



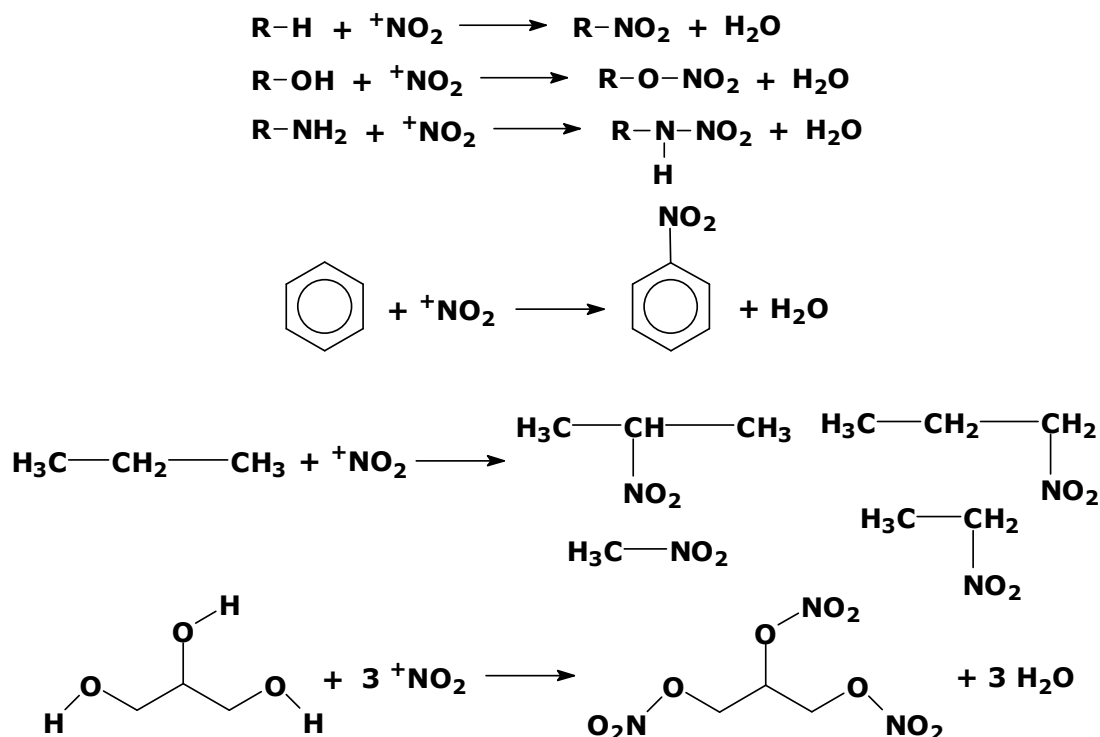
Nitração

Prof. Marcos Villela Barcza

Nitração

1- Introdução:

O processo unitário nitração é definido como introdução irreversível de um ou mais grupos nitro (-NO₂) em uma molécula orgânica. Pode atacar oxigênio para formar éster nitrado ou nitrogênio para obter N-nitro compostos, em especial nitroaminas:



Processo importante em função do amplo leque de possibilidades na utilização prática de nitro compostos como intermediário ou produto final. A presença de grupo nitro em intermediários iniciais torna-se possível obter um número significativo de compostos ativos com ação farmacológica, tais como derivados da anilina e a benzidina. Na indústria de corantes orgânicos, compostos com mais de um grupo nitro, como o ácido pícrico e derivados. Diversos compostos nitrados e ésteres de ácido nítrico possuem propriedades explosivas e são importantes na fabricação de explosivos, civil e militar. Alguns nitros compostos são usados na indústria de perfumaria e também como solventes.

2- Agentes de Nitração:

Diversos reagentes podem ser empregados em processos de nitração:

- Ácido nítrico concentrado, diluído ou fumegante;

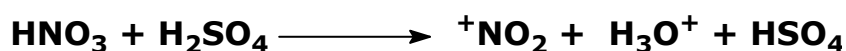
- Nitratos alcalinos em presença de ácido sulfúrico;
- Ácido nítrico com anidrido acético, ácido acético, ácido fosfórico;
- Misturas de ácido nítrico concentrado e ácido sulfúrico concentrado (ou óleum), em diferentes proporções;
- Ácido nítrico em solventes orgânicos inertes (clorofórmio, tetracloreto de carbono, éter, etc.)

O sistema ácido sulfúrico/ácido nítrico, denominado mistura sulfonítrica (MSN), é o reagente mais comum em nitração. Uma mistura sulfonítrica é caracterizada pelas porcentagens em peso de cada componente:

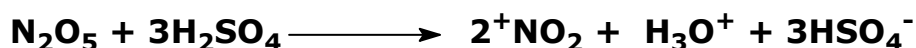
MSN 60/22/18 corresponde a

<p>60% de Ácido Sulfúrico; 22% de Ácido Nítrico; 18% de Água.</p>
--

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



Também são utilizados óxidos de nitrogênio tais como tetróxido de nitrogênio (N_2O_4), gás, ou pentóxido de nitrogênio (N_2O_5), sólido incolor, em presença de ácido sulfúrico:



Para escolher o agente de nitração ideal é necessário conhecer detalhadamente a reação. Reagentes, produto e subprodutos em cada caso, mecanismo de reação, possíveis processos de oxidação que podem ocorrer com o composto orgânico a nitrar, considerações econômicas também são importantes. Os agentes descritos acima são aplicados para todos os tipos de nitrações.

3- Nitração alifática:

Nitroalcanos ou nitroparafinas são importantes pela alta reatividade. Matéria-prima para produção de nitroparafinas são gás natural e petróleo.

Compostos primários e secundários são excelentes intermediários para síntese de muitos derivados; o grupo nitro pode ser modificado em outros grupos funcionais (Figura 01).

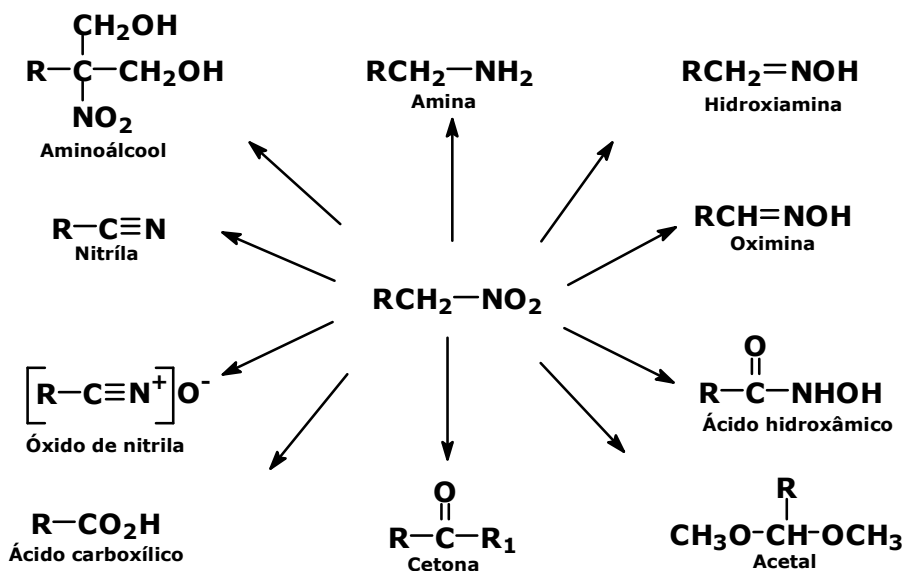


Figura 01 – Derivados obtidos a partir de nitrocompostos alifáticos

4- Nitração aromática:

Nitro compostos aromáticos são terciários, formam um grupo separado, diferente dos nitros derivados alifáticos em vários aspectos e, por este motivo, merecem atenção especial.

A ligação de grupos nitro nos anéis aromáticos afeta a sua reatividade. Por exemplo, grupos nitro nas posições *orto* ou *para* em relação uns aos outros são bastante reativas, e um deles pode ser substituído de forma relativamente fácil. Somente os grupos nitro na posição *meta* são estáveis.

Compostos aromáticos nitrados derivados de benzeno, tolueno, xilenos e naftaleno são importantes nas aplicações como explosivos, lubrificantes, inibidores de polimerização e corrosão, como intermediários químicos com ênfase na obtenção de aminas aromáticas, corantes orgânicos, etc.

O agente de nitração ($^+\text{NO}_2$) 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, dependendo do substituinte. Predomina-se o isômero cuja posição é favorecida pelo substituinte.

Nitrobenzeno e nitrotoluenos são exemplos clássicos da nitração aromática. Ambos são obtidos através da reação direta do benzeno e tolueno com ácido nítrico ou mistura sulfonítrica.

Um ou dois grupos nitro podem ser introduzidas por nitração direta do benzeno; já a introdução de um terceiro grupo nitro é realizada com grande

dificuldade e baixos rendimentos. Por esta razão, tri-nitro derivados de benzeno são preparados por métodos indiretos. Derivados nitrados do benzeno como o tetra ou hexa nitrobenzeno também são conhecidos e igualmente obtidos por métodos especiais; *m*-dinitrobenzeno é considerado o mais importante.

Com o tolueno, é possível a introdução de até três grupos nitro através de nitração direta, tetra-nitro tolueno somente pode ser obtido por métodos indiretos. De todos os nitro derivados de tolueno, trinitrotolueno (TNT) é o mais importante, com amplo destaque na área de explosivos. É simples, a sua fabricação 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. Além disso, sua toxicidade é baixa e, portanto, se compara favoravelmente com outros nitro compostos aromáticos.

Semelhantes aos nitroalcanos, derivados nitrados aromáticos também são importantes em função da alta reatividade. São excelentes intermediários para síntese de muitos produtos. A Figuras 02 a e b apresentam principais rotas industriais para obtenção de compostos orgânicos a partir do nitro benzeno. Destacam-se derivados da anilina e nitroso benzeno, com os respectivos intermediários, importantes na indústria de corantes orgânicos:

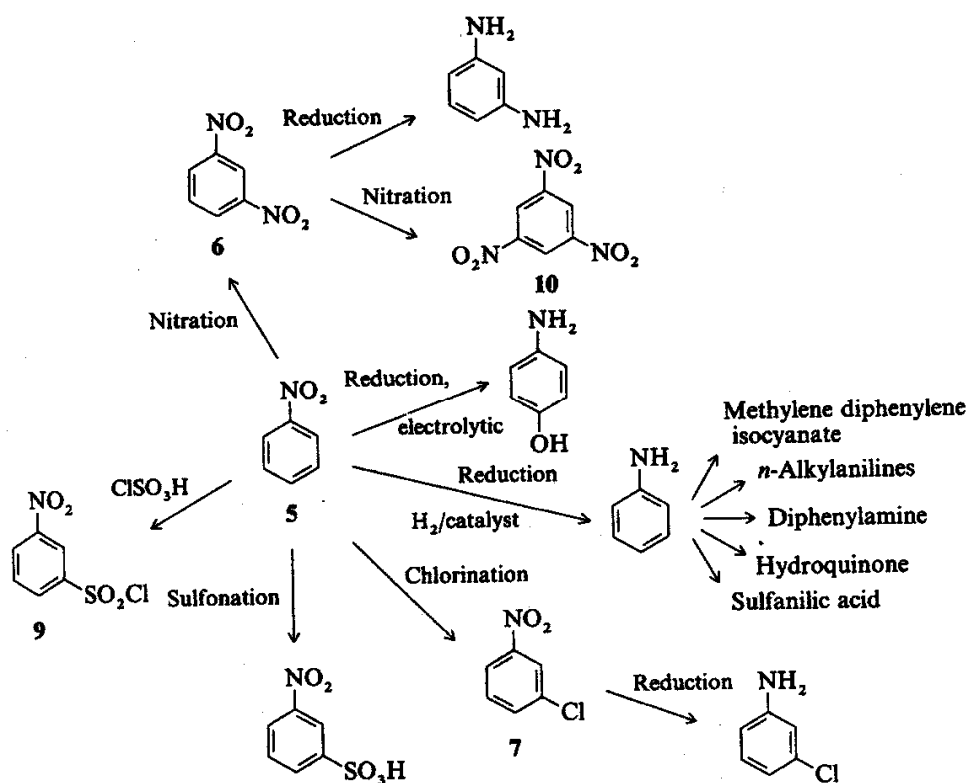


Figura 02 a – Derivados obtidos a partir do Nitrobenzeno

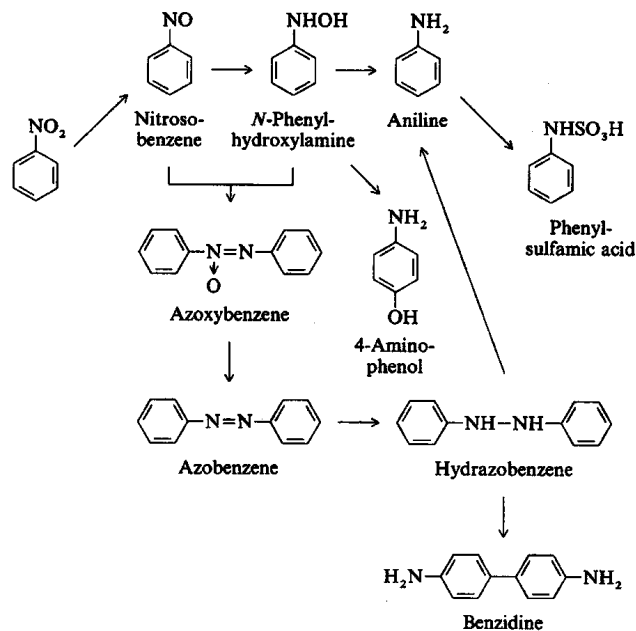


Figura 02 b – Derivados obtidos a partir do Nitrobenzeno

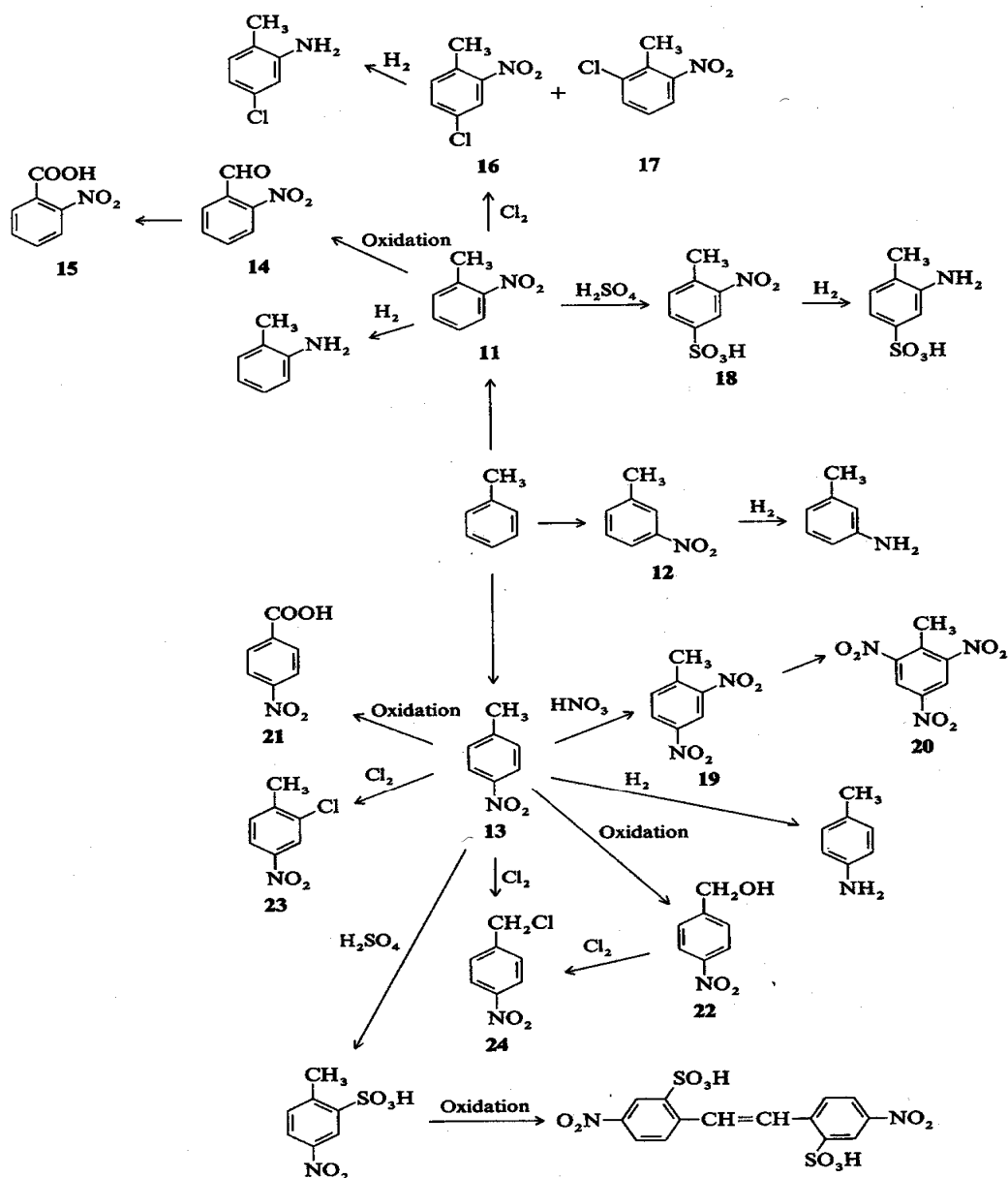
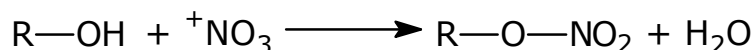


Figura 03 – Derivados obtidos a partir do Nitrotolueno

Os isômeros do nitrotolueno são importantes na obtenção industrial de produtos, final e intermediário (Figura 03).

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:

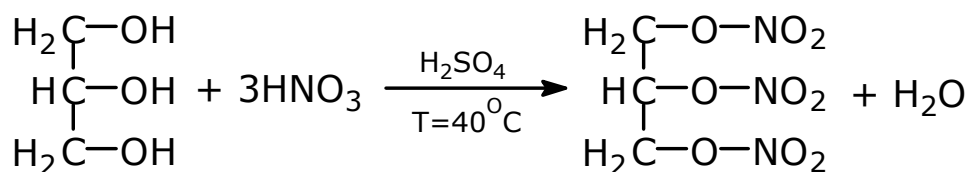


Os principais produtos são obtidos a partir da glicerina, álcool pentaeritritol, celulose, empregados como propelentes e explosivos de grande poder de explosão.

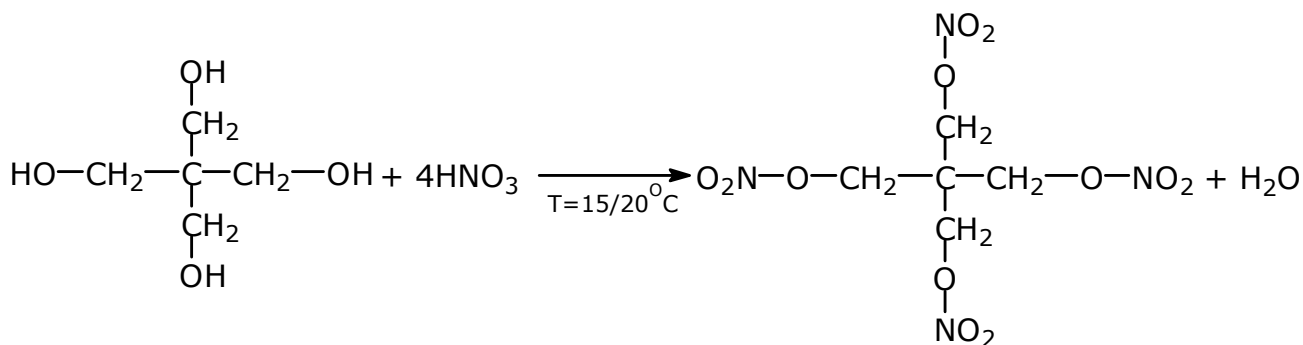
Nitroglicerina, nitrocelulose e tetranitrato de pentaeritritol estão entre os mais poderosos explosivos. As desvantagens dos nitratos orgânicos estão relacionados a alta sensibilidade ao choque, a fricção e temperaturas elevadas do que nitro compostos. Além disso, podem sofrer decomposições hidrolíticas com muita facilidade, aumentando o risco de estocagem por longos períodos.

As reações de obtenção dos ésteres nitratos geralmente ocorrem em temperaturas próximas à ambiente, sendo necessário refrigeração para remover o calor de reação liberado.

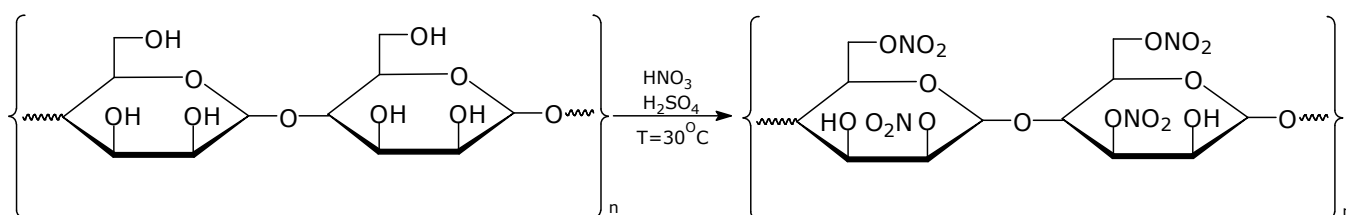
Nitroglicerina, um dos explosivos mais antigos que se conhece e mais utilizado. É o componente mais popular dos chamados alto-explosivos, como por exemplo, a dinamite e explosivos de base dupla. Produzido pela reação da glicerina com mistura sulfonítrica:



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.

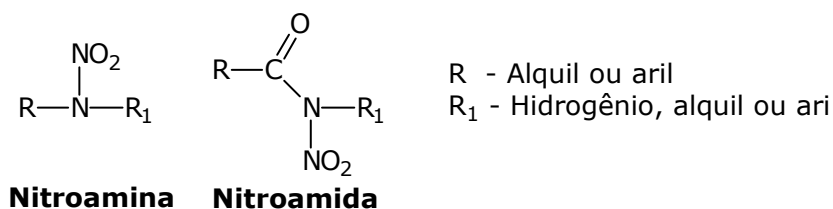


Nitrocelulose, considerada uma das mais antigas resinas sintéticas, é utilizada na fabricação de tintas e vernizes de alta performance e principal matéria-prima na produção de pólvora e dinamite. Obtida a partir da nitração da celulose de algodão ou madeira com mistura sulfonítrica. Esta reação de não é completa.



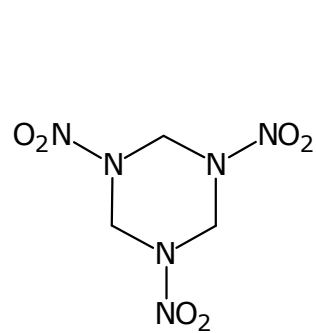
6- N-Nitro compostos:

Incluem nitro aminas e nitro amidas; N-nitro compostos encontram aplicações como propelentes, explosivos e obtenção de fármacos:

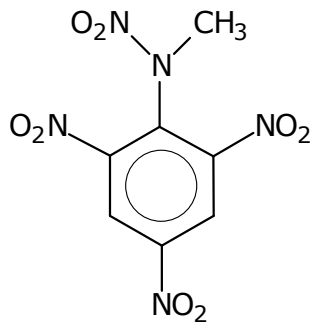


Tetril, 2,4,6 trinitrofenilmetilnitroamina, é utilizado principalmente como carga básica em espoletas de detonação em explosivos militar e civil. É um alto-explosivo extremamente poderoso, com grande poder de ruptura. Preparado pela ação de mistura sulfonítrica sobre dimetilaniлина, numa nitração em múltiplas etapas. Também pode ser produzido através de alquilação do 2,4 dinitroclorobenzeno com metilamina seguida de nitração.

Trimetilenotrinitramina, conhecida como RDX ou ciclonita, é um dos explosivos mais poderosos conhecidos atualmente. O RDX é usado, em mistura com o TNT e alumínio, sob o nome de Torpex, em minas, cargas de profundidades e em cargas de torpedos. Também é empregado como ingrediente em explosivos de granadas e bombas. Produzido através da reação de nitração destrutiva do hexametenotetramina com ácido nítrico concentrado.



Trimetilenotrinitramina
(RDX ou Ciclonita)



2,4,6 Trinitrofenilmetilnitroamina
(Tetрил)

7- Características da nitração:

- **Temperatura:**

Processos de nitração, na grande maioria, são reações exotérmicas e a temperatura influencia diretamente o curso da reação. Ao elevar a temperatura aumenta o grau de nitração, obtendo maior quantidade de produto nitrado e subprodutos, principalmente compostos supernitrados. Por outro lado, o ácido nítrico é um bom oxidante, cuja atividade aumenta com a temperatura; compostos orgânicos empregados podem transformar em produtos oxidados sem valor comercial diminuindo o rendimento do processo e, por vezes, obrigam a uma cuidadosa purificação do derivado nitrado principal. Nas nitrações aromáticas a temperatura tem influência direta sobre a orientação do grupo nitro, principalmente em derivados aromáticos substituídos, levando a formação de isômeros indesejáveis.

- **Agitação:**

Reação de nitração pode ocorrer tanto na fase aquosa (ácida) como na fase orgânica. Com agitação é possível que cada fase encontra-se sempre saturada pela outra e, nestas condições, a velocidade de reação em cada fase é constante. A velocidade de agitação tem que ser o 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, a medida que aumenta a temperatura, cresce a solubilidade e esta diminui com a diluição do ácido.

8- Principais processos industriais no Brasil:

Nitrobenzeno é obtido industrialmente pela nitração direta do benzeno utilizando ácido nítrico diluído ou mistura sulfonítrica como agente de nitração. A Rhodia e Bayer produzem nitrobenzeno no Brasil pelo processo de nitração utilizando ácido nítrico diluído. Praticamente toda a produção é consumida cativamente para fabricação de anilina.

Nitrocelulose é obtida pela nitração da α -celulose com mistura sulfonítrica. A Nitroquímica (Grupo Votorantim) e Imbel (Estatual vinculada ao Exército Brasileiro), únicas fabricantes brasileiras, empregam celulose de linter de algodão como matéria-prima. Utilizam o processo de nitração com mistura sulfonítrica e neutralização com hidróxido de sódio, seguidas do acerto de viscosidade, desidratação e alcoolização.

A indústria de tintas e vernizes é o principal mercado, sendo a produção de tintas automotivas responsável pela maior parte do consumo (laca em retoques de pintura automotiva). As indústrias de móveis e cosméticos são mercados para a nitrocelulose em solução. A Imbel é responsável exclusiva na fabricação de pólvoras e dinamites absorvendo grande parte da sua produção para esta finalidade.

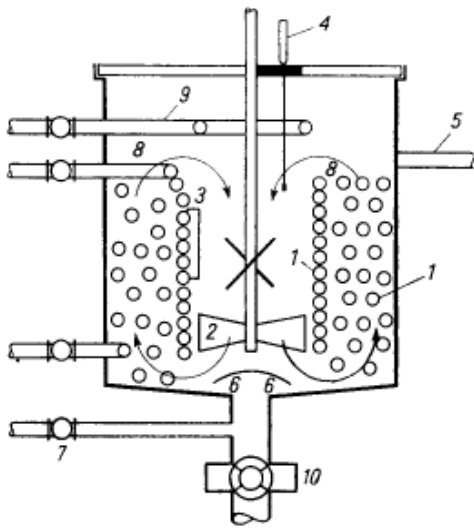
O Brasil importa toda a nitroparafina consumida, tanto para uso direto como na produção de derivados.

9- Principais características das plantas industriais:

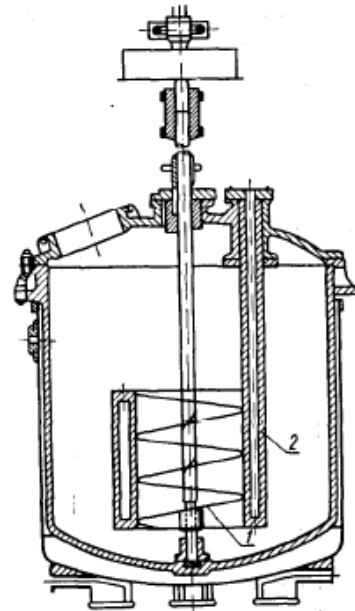
Processos de nitração empregam-se reatores fechados com controle de temperatura eficientes, providos de agitação e coluna de refluxo. Os reatores, conhecidos como *nitradores*, são de materiais resistentes a ácidos (aço inox) com capacidade que pode variar de 100 a 6.000 litros, dependendo do processo. Para reatores menores, entre 100 e 400 litros, utilizam sistema por camisa externa e os de maior capacidade, acima de 500 litros, utilizam sistemas de serpentina interna para aquecimento e/ou refrigeração.

São utilizados agitadores dos tipos palheta, palheta dobrada, hélice, turbina e de circulação por túnel exterior.

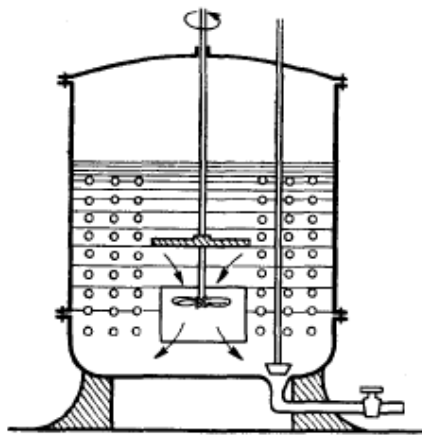
A Figura 04 mostra modelos de nitradores.



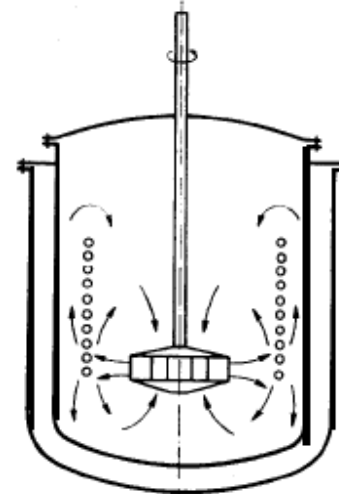
**Nitrador com serpentina interna
(Agitador pá)**



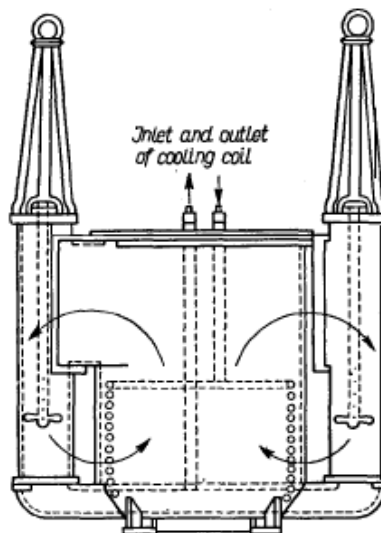
**Nitrador encamisado
(Agitador espiral)**



**Nitrador com serpentina interna
(Agitador hélice)**



**Nitrador encamisado e serpentina interna
(Agitador turbina)**

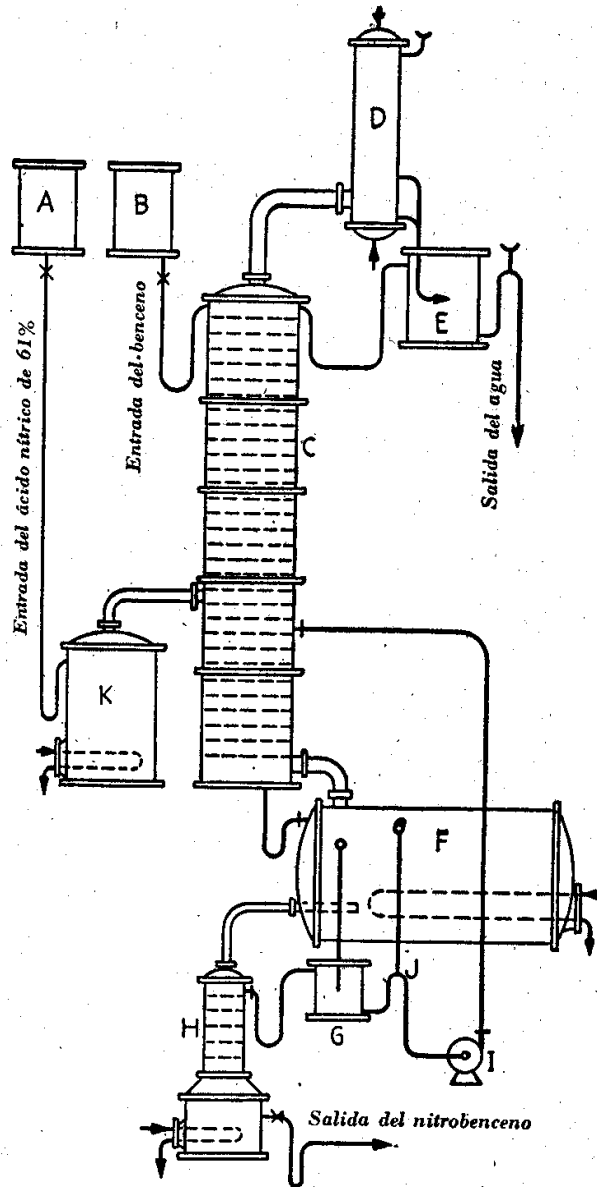
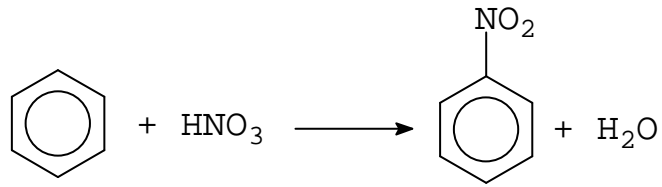


**Nitrador com serpentina interna
(Agitador túnel exterior)**

Figura 03 – Modelos de nitradores e sistemas de agitação

Nitrobenzeno

Processo Contínuo (Ácido Nítrico diluído)

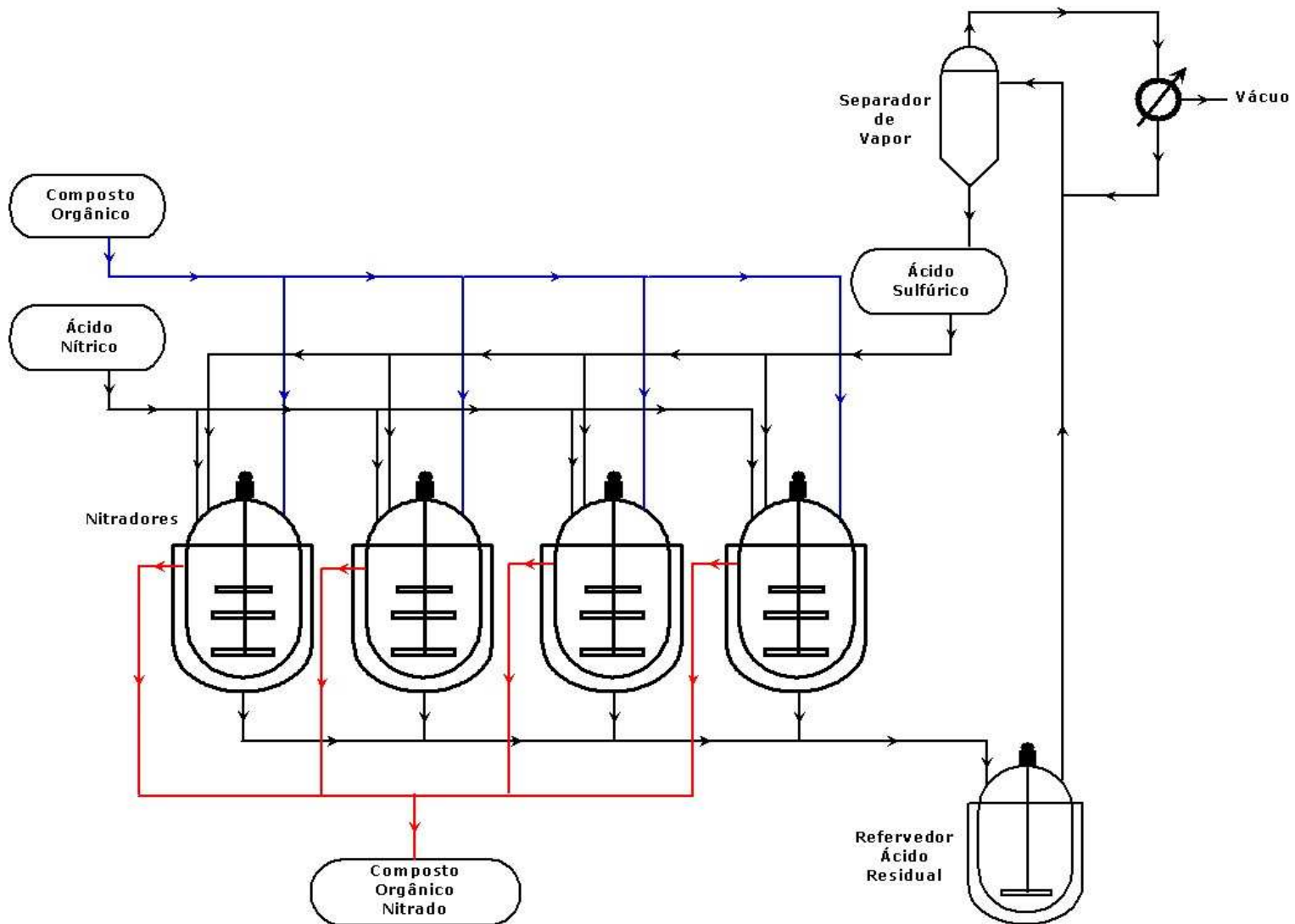


- A:** Depósito de ácido nítrico;
- B:** Depósito de benceno;
- C:** Coluna de nitración;
- D:** Condensador;
- E:** Decantador;
- F:** Refervedor;
- G:** Decantador;
- H:** Coluna de destilação;
- K:** vaporizador.

Descrição do processo

- Ácido nítrico com concentração aproximada de 61% sai do depósito A e é vaporizado no vaporizador K;
- Entra vaporizado na coluna de nitração com o benzeno do depósito B e benzeno recuperado procedente do decantador E;
- Os reagentes passam para o refeedor F, aquecida com vapor, onde o ácido nítrico é disperso nas fases aquosa e orgânica;
- A coluna de nitração, de pratos, é projetada de tal forma que retêm uma parte dos reagentes para possibilitar operação contínua do processo;
- Os produtos do refeedor passam por uma pequena coluna de destilação. Esta coluna é mantida a uma temperatura ligeiramente superior a 118° C para separar benzeno/ácido nítrico residual e nitrobenzeno (PE=280° C);
- No decantador G separa-se nitrobenzeno bruto (com benzeno) e ácido nítrico; por meio da bomba I o ácido nítrico recuperado (60 a 68%) é enviado de volta a coluna de nitração. Também é recuperado nitrobenzeno bruto pelo fundo da coluna de nitração;
- Da coluna de nitração sai a 72-78° C um mistura azeotrópica benzeno e água; quando trabalha com uma relação de refluxo adequada, praticamente não há resíduo de ácido nítrico no condensador D;
- O condensado passa no decantador E, separa continuamente a água produzida na nitração, mantendo o ácido nítrico no sistema, e benzeno que retorna para a coluna.

Planta para nitração
Processo Contínuo (Mistura sulfonítrica)
Nitradores independentes



Planta para nitração

Processo Contínuo (Mistura sulfonítrica)

Nitradores dependentes

