 8,3 para 7,9, mas que aumenta com o catalisador ERNO de 8,4 para 8,6.

#### 2.4.4

#### Decomposição da hidrazina com hipoclorito de sódio

A hidrazina reage com o hipoclorito de sódio (solução de água sanitária ou Labarraque), segundo a equação simplificada:



Como a decomposição da hidrazina com hipoclorito de sódio prossegue muito rapidamente, utiliza-se esta possibilidade de eliminação de hidrazina em águas de serviço, com sucesso em várias centrais nucleares. Assim conseguiu-se por exemplo na central Nuclear de Granfenheifeld, tratar todas águas servidas com teor de hidrazina obtidas fora do setor nuclear por este método, até abaixo do limite estipulado pela legislação, 1 mg/L de hidrazina. O tratamento foi realizado em um poço do sistema de tratamento da água de complementação da torre de refrigeração. De lá, as águas servidas foram descarregadas para o sistema de retorno da água do rio (H.Hepp 1984).

Em outros locais foram realizados ensaios com a finalidade de elaborar um método processual vantajoso. Ensaio preliminares demonstraram a necessidade de acidificar com ácido sulfúrico se o hipoclorito de sódio deve ser adicionada controladamente através do potencial de redox. Após a oxidação da hidrazina ocorre espontaneamente um salto de potencial, com isso, adição do hipoclorito de sódio pode ser realizada exatamente, sem sobre dosagem. Na faixa alcalina, isso não seria possível porque não ocorre nenhum salto de potencial. As águas servidas ácidas são neutralizadas com soda cáustica antes de retornarem aos mananciais. Antes disso, no entanto, será necessário conduzi-las através de um filtro de carvão ativado a fim de reduzir o teor de cloro residual, presente após oxidação, ainda em uma concentração de cerca de 1mg/L, para abaixo dos valores admissíveis de 0,3 mg/L. As águas servidas deveriam satisfazer, após o tratamento, os seguintes

requisitos: Valor do pH 5 a 9, [hidrazina] < 1 mg/L, [cloro residual] < 0,3 mg/L. Na pratica bastará adicionar novamente uma pequena quantidade de hidrazina para controlar a reação de modo a se manter a concentração limite estipulada pela legislação da águas potáveis para cloro livre de 0,3 mg/L.

#### 2.4.5

##### **Decomposição da hidrazina com ar catalisada com hidroquinona**

Na central nuclear Stade, tratam-se soluções de conservação com teores de hidrazina entre 200 e 300 mg/L, com sucesso, mediante insuflação de ar e adição de hidroquinona. O tratamento das soluções de conservação provenientes do setor convencional foi realizado no poço de neutralização do sistema de tratamento das águas radioativas com teor de hidrazina, nos tanques de descarga do sistema de tratamento para águas servidas radioativas. Em ambos os casos, a água com teor de hidrazina foi recirculada com uma bomba, insuflando-se ar comprimido na tubulação de recirculação. Uns 60 m<sup>3</sup> de água contendo entre 200 e 300 mg/L de hidrazina, tiveram que ser primeiro alcalinizadas com soda cáustica, para levar a um pH > 10,5 na solução. Foram adicionados 200 g de hidroquinona em solução aquosa, dosando-se a seguir, com base em medições horárias de pH, hidrazina, soda cáustica para compensar a influência do ácido carbônico, bem como, hidroquinona em porções de 100 a 200 g. Ao todo teve que ser utilizado, geralmente, 1 g de hidroquinona para 20 a 40 g de hidrazina, no máximo 1 g de hidroquinona para 10 g de hidrazina. A decomposição da hidrazina pode ser acelerada mediante adição de 1 a 2 g de óxido cuproso finamente moído, por m<sup>3</sup> de água, durante a primeira adição de hidroquinona. O tempo de recirculação até se alcançar uma concentração de hidrazina de < 5 mg/L era de 6 a 8 horas. Como abaixo de 20 mg/L de hidrazina, a reação só prossegue lentamente, trabalhou-se após a redução do teor de hidrazina até esta faixa de concentração, também com adição de solução de hipoclorito de sódio e destruição do cloro residual com peróxido de hidrogênio. Antes da descarga para o rio, era necessário abaixar o pH para níveis permitidos, ou seja de 5 a 9.

Uma retrospectiva dos processos de decomposição de hidrazina descritos neste trabalho, mostra que na maioria, não passou dos ensaios de laboratórios.

Existem várias razões para isso, exigências especiais para materiais, custos elevados de instrumentação e controle, necessidade de investimentos elevados, exigências dos órgãos ambientais e segurança ocupacional, que não admite uso de algumas substâncias em centrais elétricas.

#### **2.4.6**

#### **Decomposição da hidrazina com instalação móvel de trocador de íons**

O processo testado pela Bayer AG em escala de laboratório para decompor a hidrazina com auxílio de peróxido de hidrogênio, por intermédio de um catalisador de paládio, fixado sobre material de troca iônica, foi implementado inicialmente na Central Nuclear Grohnde em escala industrial. Por causa da restrição para descargas de águas com teor de hidrazina, de acordo com a 31ª Prescrição Administrativa Geral sobre os requisitos mínimos para descarga de águas de serviço em águas de superfície, foi desenvolvido em colaboração com a Bayer AG, Leverkusen e a empresa Lösch filter GmbH, Kempenich, uma instalação de filtração móvel, para o tratamento intensivo da água com teor de hidrazina, proveniente dos circuitos de refrigeração, instalação esta que foi utilizada durante a fase de comissionamento da Central nuclear de Grohnde. A instalação consiste de um tanque de aço inoxidável para o trocador de íons, com diâmetro de 600 mm e uma altura do manto cilíndrico de 1500 mm. Pertencem ainda à instalação, uma bomba centrífuga em posição horizontal, com capacidade de 8 m<sup>3</sup>/h, altura de descarga de 2,8 bar, potência do motor de 2,2 KW, um filtro fino com um diâmetro de 267 mm, para velas de filtro, uma bomba dosadora para peróxido de hidrogênio, com uma capacidade de 20 L/h, um dispositivo automático de sangria inoxidável de ar e uma caixa de controle para a montagem de todos os elementos de acionamento. O tanque de filtro está cheio de cerca de 200 L de Lewatit Oc 1045, um trocador de ânions fortemente básico, em forma de gel, dotado de paládio. No filtro mecânico fino foram colocadas, inicialmente, velas de filtro descartáveis com uma largura de poros de 10 µm ou respectivamente, de 30 µm, para a proteção do trocador de íons que, entretanto, tiveram que ser trocados frequentemente. Por este motivo, as velas de filtro foram

substituídas após algum tempo por um são de filtro retrolavável, com uma largura de poros de 100  $\mu\text{m}$ . A instalação de filtração móvel, tanto pode ser ligada em poços existentes, quanto conectada diretamente aos sistemas a serem esvaziados. A água servida ou de refrigeração com teor de hidrazina, é aspirada pela bomba, conduzida através do filtro mecânico fino e a seguir, passada de cima para baixo pelo trocador de ânions, dotado de paládio. Simultaneamente dosa-se em razão super estequiométrica, uma solução de 30 % de peróxido de hidrogênio  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Neste processo provaram ser práticos usar valores de  $\text{pH} > 9$  Para decomposição de hidrazina. Na superfície do catalisador forma-se oxigênio reativo que acelera a reação de decomposição.

#### 2.4.7

#### Decomposição da hidrazina com peróxido de hidrogênio

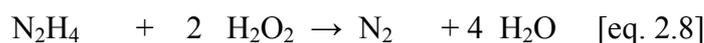
A maioria das propriedades e usos, do peróxido de hidrogênio, baseiam-se em sua ligação covalente, oxigênio-oxigênio. O peróxido é um oxidante não contaminante, que em decomposição forma água e oxigênio.

Segundo Galbacs , a decomposição do peróxido de hidrogênio em função do pH, ocorre mais rapidamente em meio alcalino, alcançando uma taxa máxima de decomposição no intervalo de 11-12 horas tendo o cobre como catalizador (Galbacs1983).

Segundo Salek, em meio alcalino o peróxido de hidrogênio ioniza gerando íons peridroxila através da reação : ( Salek 1982).



A reação com hidrazina com peróxido de hidrogênio desenvolve-se segundo a equação:



Estequiometricamente, para a destruição de 32 g de hidrazina, são necessários 68 g de peróxido de hidrogênio. Como esta reação só prossegue

lentamente, acelera-se a mesma mediante a dição de catalisadores ou aumento da temperatura, até cerca de 100 °C.

A Bayer AG, realizou ensaios em escala de laboratório, figura 8, acelerando a reação com o auxílio de Lewatit OC 1045, uma resina trocadora de ânions dotada de paládio, a oxidação foi muito lenta da hidrazina por peróxido de hidrogênio. Com este método conseguiu-se alcançar vazões de filtração elevadas, que parecem ter rendido bons resultados em escalas mais amplas.

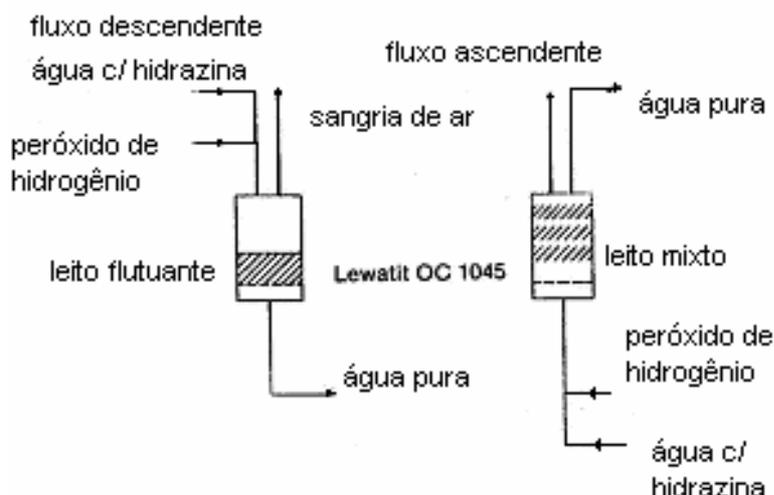
Na oxidação da hidrazina com peróxido de hidrogênio, forma-se, além de água, nitrogênio que escapa em forma de bolhas de gás. Por isso é mais vantajoso, no caso de concentrações mais altas de hidrazina, conduzir a água com teor de hidrazina e o peróxido de hidrogênio de baixo para cima, ao invés do contrário, através do filtro, porque as bolhas de gás em ascensão são levadas para fora junto com o fluxo de líquido. Durante a execução dos ensaios, ficou demonstrado que a reação decorre da melhor maneira com um excesso de 5 a 10 % de peróxido de hidrogênio, relativo à quantidade estequiométrica necessária. É necessário adicionar soda cáustica a fim de se manter o líquido de saída com um pH de pelo menos 10 a 10,5.

Obtiveram-se com o processo, concentrações residuais de hidrazina de 0,2 a 0,5 mg/kg, independentemente de se ter 150 ou 300 mg/L de hidrazina no líquido de entrada. O peróxido de hidrogênio em excesso é decomposto no contato, em água e oxigênio. A decomposição da hidrazina com peróxido de hidrogênio a temperaturas mais elevadas é praticada nas Centrais Nucleares com sucesso há bastante tempo. As águas servidas com teor de hidrazina, acumuladas no sistema de tratamento, são evaporadas após a adição das quantidades estequiométricas de peróxido de hidrogênio. A hidrazina se decompõem quase completamente em nitrogênio e água. Desta maneira trataram-se, por exemplo na Central Nuclear de Granfenheinfeld, no decorrer de um ano de operação, inclusive a revisão, águas com teor de hidrazina de cerca de 195 kg/g em peso. Este método, porém, não deveria ser empregado para todas águas com teor de hidrazina, porque, por exemplo, aquelas regeneradas pelo sistema de desmineralização das purgas dos geradores de vapor, renderiam, na decomposição da hidrazina, por evaporação. Aqui pode ocorrer facilmente uma mistura e contaminação com misturas com outras águas, provenientes do setor nuclear,

quantidades excessivas de produtos radioativos. Para este caso oferece-se a decomposição químico-catalítica da hidrazina, que já foi testada em laboratório e em escala industrial.

Como catalisadores apropriados comprovaram-se os, sulfato de cobre e permanganato de potássio. Devido á toxicidade dos íons de cobre, limitou-se, por este motivo o emprego do sulfato de cobre aos ensaios de laboratório. Em contraste com isso, é possível a utilização de permanganato de potássio em concentrações baixas. Assim determinou-se em ensaios de laboratório, por exemplo, na Central Nuclear Grohnde, que, para a decomposição do teor de hidrazina de cerca de 300 mg/L, são necessários um excesso de cerca de 20 % de peróxido de hidrogênio, sobre a quantidade estequiométrica. Com uma adição de catalisador de 3 mg/L de permanganato de potássio, a reação desenvolveu-se preferencialmente em meio alcalino. Dentro de cerca de 90 minutos, conseguiu-se reduzir o teor de hidrazina de 300 mg/L para cerca de 0,3 mg/L. A decomposição da hidrazina, acelerada cataliticamente com permanganato de potássio, já foi executada também em escala industrial. Na Central Nuclear de Grafenrheinfeld, durante a fase de comissionamento, foi decomposta hidrazina com peróxido de hidrogênio e adição de 1,5 mg/L de permanganato de potássio, em um tanque de controle do sistema de tratamento de águas servidas.

Na Central Nuclear de Angra, ensaios de laboratório, foram executados com catalisador de sulfato de cobre, com limitação da quantidade de sulfato de cobre adicionada, pelo órgãos ambientais, que limita o cobre em 1 g por m<sup>3</sup> de água. Os ensaios tiveram êxito, quando adicionado o catalisador. Sem o catalisador os ensaios com teor de hidrazina com cerca de 10 e 100 mg/L, levaram até 16 horas sem sucesso da redução do teor de hidrazina. Com adição de sulfato de cobre como catalisador, a reação é quase instantânea. Em diversos ensaios feitos no campo, foram utilizados diversas quantidades de sulfato de cobre, em relação ao volume tratado, por exemplo, para um tanque aberto de 100 m<sup>3</sup>, pode-se no máximo adicionar 100g, de sulfato de cobre como catalisador, os testes foram feitos até um nível de 0,2 g/m<sup>3</sup>, e os resultados , foram satisfatórios em níveis de catalisador acima de 0,6 mg/kg, em tempos de reação menores que 2 horas.



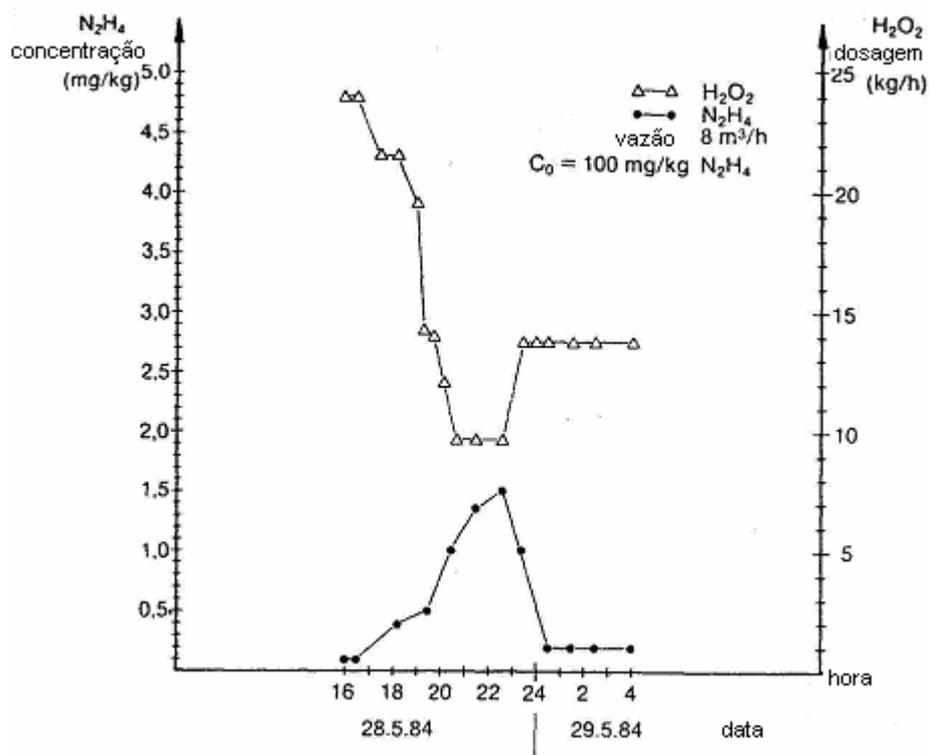
**Figura 8 - Aparelho dotado de catalisadores para decomposição da hidrazina com peróxido de hidrogênio.**

#### 2.4.8

#### **Redução do teor de hidrazina na água do circuito de refrigeração intermediária convencional com peróxido de hidrogênio**

Após o comissionamento do circuito de refrigeração intermediária convencional na Central Nuclear Grohnde, tornaram-se necessários, por motivos de montagem, alguns esvaziamentos parciais, bem como, diversas purgas a fim de melhorar a qualidade da água. Nestes casos utilizou-se, a instalação móvel de decomposição de hidrazina, várias vezes com sucesso.

Dois ensaios representativos são explicados neste trabalho, detalhadamente, na figura 11. Com vazão de 4 a 8 m<sup>3</sup>/h de água, dosaram-se em média 10 a 12 L/h de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A pressão a montante do filtro fino, era de 0,6 a 0,8 bar e subiu ao longo de uma duração de ensaio de cerca de 10 horas, para 1,6 a 1,8 bar. Neste ponto tornou-se necessário trocar as velas de filtro. De 60 a 80 m<sup>3</sup> de água foram bombeados através da instalação. A jusante do filtro de trocador de íons, mediu-se durante todo tempo do ensaio uma concentração de hidrazina de 0,2 a 2,0 mg/kg. Com isso ficou demonstrado que se pode, com a instalação de filtração móvel, abaixar o teor de hidrazina, de 300 mg/kg, para menos de 5 mg/kg de hidrazina. Um aspecto negativo foi a troca freqüente dos cartuchos de filtro descartáveis. Nos ensaios subsequentes, usou-se um filtro retrolavável.



**Figura 9 - Decomposição de hidrazinano circuito de refrigeração intermediária convencional ensaio 1**

## 2.5

### Conclusões sobre os processos reportados

Os diversos processos reportados neste trabalho, são de grande valia para se avaliar as diversas formas para se decompor a hidrazina, porém o mais importante para a indústria é poder otimizar de forma econômica o tratamento dos efluentes, enquadrando-os na legislação vigente. Usando destes atributos primários pôde-se avaliar cada processo.

A decomposição da hidrazina com ozônio, é um processo eficaz, mas que consome grande quantidade de energia na geração de ozônio, o que onera o custo do processo.

A decomposição de hidrazina com oxigênio gerado eletroliticamente é um processo eficaz, onde os parâmetros de densidade de corrente, condutibilidade do eletrólito, tempo de permanência dos reagentes em contato e a concentração de hidrazina puderam ser comparados, gerando dados valiosos para otimização do

processo, porém, necessita de equipamentos externos e energia elétrica para produção de oxigênio, onerando o custo do processo.

A decomposição da hidrazina com oxigênio fornecido por insuflação de ar, só funciona com auxílio de catalisadores, este processo se mostrou relativamente lento, e não pode ser comprovada em sua eficácia com efluentes com concentrações inferiores a 15 mg/L de hidrazina.

A decomposição da hidrazina com ar atmosférico catalisada com hidroquinona, foi praticada sob condições especiais, com águas radioativas, o que não fornece subsídios para tratamentos em efluentes convencionais, devido às ações catalíticas ou outras ações desconhecidas, que podem ter as substâncias radioativas dissolvidas nos efluentes.

A decomposição catalítica da hidrazina foi estudada com o uso de diversos catalisadores disponíveis em centrais elétricas em comparação com o carvão ativado, onde este se mostrou menos eficaz. Este processo é oneroso em equipamentos e catalisadores e requer altos tempos de reação.

A decomposição da hidrazina com hipoclorito de sódio é um processo eficiente, e de baixo custo de reagentes, porém requer retrabalho com relação ao cloro residual e ao pH, em relação ao enquadramento do efluente antes de retornar ao meio ambiente. Pois o cloro residual é um agente formador de cloraminas, onde sabe-se que a cloramina é bastante tóxica aos ambientes aquáticos.

A decomposição da hidrazina com peróxido de hidrogênio, mostra-se dentre todos os processos abordados neste trabalho, como sendo um dos mais conveniente em termos de simplicidade operacional, eficiência, rapidez e custos. A eficácia do processo também abrange naturalmente o enquadramento do pH do efluente de retorno ao meio ambiente durante a própria reação, pois a reação redox abaixa o pH do efluente que se inicia em valores de pH maior que 9,5 fora da legislação que limita o pH para retorno ao meio ambiente entre 5 e 9. No final da reação todas as experiências executadas obtiveram valores próximos de 7. O catalisador pode se tornar um problema se mal administrado, pois a legislação também limita os valores de íons metálicos dissolvidos nos efluentes de retorno ao meio ambiente, para o íon cobre, o mais usado nas experiências, a legislação prevê valores menores que 1 mg/L.

## 2.6

### Aspectos cinéticos da reação entre peróxido de hidrogênio e hidrazina catalisada com cobre em soluções aquosas

Recentes trabalhos foram publicados, no sentido de postular o mais provável mecanismo de reação do catalisador de cobre na reação redox entre o peróxido de hidrogênio e a hidrazina. A reação é marcada por um período de indução, o qual varia inversamente com a concentração do catalisador, mas essencialmente, independe das concentrações de hidrazina e de peróxido de hidrogênio. Alguns investigadores estudaram a oxidação da hidrazina com peróxido de hidrogênio. A reação com catalisador de Cu (aq), foi proposta e defendida por Wellman Cr em 1976, e confirmada por Lim e Zhong em 1989, para obedecer a aparentemente simples lei de reação, após um período de indução de acordo com a seguinte equação:

$$d[N_2H_4]/dt = -k[Cu]_T [H_2O_2] \quad [eq.2.9]$$

para  $t > t_e$  onde  $t_e$  é o tempo de indução. O mecanismo da reação permanece um enigma até agora, pois não tem sido reportada na reação o envolvimento de radicais livres intermediários, por outro lado uma interação de ordem cinética que é mais caracterizada por uma reação de não radicais. Nos relatos de Wellman (Wellman, 1976), ele menciona a provável aparição do intermediário de Diimida ( $N_2H_2$ ) e complexos de cobre hidrazinados, onde cuidadosamente não considera sobre radical ou não radical natural da reação.

Como a reação é marcada com evolução do nitrogênio, o perfil de nitrogênio, peróxido e a taxa são descritos respectivamente pela equação:

$$N N_2 / V = \frac{1}{2} ( [H_2O_2]_0 - [H_2O_2] ) = [H_2O_2]_0 / 2 [ 1 - ( b + 1 / b + \varepsilon^{t/\tau_e} )^c ] \quad [eq.2.10]$$

$$1/V dN N_2/dt = k_e [Cu]_T [H_2O_2] \varepsilon^{t/\tau_e} / b + \varepsilon^{t/\tau_e} \quad [eq.2.11]$$

$$\tau_e = m / [Cu]_T \quad [eq. 2.12]$$

onde  $b$ ,  $c$ ,  $k_e$  e  $m$  são parâmetros empíricos à 25 °C, vários investigadores estudaram profundamente a oxidação da hidrazina por peróxido de hidrogênio, a

reação com catalisador de cobre metálica foi proposta e defendida por Wellman Cr em 1976, e confirmada por Yaping Zhong em 1989.

Um não radical, mecanismo de dois elétrons, foi proposto por Erlenmeyer, (Erlenmeyer, 1969), em conexão com o estudo da reação de decomposição de peróxido de hidrogênio na presença de uma limitada quantidade de hidrazina, a lei padrão a qual foi reportada difere da equação proposta por Wellman, pois Erlenmeyer, usou uma combinação de 2,2 bipyridil e uma baixa concentração de hidrazina ( $< 10^{-2}$  M), caminhar a reação a uma concentração de cobre ( $> 10^{-4}$  M). Eq. (2) Erlenmeyer (Erlenmeyer, 1969),

$$d [H_2O_2]/dt = -k [Cu]_T [H_2O_2][N_2H_4] \quad [eq.2.13]$$

a reação do peróxido inclui a contribuição da hidrazina e da reação da formação de oxigênio por sua decomposição.

O mecanismo não radical dá uma expressão de taxa teórica no aparente encontro com a equação [2.12], mas, em fato ela é fundamentalmente falha, porque agora tem-se definitivas evidências de radical livre intermediário. Entretanto tem sido uma forte suposição, baseada em grande parte sobre a formação do cátion de hidrazina (Higginson, 1957).

Que a reação mais provável envolve radicais livres intermediários, mesmo não tendo evidências diretas desta suposição. Já que a reação obedece passos, é possível observar a formação de radicais livres, que acontece estabilizando o radical livre de hidrazina, não deixando este reagir com o peróxido de hidrogênio.

A primeira conclusão evidente de radical intermediário foi proposto por (Yaping Zhong, 1989), no mecanismo da reação do cobre catalítico. Concluído estudo do modelo da composição radical e não radical mecanismo que envolve a bem estabilizada radical hidrazinal intermediário ( $N_2H_3$ ) e ( $N_2H_2$ ).