



NITRAÇÃO

Prof. Marcos Villela Barcza

1- Introdução:

Nitração é definido como introdução irreversível de um ou mais grupos nitrônio ($^+\text{NO}_2$) em uma molécula orgânica.

São várias as aplicações de nitro compostos, como intermediário ou produto final. Nitroderivados alifáticos são utilizados como solvente de adesivos a base de acrilatos, tintas para impressão, combustíveis, intermediário para obtenção de APIs, entre outros. Derivados aromáticos nitrados são utilizados nas áreas de explosivos, lubrificantes, corrosão etc. Matéria-prima para fabricação da anilina e derivados, importante na cadeia de produção de corantes.

Ésteres nitrados e n-nitroaminas apresentam propriedades explosivas, utilizados na formulação de explosivos de usos militar e civil.

2- Agentes de Nitração:

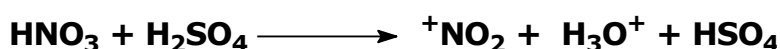
Por razões de praticidade e economia, nitração em escala industrial geralmente é realizada com uma mistura de ácido nítrico (HNO_3) e sulfúrico (H_2SO_4), também com ácido nítrico aquoso e ácido nítrico em ácido ou anidrido acético. Uso de ácidos alternativos tais como o perclórico, fluorídrico ou trifluoreto de boro. Há processos industriais que utilizam ácido nítrico com solventes orgânicos inertes, como hidrocarbonetos clorados ou o sulfolano.

O sistema ácido sulfúrico/ácido nítrico/água, denominado mistura sulfonítrica (MSN), agente mais utilizado, é caracterizada pelas porcentagens em peso de cada componente:

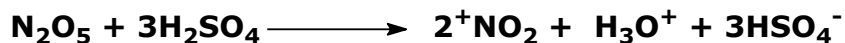
MSN 60/22/18 corresponde a

60% de Ácido Sulfúrico;
22% de Ácido Nítrico;
18% de Água.

Em presença de ácido sulfúrico, o ácido nítrico ioniza-se produzindo íons nitrônio ($^+\text{NO}_2$):



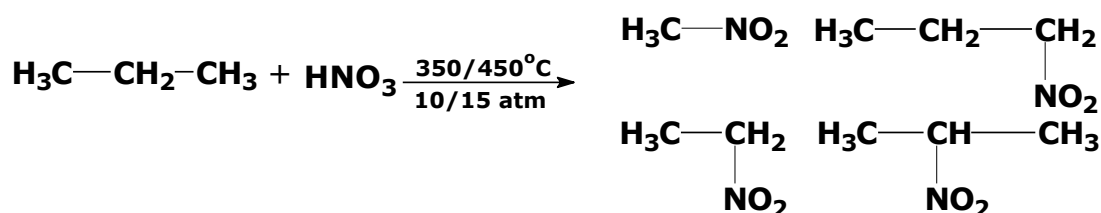
Também são utilizados óxidos de nitrogênio, o tetróxido de nitrogênio (N₂O₄), um gás, ou o pentóxido de nitrogênio (N₂O₅), sólido branco, em presença de ácido sulfúrico. Ambos atuam de forma semelhante ao ácido nítrico:



Para escolher o agente de nitração ideal é necessário conhecer detalhadamente a reação. Reagentes, produto e subprodutos em cada caso, mecanismo de reação, prováveis processos de oxidação que ocasionalmente pode ocorrer com o composto orgânico de partida e avaliação econômica.

3- Nitração alifática:

Os nitroalcanos ou nitroparafinas, de maior aplicabilidade são da série inicial, nitrometano, nitroetano e 1 e 2 nitropropanos, todos líquidos incolores quando puros. A reação, via radical livre, do propano com ácido nítrico é a principal rota praticada para a produção das quatro nitroparafinas citadas:



Há processos que utilizam como matéria-prima mistura de etano e propano e tetróxido de nitrogênio como agente de nitração, produz misturas de nitroparafinas rica em nitrometano e nitroetano.

Uma das mais importantes aplicações do nitrometano é na estabilização de hidrocarbonetos halogenados, p.e. 1,1,1-tricloroetano, empregado como desengraxante na limpeza de semicondutores, placas de circuitos eletrônicos e lentes. Quando isolado ou em composição com metanol, é empregado como combustível para carros e aviões rádio controlados. Um uso importante do nitrometano é na síntese dos medicamentos para uso no tratamento de úlceras, especificamente os APIs nizatidina e ranitidina.

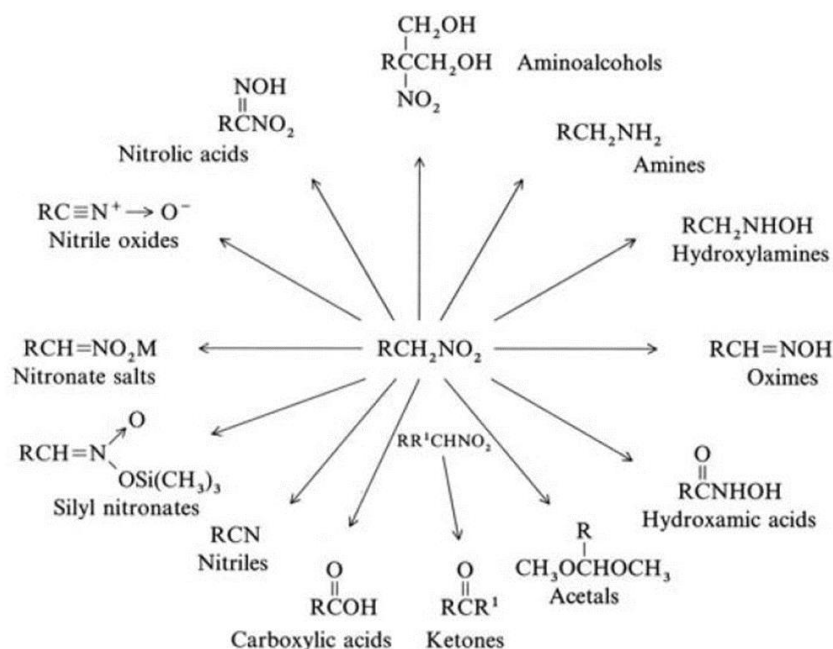
O nitroetano é empregado na produção de plastificante para combustíveis sólidos de foguetes.

Nitropropanos são empregados como solvente de adesivos a base de acrilatos e na produção de tintas vinílicas para impressão gráfica, flexografia e fotografia.

2-Nitropropano, misturado com álcoois, dissolve um grande número de resinas, como epóxi, poliuretano, poliéster, vinil, ureia-formaldeído e fenólica, resinas utilizadas em revestimentos.

Apresentam boa reatividade química, nitroparafinas primária e secundária são excelentes intermediários para síntese de derivados; o grupo nitro pode ser modificado em outros grupos funcionais (Figura 01).

Figura 01 – Derivados obtidos a partir de nitroparafinas



4- Nitração aromática:

Nitro compostos aromáticos derivados de benzeno, tolueno, xilenos e naftaleno são de maior aplicabilidade industrial. São empregados na obtenção de explosivos, lubrificantes, inibidores de polimerização e corrosão. Principal matéria-prima na produção de aminas aromáticas para obtenção de corantes orgânicos e APIs

O íon nitrônio ($+NO_2$) é um reagente eletrófilo, a reação é favorecida ao átomo de carbono no anel aromático com a maior densidade eletrônica. Quando o composto aromático contém algum substituinte, obtêm-se mistura de isômeros. Predomina-se o isômero cuja posição é favorecida pelo substituinte.

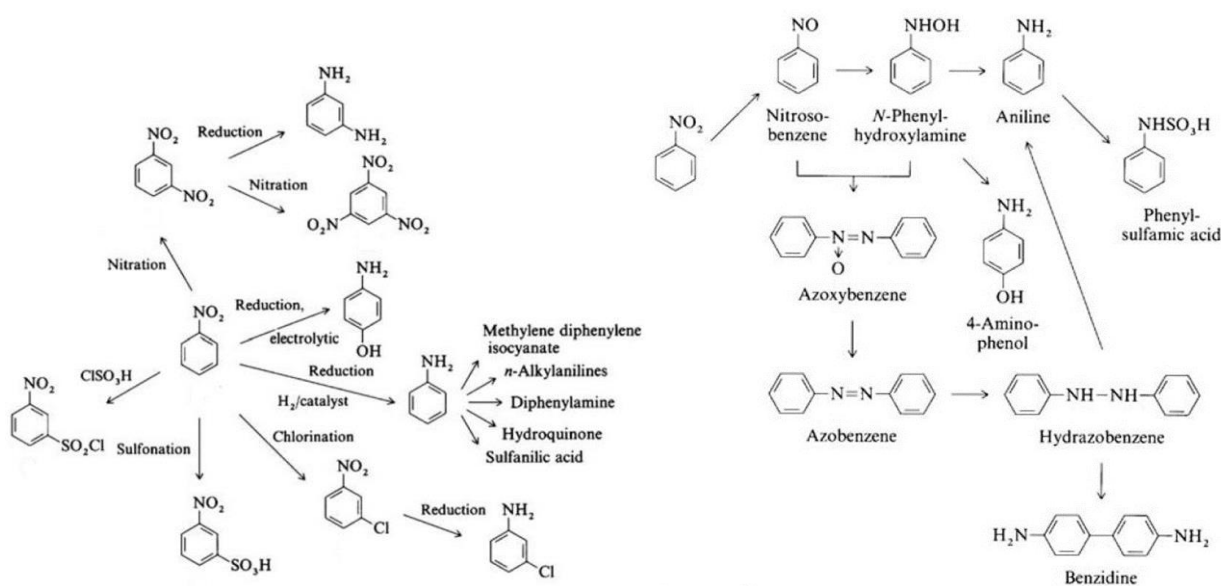
Derivados nitrados de benzeno e tolueno são exemplos clássicos da nitração aromática. Ambos são obtidos através da reação direta com ácido nítrico ou mistura sulfonítrica.

Um ou dois grupos nitros podem ser introduzidas por nitração direta do benzeno; já a introdução de um terceiro grupo nitro é realizada com grande dificuldade e baixos rendimentos, *m*-dinitrobenzeno é considerado o mais importante.

Com o tolueno, é possível a introdução de até três grupos nitro através de nitração direta, tetranitro tolueno somente pode ser obtido por métodos indiretos. Trinitrotolueno (TNT) é o mais importante, com amplo destaque na área de explosivos. É simples, sua produção é relativamente segura, tem alto poder explosivo e, acima de tudo, sua alta estabilidade química e baixa sensibilidade ao impacto e atrito torna o seu manuseio seguro.

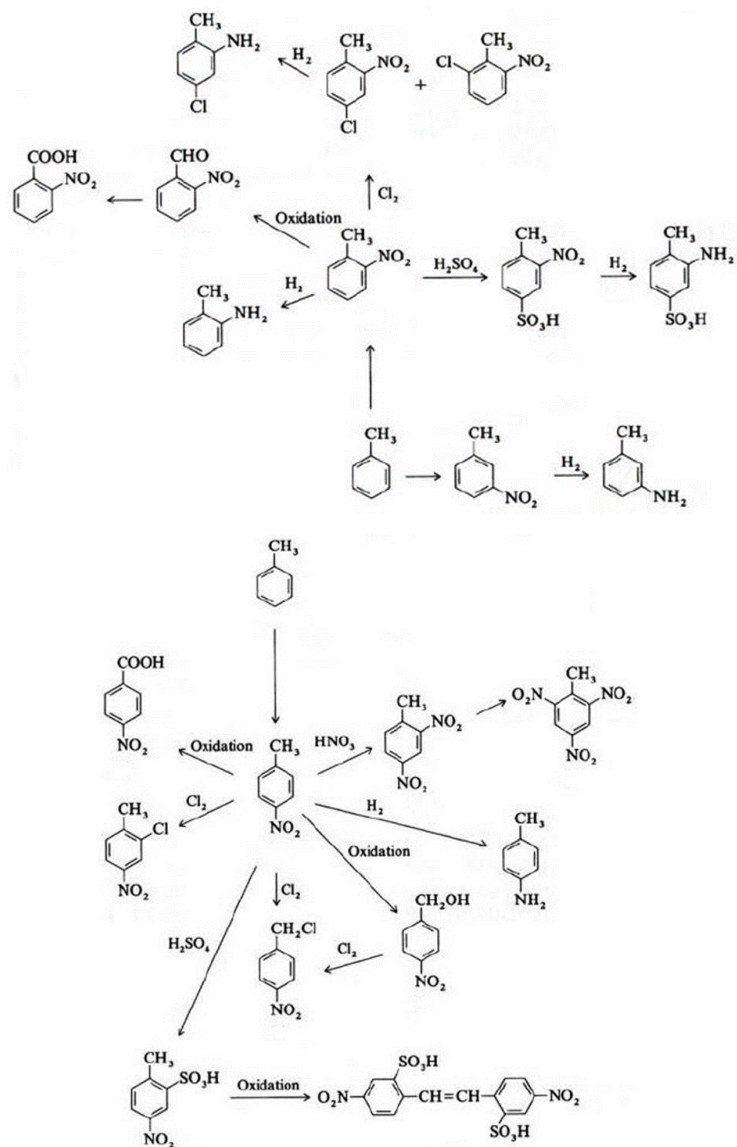
Semelhantes as nitroparafinas, derivados nitrados aromáticos também apresentam boa reatividade química, importante na produção de diferentes derivados. A Figuras 02 e mostra as principais rotas industriais para produção de derivados a partir do nitro benzeno. Destacam-se derivados da anilina e nitroso benzeno, com os respectivos intermediários, muito utilizados na produção de corantes orgânicos.

Figura 02 – Derivados obtidos a partir do nitrobenzeno



Isômeros *o*, *m* e *p* nitro tolueno são importantes na produção industrial de derivados, finais e intermediários (Figura 03).

Figura 03 – Derivados obtidos a partir do *o*, *m* e *p* nitro tolueno



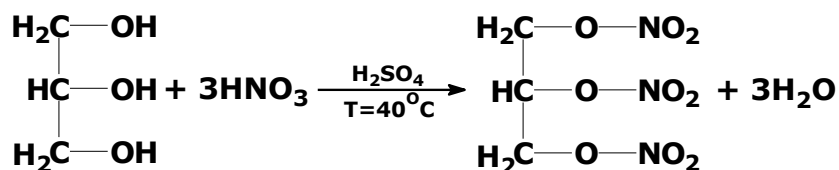
5- Ésteres nitrados:

A nitração de poliálcoois alifáticos e hidratos de carbono levam a formação de ésteres de ácido nítrico. Também conhecidos como nitratos orgânicos, são preparados por reação direta do poliálcool e um agente de nitração.

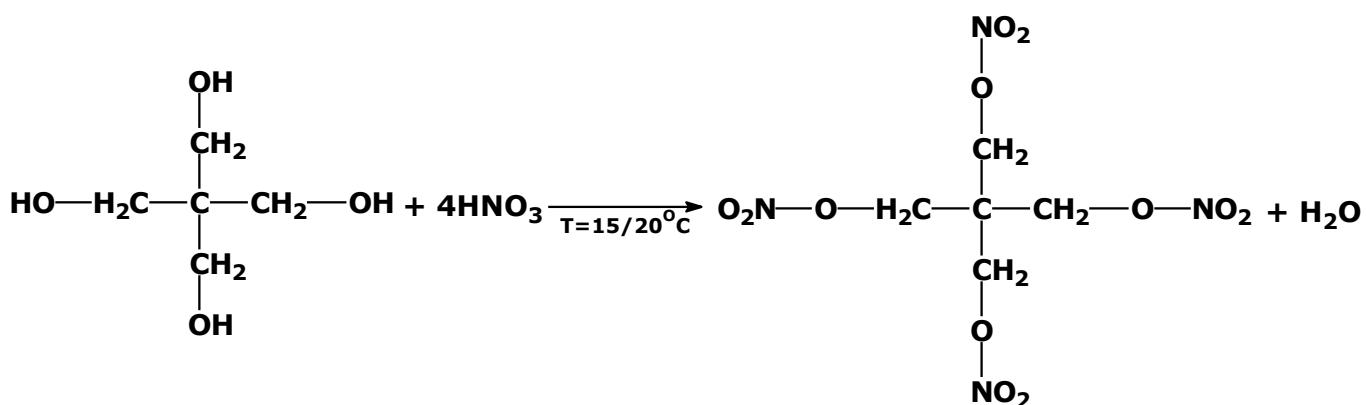
Os mais conhecidos são produzidos empregando como matérias-primas de partida a glicerina, álcool pentaeritritol e celulose, estão entre os mais poderosos explosivos nas áreas civil e militar.

Nitratos orgânicos apresentam alta sensibilidade ao choque, a fricção e temperatura elevada. Além disso, podem sofrer decomposições hidrolíticas com muita facilidade, aumentando o risco de estocagem por longos períodos.

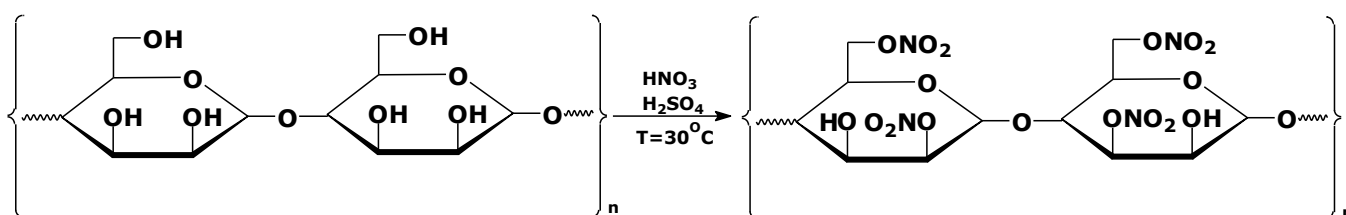
Nitroglicerina, um dos explosivos mais antigos que se conhece e mais utilizado. É o componente mais popular dos chamados alto-explosivos, como por exemplo, a dinamite e explosivos de base dupla. Produzido pela reação da glicerina com mistura sulfonítrica:



Tetranitrato de pentaeritritol (PETN), também conhecida como *nitropenta*, é um alto-explosivo de uso militar, muito sensível, também utilizado como explosivo plástico em processos de demolição.



Nitrocelulose, considerada uma das mais antigas resinas sintéticas, é utilizada na fabricação de tintas e vernizes de alta performance e principal matéria-prima na produção de explosivos. Obtida a partir da nitração da celulose de algodão ou madeira com mistura sulfonítrica. Reação parcial, não ocorre substituições em todos os hidrogênios das hidroxilas.

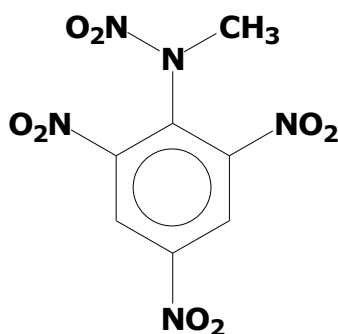


6- N-Nitro compostos:

N-nitro compostos são mais difíceis de sintetizar. São empregadas na fabricação de propelentes, explosivos, fármacos (intermediário de síntese) e obtenção de defensivos agrícolas.

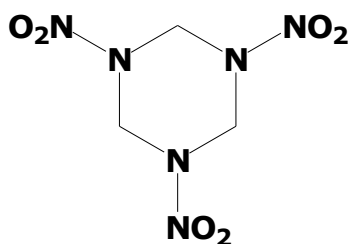
Apresentam elevada velocidade de detonação, com alguma sensibilidade ao impacto.

Tetril, 2,4,6 trinitro fenil metil nitro amina, é utilizado como carga básica em espoletas de detonação em explosivos militar e civil.



É um alto-explosivo extremamente poderoso, com grande poder de ruptura. Preparado pela ação de mistura sulfonítrica sobre dimetil anilina, numa nitração em múltiplas etapas. Também pode ser produzido através de alquilação do 2,4 dinitro cloro benzeno com metil amina seguida de nitração.

Ciclo trimetileno trinitro amina, conhecida como RDX ou Ciclonita, é um dos explosivos mais poderosos conhecidos atualmente.



O RDX é utilizado, em mistura com o TNT e alumínio, sob o nome de Torpex, em minas, cargas de profundidades e em cargas de torpedos. Também empregado como ingrediente em explosivos de granadas e bombas. Produzido através da reação do hexametileno tetra amina com ácido nítrico concentrado.

7- Características das reações de nitração:

- Temperatura:

Processos de nitração, na grande maioria, são reações exotérmicas e a temperatura tem influência direta no curso da reação. Ao elevar a temperatura, a velocidade da reação aumenta, produzindo maior quantidade do nitro composto desejado, porém eleva a quantidade de subprodutos, principalmente derivados supernitrados. Por outro lado, o ácido nítrico é um bom oxidante, cuja atividade aumenta com a temperatura. Compostos orgânicos de partida podem transformar em produtos oxidados sem valor comercial, diminuindo o rendimento do processo e, por vezes, obrigam a uma cuidadosa purificação do derivado nitrado desejado.

Em processos de nitração aromática a temperatura tem controle direto sobre a orientação do grupo nitro, principalmente em derivados aromáticos substituídos, leva a formação de isômeros indesejáveis.

- Mistura:

Reação de nitração pode ocorrer tanto na fase aquosa (ácida) como na fase orgânica, na maioria dos processos, imiscíveis. A mistura promove saturação de uma fase pela outra, permitindo que a velocidade da reação em cada fase mantenha-se constante. A velocidade da mistura tem que ser suficiente para aumentar a superfície de contato entre as fases.

- Solubilidade:

A solubilidade dos nitrocompostos no ácido sulfúrico é fator importante nas reações de nitração, elevação da temperatura aumenta a solubilidade e decresce com a diluição do ácido.

8- Principais processos industriais:

Nitrobenzeno é obtido industrialmente pela nitração direta do benzeno utilizando ácido nítrico diluído ou mistura sulfonítrica como agente de nitração. Rhodia e Bayer produz nitrobenzeno no Brasil utilizando ácido nítrico diluído, empregada praticamente de forma cativa para produção da anilina.

Nitrocelulose é produzida a partir da α -celulose. Nitro Química (Grupo Votorantim) e Imbel (estatal vinculada ao Exército Brasileiro), únicas fabricantes no país, utilizam celulose do línter de algodão como matéria-prima. Empregam mistura sulfonítrica no processo, seguidas do acerto de viscosidade, desidratação e alcoolização.

Indústrias de tintas e vernizes são os principais mercados, onde a produção de tintas automotivas responsável pela maior parte do consumo (laca em retoques de pintura automotiva). Indústrias moveleiras e cosméticos também são mercados importantes, em grande parte para nitrocelulose em solução.

A Imbel emprega nitrocelulose para produção de explosivos de uso militar e civil, absorvendo grande parte da produção, pequena quantidade é destinada às indústrias de tintas e vernizes.

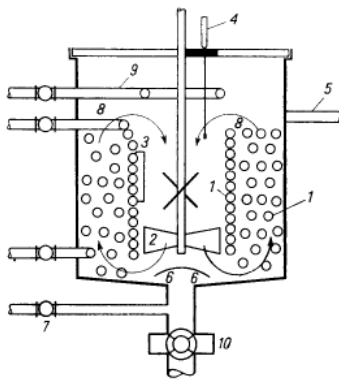
Nitroparafina consumida no país, para os diversos fins, são importadas, não há produção nacional.

9- Características das plantas industriais:

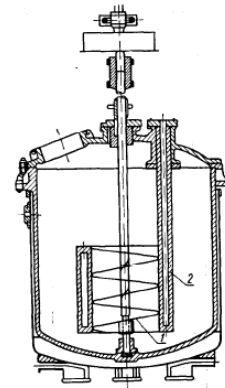
Processos de nitração empregam reatores fechados com controle de temperatura eficientes, providos de sistema de mistura e/ou agitação e coluna de refluxo. Conhecidos como **nitradores**, são construídos com materiais resistentes a ácidos e capacidade que pode variar de 100 a 6.000 litros, dependendo da escala da planta industrial. Para reatores menores, entre 100 e 400 litros, são empregados sistemas de refrigeração por camisa externa e para os de maior capacidade, acima de 500 litros, utilizam sistemas de serpentina interna para aquecimento e/ou refrigeração.

A Figura 04 mostra modelos de nitradores. São utilizados misturadores dos tipos palheta, palheta dobrada, hélice, turbina e de circulação por túnel exterior.

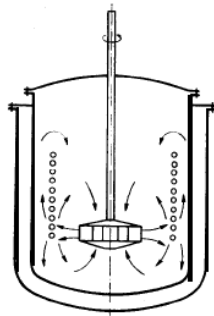
Figura 04 – Modelos de nitradores e sistemas de mistura



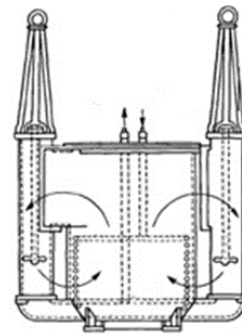
**NITRADOR COM SERPENTINA INTERNA
(MISTURADOR TIPO PÁ)**



**NITRADOR ENCAMISADO
(MISTURADOR EM ESPIRAL)**

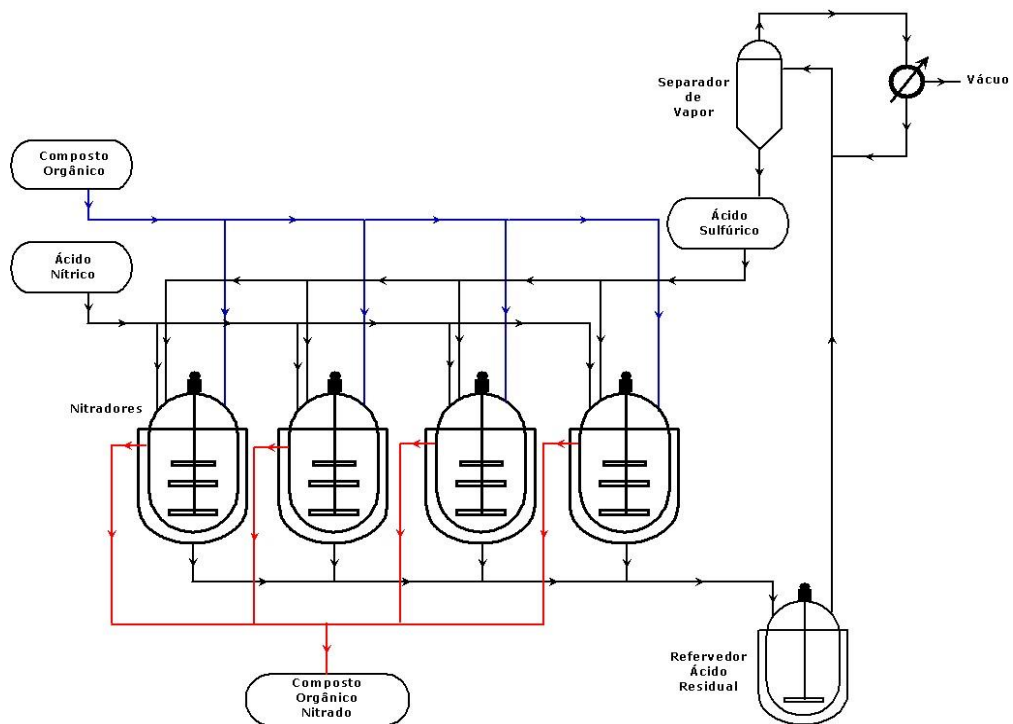


**NITRADOR DE PAREDE DUPLA E SERPENTINA INTERNA
(MISTURADOR TIPO TURBINA)**



**NITRADOR COM SERPENTINA INTERNA
(MISTURADOR TÚNEL EXTERIOR)**

PLANTA INDUSTRIAL PARA NITRAÇÃO
PROCESSO CONTÍNUO (MISTURA SULFONÍTRICA)
NITRADORES INDEPENDENTES



NITRADORES DEPENDENTES

