

Hidrazina (CAS 302-01-2)

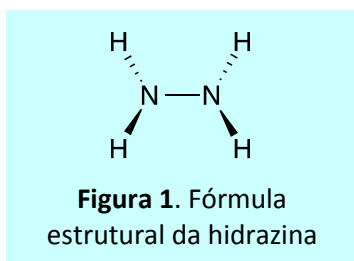
por Vanessa G. Oliveira, Pedro Henrique R. de Oliveira, Nathalia M. C. Tolentino

Data de publicação na Web: 29 de maio de 2015

Recebido em 20 de outubro de 2014

Aceito para publicação 29 de maio de 2015

A hidrazina (Figura 1) consiste num composto químico inorgânico cuja fórmula molecular é N_2H_4 (12,58 % de H e 87,42 % de N) e a massa molecular $32,05 \text{ g.mol}^{-1}$.¹ Trata-se de um líquido incolor, oleoso, fumegante quando exposto ao ar, e que possui odor semelhante ao da amônia. Esta substância foi descoberta por Theodor Curtius em 1887.^{2,3}



A hidrazina queima com chama violeta e é explosiva se destilada na presença de ar, metais ou luz ultravioleta, pois essas condições servem como catalisadores para sua combustão.¹ O seu armazenamento deve ser realizado em vidro vedado e em local fresco e escuro, pois assim a hidrazina é estável.

A hidrazina forma sais com ácidos inorgânicos e é um solvente altamente polar capaz de dissolver diversas substâncias inorgânicas e orgânicas.¹ Além disso, é miscível em água e álcoois metílico, etílico, propílico e isobutílico.¹ É um potente agente redutor e um bom nucleófilo.

Na Tabela 1 encontram-se algumas constantes referentes a essa substância.

Aplicações e reações

A hidrazina tem diversos usos na indústria, agricultura e na farmacologia, além de servir de matéria-prima para um grande número de derivados que atuam como fertilizantes, pesticidas, antioxidantes, fármacos

entre outros. Este composto também é utilizado em reações de síntese orgânica agindo como nucleófilo, por exemplo, e é ainda, um excelente agente redutor.^{4,5} Algumas das aplicações deste produto encontram-se descritas a seguir.

Sequestrante de oxigênio

Nas indústrias a hidrazina é muito utilizada como anticorrosivo e agente desincrustante em águas de caldeiras e águas de refrigeração de reatores, atuando como agente redutor.⁵

Quando age como anticorrosivo, a hidrazina atua como sequestrante de oxigênio, reagindo com este

Tabela 1: Constantes físicas da hidrazina¹

Ponto de fusão	2,0 °C
Ponto de ebulição	170 °C (5 atm)
Ponto de fulgor	52 °C
Momento dipolo	1,83-1,90 D
Constante dielétrica (25 °C)	51,7
pK ₁ (25 °C)	~6,05
D ₄ ^{25*}	1,0036

*D₄²⁵ = Densidade a 25° em relação a água a 4°.

gás, que se encontra dissolvido no meio, e formando nitrogênio e água, evitando assim a corrosão (Esquema 1).⁶

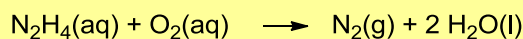
A vantagem do uso da hidrazina como anticorrosivo são os produtos da reação que não são tóxicos, não formam sólidos que podem se depositar na superfície metálica dos equipamentos, nem aumenta o teor de sais dissolvidos.⁶

O uso deste produto com agente antioxidante e desincrustante tem sido ponderado, pois a hidrazina trata-se de uma substância tóxica com características carcinogênicas e mutagênicas.^{5,6}

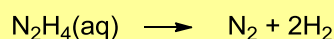
Inibidor alcalino

A hidrazina é utilizada em centrais elétricas e térmicas, em circuitos secundários de sistemas de reatores nucleares agindo como inibidor alcalino.⁷

Em temperaturas acima de 170 °C, a hidrazina se decompõe podendo formar amônia e nitrogênio gasoso ou gases hidrogênio e nitrogênio, conforme Esquema 2.⁷



Esquema 1. Sequestro de oxigênio pela hidrazina



Esquema 2. Decomposição da hidrazina

Após a decomposição de parte da hidrazina, a mistura entre esta e a amônia é capaz de elevar o pH a 8, diminuindo ao processo de corrosão.⁷

Fertilizantes e pesticidas

Por apresentar alta toxicidade, a hidrazina não é diretamente utilizada no solo como pesticida ou fertilizante, porém, pode servir de matéria-prima para a produção de diversos destes aditivos agrícolas, visto que sua decomposição gera amônia e esta, por sua vez, é utilizada na síntese de fertilizantes como ureia, fosfato, nitrato e sulfato de amônio.⁸

Combustível de foguete

Nos últimos anos, satélites e veículos espaciais têm usado propelentes líquidos tais como hidrazina (N_2H_4), monometil-hidrazina (MMH) e dimetil-hidrazina assimétrica (UDMH) como

combustíveis combinados e O_2 , F_2 , N_2O_4 , HNO_3 , H_2O_2 como oxidantes.^{9,10}

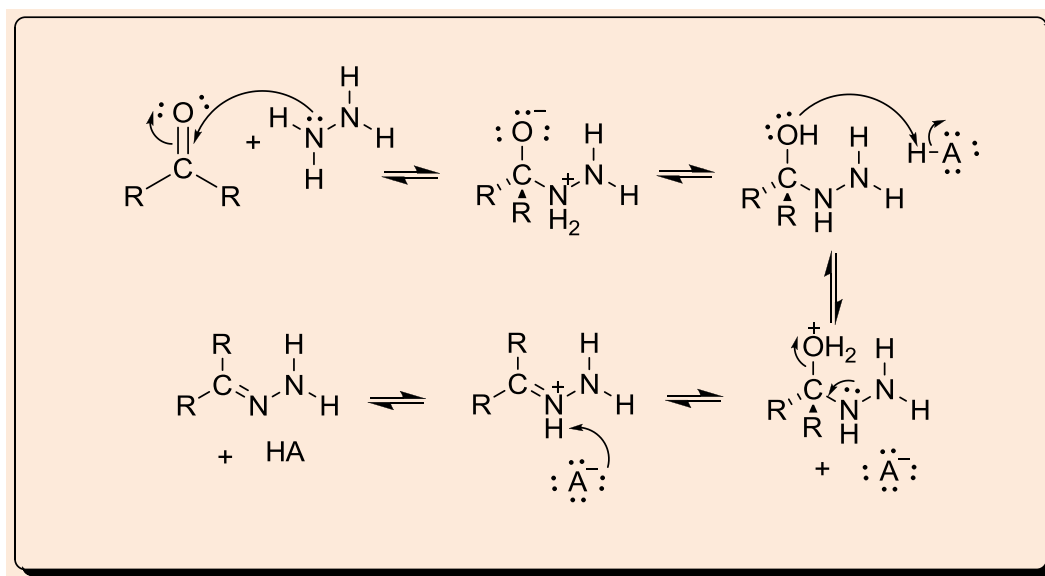
A hidrazina e seus derivados, quando utilizados com o N_2O_4 , formam um par hipergólico, ou seja, reagem espontaneamente quando entram em contato sem a necessidade de uma fonte de ignição.⁹

Síntese orgânica

A hidrazina é uma excelente base de Lewis devido ao fato de seus átomos de nitrogênio apresentarem pares de elétrons disponíveis, conseqüentemente, este composto pode atuar como nucleófilo em diversas reações de síntese orgânica.¹¹

Dentre estas reações, uma das mais conhecidas é a reação que ocorre entre a hidrazina e aldeídos e cetonas formando compostos denominados hidrazonas. Nas hidrazonas, o carbono que originalmente pertencia à carbonila forma

uma dupla ligação com um dos átomos de nitrogênio da hidrazina. Nessas reações, é composto carbonilado desconhecidos, visto que estes podem formar diversos estratégia é o uso da 2,4-dinitrofenilhidrazina para identificação de aldeídos e



Esquema 3. Mecanismo de formação de hidrazonas

possível ocorrer a formação de isômeros (*E*) e (*Z*).^{5,11,12}

O mecanismo de formação das hidrazonas encontra-se no Esquema 3.

A hidrazina ou hidrazinas substituídas reagem também com derivados de ácidos carboxílicos, tais como cloretos de ácido, ésteres e anidridos, via substituição ao grupo acila formando compostos denominados hidrazidas. O Esquema 4 apresenta o mecanismo de obtenção de uma hidrazida a partir de um cloreto de ácido.¹¹

Além de possuir finalidade sintética, essas reações são muito úteis para a identificação de

derivados com a hidrazina, tais como as hidrazidas e hidrazonas descritas acima, além de carbazidas, carbazonas e tiocarbazidas (Figura 2).¹¹

Um exemplo dessa

cetona, que produz um derivado, em geral, sólido. O ponto de fusão desse derivado pode ser comparado com derivados de substâncias conhecidas catalogados auxiliando na

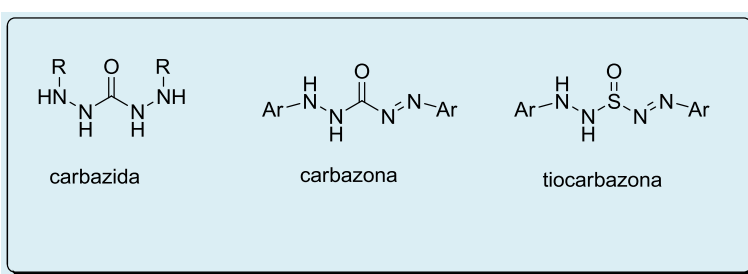
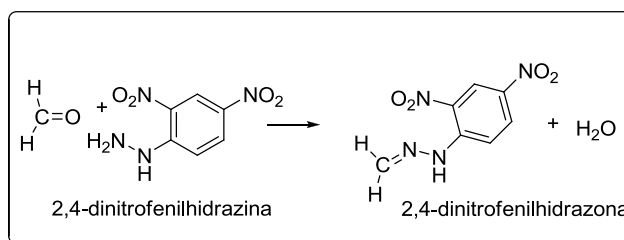


Figura 2. derivados da hidrazina



Esquema 5. Síntese da 2,4-dinitrofenilhidrazona

identificação do composto (Esquema 5).¹¹

Decomposição em N₂ e H₂

Outra reação da hidrazina que possui aplicação significativa é a sua decomposição em nitrogênio e hidrogênio conforme o Esquema 6. A decomposição pode acontecer de forma direta, ou passar pela etapa de formação de amônia (NH₃) ou diazeno (N₂H₂).^{7,8,13,14}

A decomposição catalisada por irídio suportado em alumina é utilizada no sistema de propulsão de satélites. A última reação do Esquema 6 é a que fornece maior contribuição para o empuxo.¹⁵

Síntese industrial

A hidrazina é formada por meio de múltiplas reações químicas onde apenas alguns poucos processos adquiriram importância comercial. Estes processos tem em comum a oxidação da amônia ou ureia a hidrazina.¹⁶⁻¹⁸

As maiores produtoras de hidrazina no mundo são as empresas

americanas Olin Corporation e Miles Inc. e a Fairmount Chemical Company Inc.¹⁸ Os principais processos de produção da hidrazina encontram-se descritos a seguir.

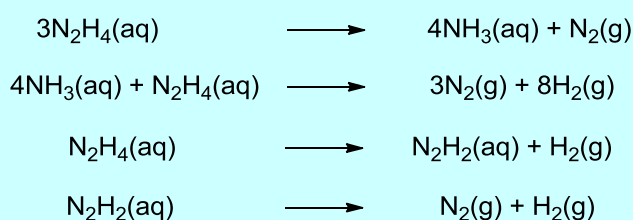
Processo Rasching

No processo de Rasching, a amônia é oxidada com a utilização de hipoclorito de sódio (Figura 3).

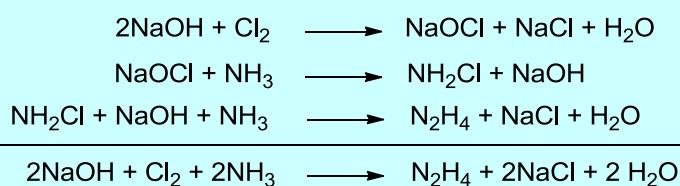
O hipoclorito de sódio é obtido como uma solução 4,7 mol/L pela mistura de cloro e hidróxido de sódio em uma proporção molar de 1:2 a frio. Essa solução é diluída a 1mol/L e, então, é submetida à reação com uma solução aquosa de amônia (15 %m/m) a 0 °C, gerando como produto a cloramina e hidróxido de sódio.¹⁶

A cloramina, em meio alcalino, sofre uma reação posterior, a 130 °C sob pressão, com um excesso molar de 20 a 30 vezes de amônia anidra, gerando então a hidrazina. O excesso de amônia é, então, separado da mistura reacional e reciclado. A mistura azeotrópica de hidrazina e água (ponto de ebulição de 120,5 °C) é separada do cloreto de sódio e concentrada por destilação. A solução aquosa de hidrazina é finalmente concentrada por destilação. O rendimento do processo é de 70 %.^{16,17,19}

Reações colaterais podem ocorrer, a principal delas se dá pela cloramina com a hidrazina formada (Esquema 8).¹⁶



Esquema 6: Decomposição da hidrazina em diferentes gases



Esquema 7. Processo Rasching para a produção de hidrazina¹⁶

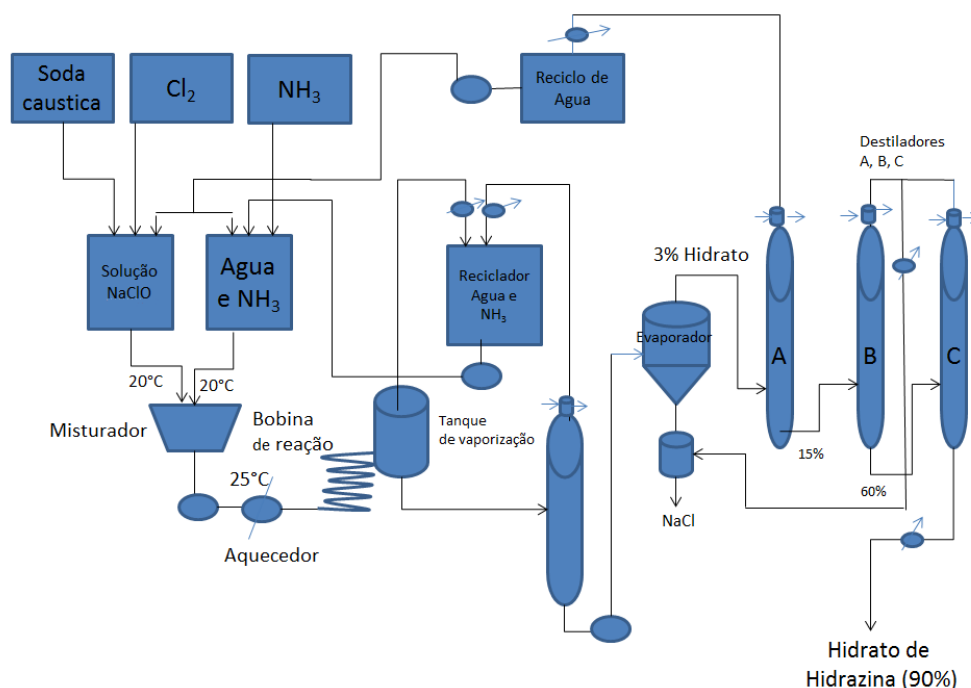


Figura 3. Esquema industrial da produção de Hidrazina processo Rasching¹⁶

Essa reação é catalisada por cobre e, como contra medida, a adição de EDTA é feita para evitar que haja cobre livre para favorecer reações colaterais deste tipo.

A hidrazina hidratada pode ser precipitada como sulfato de hidrazina e, assim, ser removida do processo na forma de sal.¹⁶

Processo via Ureia

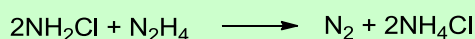
Esta forma de obtenção

da hidrazina via ureia se dá pelo mesmo *work-up* do método Rasching, que envolve a reação entre o hipoclorito de sódio, gerado sob excesso de hidróxido de sódio em presença de cloro, e a ureia, que substitui a amônia (Esquema 9).

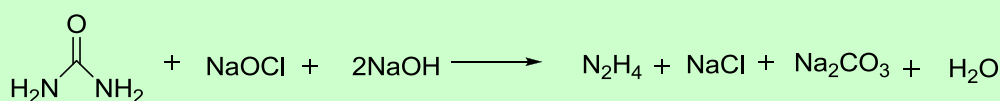
Os componentes da reação são misturados, a frio, nas proporções molares descritas acima para, e em seguida, aumenta-se a temperatura a 100 °C para a formação da hidrazina. O azeótropo formado passa por

uma etapa posterior de destilação onde o produto é concentrado.

Essa forma de obtenção da hidrazina possui um rendimento de 60 a 70 % e possui grande vantagem por não utilizar excesso de amônia e, além disso, ocorrer a pressão atmosférica.^{17,19}



Esquema 8. Formação de cloreto de amônia a partir da reação da cloramina com a hidrazina



Esquema 9. Obtenção da hidrazina a partir da ureia

Processo Bayer

Dos diversos métodos sintéticos existentes que são baseados na oxidação da amônia com hipoclorito de sódio na presença de cetonas, apenas o método de Bayer se mostra eficiente para ser utilizado em escala industrial (Figura 4).^{16,18}

Este processo se dá em duas etapas (Esquema 9), que são a formação e a hidrólise da acetona azina (Azeótropo N_2H_4).¹⁴

A formação da hidrazina, ocorre pela reação entre hipoclorito de sódio, amônia e acetona e se dá pela hidrólise do intermediário acetona azina.¹⁶

Inicialmente há uma reação a 35 °C que se dá pela mistura de uma solução 1,5 mol/L de hipoclorito de sódio

com amônia e acetona. A solução resultante consiste então em 5 a 7 % em peso de acetona azina, cloreto de sódio e excesso de amônia. Essa amônia é removida e reciclada para o reator principal. Na etapa seguinte temos a mistura azeotrópica de azina e água que é evaporada e desta forma é possível remover o cloreto de sódio. Finalmente a acetona azina é hidrolisada e, em seguida, destilada para a separação da acetona e da solução de hidrazina. A hidrazina então é concentrada até a sua composição azeotrópica de 64 % em peso. O rendimento do processo é de 80-90 % baseado na quantidade de hipoclorito utilizado.¹⁶ As etapas do processo podem ser acompanhadas na Figura 4.

Toxicidade

Efeitos tóxicos da hidrazina em humanos sugerem que a exposição ocupacional pode levar a efeitos adversos sistêmicos e até mesmo câncer. É de conhecimento que animais expostos a quantidades pequenas a moderadas de hidrazina por via oral e respiratória são capazes de desenvolver neoplasias. A hidrazina atualmente é classificada como potencial cancerígeno e um contaminante de risco para o ambiente.^{20,21}

A morte de humanos por exposição à hidrazina já foi relatada. A exposição contínua à hidrazina por um período de tempo de seis meses é capaz de levar à lesões renais e pulmonares, podendo desencadear uma

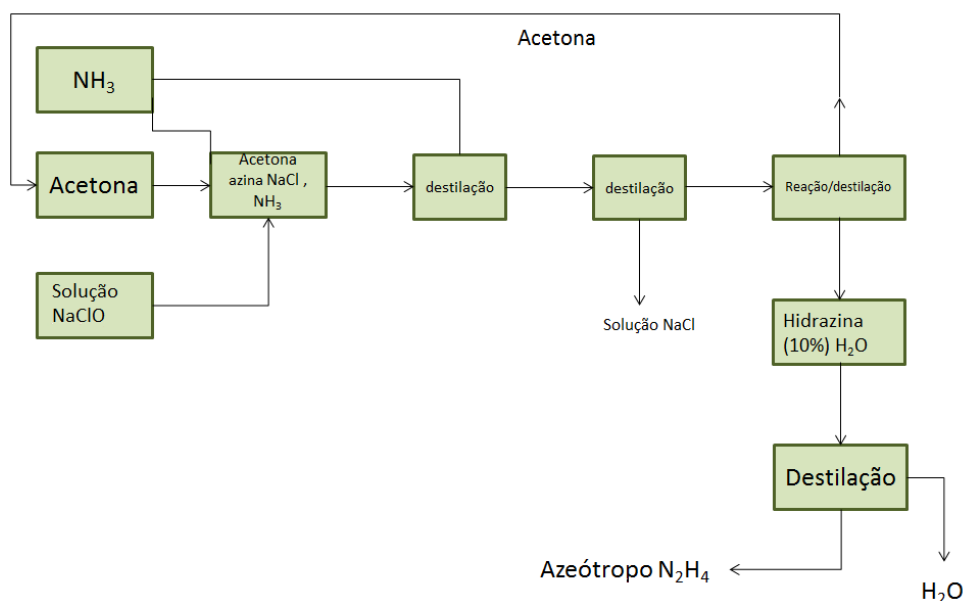
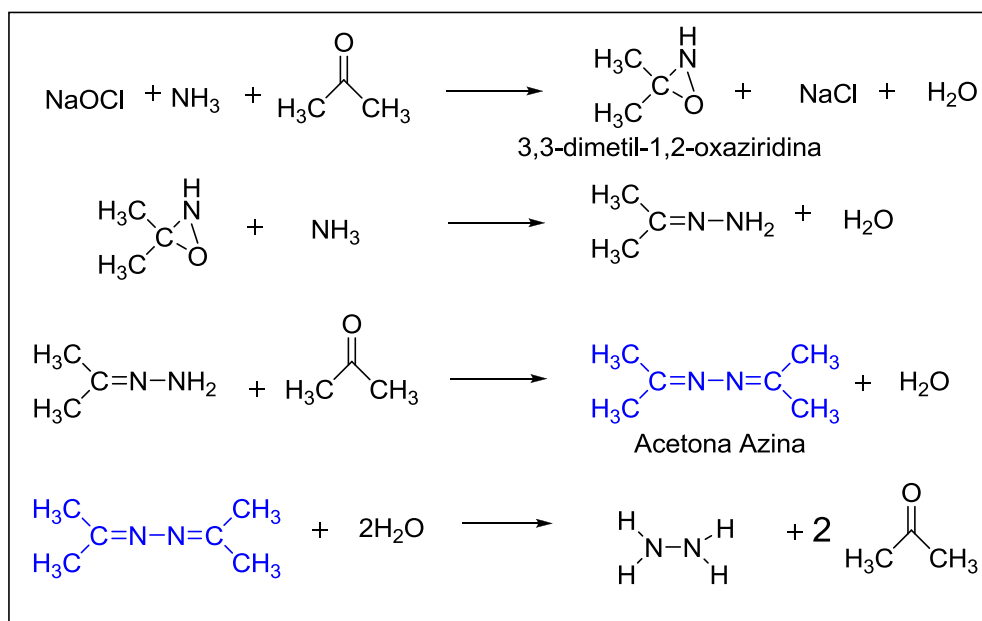


Figura 4. Esquema de produção da Hidrazina pelo processo Bayer



Esquema 9. Formação da Hidrazina, via acetona azina

pneumonia. Nos pulmões a hidrazina é capaz de causar dispneia e edema.²¹

A nível renal, a exposição contínua à hidrazina é capaz de causar necrose tubular, inflamações e hemorragias. No tecido hepático, é capaz de causar necrose celular em certas áreas. A hidrazina também é danosa a nível ocular causando conjuntivite pela longa exposição. A nível neurológico é capaz de causar tremores, movimentos clônicos, hiperatividade, cansaço, alterações de humor, déficit de atenção, perda de memória entre outros.^{20,21}

Apesar de a hidrazina ser um potencial agente carcinogênico para humanos em casos de exposição prolongada, não há muitos

relatos e estudos que indicam a hidrazina como causadora de câncer. Entretanto, estudos em animais com hidrazina e alguns derivados da hidrazina já demonstraram atividade carcinogênica tanto pela exposição oral quanto inalatória. É observado o aumento da incidência de tumores em nível de pulmão, fígado e mamas de ratos pela exposição contínua a hidrazina, e o aumento de tumores em endotélio, pulmão, rins e colón pela exposição da 1,2 dimetilhidrazina.²⁰

Logo, a exposição à hidrazina é um risco grande para humanos e animais, e a atividade carcinogênica da substância deve ser considerada.²⁰

Conclusão

A hidrazina é um produto químico utilizado mundialmente. Seu forte poder redutor a torna um excelente agente anticorrosivo muito empregado nas indústrias oferecendo produtos não tóxicos. Outro uso bastante comum para essa substância é seu aproveitamento como combustível de foguete. Também merece destaque na síntese orgânica sendo precursor de diversos produtos utilizados na agricultura e na indústria farmacêutica. Seu uso, porém, deve ser sempre cuidadoso, pois esta substância é tóxica e oferece riscos para os seres vivos e o ambiente.

Referências bibliográficas

- ¹ The Merck index, 12^a. ed., Merck & Co: New York, 1996.
- ² Sítio da Enciclopédia Britânica Online > hydrazine. Disponível em: <<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/278265/hydrazine>>. Acesso em: 11 outubro 2014.
- ³ Morris, P. Biografias dos químicos. Sítio da Royal Chemistry Society. Disponível em: <<http://www.chem.qmul.ac.uk/rschg/biog.html#C>>. Acesso em: 11 outubro 2014.
- ⁴ Lee, J. H.; Domaille, D. W.; Noh, H.; Oh, T.; Choi, C.; Jin, S.; Cha, J. N. High-yielding and photolabile approaches to the covalent attachment of biomolecules to surface via hydrazone chemistry. *Langmuir* **2014**, *30*, 8452. [Crossref] [PubMed]
- ⁵ Brugnera, M. F.; Santos, D. P.; Zanoni, M. V. B. Eletrodo modificado com filme de poli aminoácido para determinação de hidrazina em água de caldeira. *Eclética Química* **2006**, *31*, 63. [CrossRef]
- ⁶ Aigner, B. A.; Darsow, U.; Grosber, M.; Ring, J.; Plotz, S. G. Multiple basal cell carcinomas after long-term exposure to hydrazine: case report and review of the literature. *Dermatology* **2010**, *221*, 300. [Crossref] [PubMed]
- ⁷ Sítio da PUC Rio>Emprego da hidrazina em centrais elétricas. Disponível em: <http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0116470_03_cap_02.pdf>. Acesso em: 5 outubro 2014.
- ⁸ Dias, V. P.; Fernandes, E. Fertilizantes: uma visão global sintética. *BNDES Setorial* **2006**, *24*, 97. [Link]
- ⁹ Salvador, A. V.; Costa, F. S.; *10th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering*, Rio de Janeiro, Brasil, 2004. [Link]
- ¹⁰ Vasques, B. B.; Souza, L. C. G. Projeto de motor foguete bipropelente líquido. Relatório Final de Projeto de Iniciação Científica. CNPq; 2008. [Link]
- ¹¹ Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B.; *Química Orgânica*, 9a. ed., Livros técnicos e científicos editora AS: São Paulo, 2009, Vol 2.
- ¹² Letsinger, B. L.; Collat, R. The Reaction of Hydrazine with Some α -Dimethylaminoacetophenones. *Journal of the American chemical society* **1952**, *74*, 621. [CrossRef]
- ¹³ Abe, T.; Taira, N.; Tanno, Y.; Kikuchi, Y.; Nagai, K. Decomposition of hydrazine by an organic fullerene-phthalocyanine p-n bilayer photocatalysis system over the entire visible-light region. *Chemical Communications* **2014**, *50*, 1950. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁴ Vieira, R.; Netto, D. B.; Bernhardt, P.; Ledoux, M.; Pham-Huu, C. Decomposição catalítica da hidrazina sobre irídio suportado em compósitos à base de nanofibras de carbono para propulsão espacial: testes em condições reais. *Química Nova* **2005**, *28*, 42. [CrossRef]
- ¹⁵ Il-Song, o.; Yan, J.; Wang, H.; Wang, Z.; Jiang, Q. High catalytic kinetic performance of amorphous CoPt NPs induced on CeO_x for H₂ generation from hydrous hydrazine. *International Journal of hydrogen energy* **2014**, *39*, 3755. [CrossRef]
- ¹⁶ Büchel, H.; Moretto, H.; Woditsch, P.; *Industrial Inorganic Chemistry*, 2a. ed., Wiley-VCH: Weinheim, 2000.
- ¹⁷ Sítio da Agency for Toxic Substances & Disease Registry>Hidrazinas>Production, import, use and disposal. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp100-c4.pdf>>. Acesso em: 11 outubro 2014.
- ¹⁸ Osborg, H. Process for preparing hydrazines. *US Pat.* **4013758 A** **1977**. [Link]
- ¹⁹ Troyan, J. E. Properties, Production, and Uses of Hydrazine. *Industrial Engineering Chemistry* **1953**, *45*, 2608. [CrossRef]
- ²⁰ Choudhary, G.; Hansen. H. Human Health Perspective on environmental Exposure to Hydrazine: A Review. *Chemosphere* **1998**, *37*, 801. [CrossRef]

²¹ Sítio da Agency for Toxic Substances & Disease Registry>Toxicological Profile for Hidrazines. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp100.pdf>>. Acesso em: 11 outubro 2014.

Hydrazine (CAS 302-01-2)

Abstract: This article presents information about the physico-chemical properties of hydrazine, as well as its toxicity, industrial synthesis and its application in industry and organic synthesis.

Keywords: Hydrazine; industrial synthesis; nucleophile; industrial applications.

Resumo: Este artigo contém informações sobre as propriedades físico-químicas da hidrazina, bem como sua toxicidade, síntese industrial e aplicações na indústria e na síntese orgânica.

palavras-chave: Hidrazina; síntese industrial; nucleófilo; aplicações industriais.

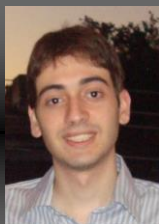
DOI: [10.5935/1984-6835.20150086](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150086)



✉ vanessagama@id.uff.br

Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Pós-Graduação em Química, Outeiro de São João Batista, s/nº Campus Valonguinho, Centro, 24020-150, Niterói-RJ, Brasil.

Vanessa da Gama Oliveira é graduada em Farmácia Industrial pela Universidade Federal Fluminense no ano de 2013. Atualmente é bolsista de mestrado do programa de governo pós graduação em química da UFF, onde desenvolve sua dissertação em química orgânica no Laboratório de Nucleosídeos, Heterocíclis e Carboidratos(LNHC), sob orientação das professoras Maria Cecília Bastos Vieira de Souza(IQ-UFF) e Fernanda da Costa Santos Boechat (IQ-UFF). Seu trabalho envolve a síntese de novas substâncias quinonoquinolônicas.



✉ pedro_ramos@id.uff.br

Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Pós-Graduação em Química, Outeiro de São João Batista, s/nº Campus Valonguinho, Centro, 24020-150, Niterói-RJ, Brasil.

Pedro Henrique Ramos de Oliveira é graduado em Farmácia Industrial pela Universidade Federal Fluminense no ano de 2013. Atualmente é bolsista de Mestrado do programa de Pós-Graduação em Química da UFF, onde desenvolve sua dissertação na área de Síntese Orgânica no Laboratório de Nucleosídeos Heterocíclis e Carboidratos (LNHC), sob orientação das professoras Fernanda da Costa Santos Boechat (IQ-UFF) e Maria Cecília Bastos Vieira de Souza (IQ-UFF). Seu trabalho envolve a síntese de novas Tetrazolil Quinolonocarboxamidas.



✉ nathy_tolentino@hotmail.com

Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Pós-Graduação em Química, Outeiro de São João Batista, s/nº Campus Valonguinho, Centro, 24020-150, Niterói-RJ, Brasil.

Nathalia Motta de Carvalho Tolentino é graduada em Química pela Universidade Federal Fluminense no ano de 2012. Atualmente é bolsista de mestranda do Programa de Pós-Graduação em Química da UFF, onde desenvolve sua dissertação na área de Síntese Orgânica no Laboratório de Nucleosídeos Heterocíclis e Carboidratos (LNHC), sob orientação das professoras Fernanda da Costa Santos Boechat (IQ-UFF) e Maria Cecília Bastos Vieira de Souza (IQ-UFF). Seu trabalho envolve a Síntese de Novas Quinolonas Sulfonil-hidrazidas.