



*Escola de Engenharia de Lorena
EEL-USP*



Nitrocelulose
Nitroglicerina
Tetranitrato de pentaeritritol
(Nitropenta)

Prof. MSc. Marcos Villela Barcza

Nitrocelulose

1. Introdução:

1.1. Celulose:

Matéria-prima para a produção da nitrocelulose. Madeira e linter de algodão são as principais fontes de obtenção de celulose; utilizam-se polpas com mais de 98% de pureza. É um polímero de alto peso molecular, de estrutura linear, que tem como unidade repetidora a β -D-glucose ($C_6H_{10}O_5$)_n ao longo de sua cadeia, chegando a ter de 1.500 a 10.000 unidades ou mais, podendo atingir peso molecular de até 300.000 (Figura 01).

Cada unidade de β -D-glucose contém uma hidroxila primária e duas hidroxilas secundárias que representam papel importante na transformação química da celulose em nitrocelulose. São estes grupos funcionais que reagem parcialmente com ácido nítrico formando a nitrocelulose. Os grupos hidroxílicos primários apresentam maior reatividade que os secundários sendo os primeiros a reagirem durante a nitração.

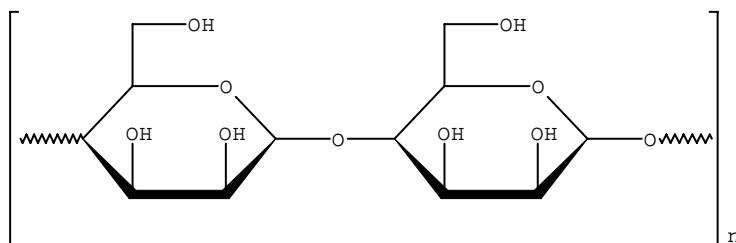


Figura 01 – Molécula da Celulose

Por um processo de imersão, faz-se a nitração da celulose com mistura sulfonítrica.

1.2. Nitrocelulose:

É considerada uma das mais antigas resinas sintéticas utilizadas na fabricação de tintas e vernizes de alta performance. Produzida pela primeira vez há mais de 160 anos, passou a ser largamente empregada em tintas após a 1ª Guerra Mundial.

A nitrocelulose representou um marco no desenvolvimento da indústria de tintas mundial, foi responsável pela popularização das lacas automotivas e industriais, propiciando acabamentos de fácil aplicação, rápida secagem e alto desempenho. Devido à sua rápida secagem, foi o principal fator que tornou possível a produção em massa na indústria automobilística (Figura 02).

Por tratar-se da resina de mais rápida secagem, é usada em segmentos como repintura automotiva, seladores e acabamentos para madeira, tintas de impressão por rotogravura e flexografia, cosméticos (esmalte de unha) e acabamentos para couro, além de diversas outras aplicações, mesmo com o aparecimento de novos sistemas de resinas.

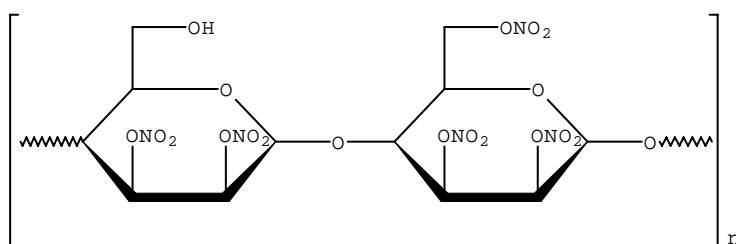


Figura 02 – Molécula da Nitrocelulose

Há muito tempo foram detectadas propriedades explosivas do algodão nitrado. A descoberta de métodos de gelificar o material, transformando-o numa massa uniforme e densa, de aparência resinosa, reduziu a superfície e a rapidez da explosão. Com a descoberta de métodos apropriados de estabilização, para prolongar a vida em depósitos, a nitrocelulose logo deslocou a pólvora negra como propelente militar. É uma das principais matérias-primas para pólvoras e dinamites.

O grau de polimerização da nitrocelulose é determinado pelo número médio de β -D-glucose que existe em uma molécula de resina. O índice nos revela a viscosidade do produto. A nitrocelulose pode ser umectada em etanol ou em isopropanol.

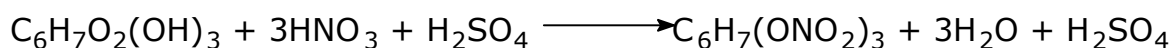
O processo de fabricação consiste na purificação do linter bruto para obtenção de celulose, nitração da celulose com mistura sulfonítrica, estabilização e fervimentos para extração de ácido residual ocluso nas fibras da NC.

Durante o processo, algumas variáveis são controladas de acordo com a necessidade de sua aplicação. Os diferentes tipos do produto são caracterizados principalmente em relação ao teor de nitrogênio e à viscosidade (ou grau de polimerização).

A nitrocelulose com alto teor de nitrogênio possui entre 11,8% a 12,3% do elemento em sua fórmula. O produto tem boa solubilidade em ésteres, cetonas e glicóis e é insolúvel em álcoois, exceto com metanol e quando em mistura com os solventes acima. Atua com solvente nas áreas de tintas e vernizes. O produto com baixo teor de nitrogênio possui entre 10,8% a 11,3% do componente em sua fórmula e tem boa solubilidade em álcoois, sua maior aplicação encontra-se na fabricação de filmes. Nitrocelulose com teor de nitrogênio acima de 12,5% a 13,6%, praticamente insolúvel em álcoois, são destinadas na fabricação de pólvoras e cargas para diversos explosivos de aplicações civil e militar.

2. Processo Industrial:

Existem três grupos hidroxila por unidade fundamental de unidade de β -D-glucose que podem ser esterificados pelo ácido nítrico representada pela seguinte reação:



É possível alcançar um teor teórico de nitrogênio próximo de 13,6%, o mais elevado entre os produtos comercialmente obtidos.

2.1. Descrição do processo:

- 1ª Etapa: Purificação do linter bruto

Nesta primeira etapa, a purificação do linter de algodão ocorre através de dois tratamentos, mecânico e químico.

Linters brutos são estocados em fardos com aproximadamente 200 Kg, algodão bruto com coloração bege claro, indicando pequena presença de óleo. Inicialmente são retiradas impurezas *grossas* tais como: cascas, ramos, sementes, areia, pedras. Após, são colocados na desfiadeira, desfiado e enviado por uma esteira, que contém um imã, para a retirada de partículas metálicas. Segue para uma centrífuga que opera a pressão negativa, para eliminar finos do linter. Esses

finos, considerados impurezas, são mandados para filtros manga, onde ficam armazenados.

O linter livre de impurezas segue para o tratamento químico, em uma autoclave recebe uma solução de soda cáustica diluída (NaOH). Sob pressão e elevação de temperatura, há o processo de desgorduramento, onde são eliminadas proteínas, ceras, graxas e gorduras que envolvem as fibras. Também, a soda reage com a lignina do linter e a deixa solúvel em água. Faz-se lavagem com água visando retirar resíduos da solução de soda do linters.

O tratamento químico é finalizado com processo de alvejamento com solução de hipoclorito de cálcio ou sódio, também sob pressão e elevação de temperatura. Novamente, faz-se lavagem com água para a retirada do excesso de solução de hipoclorito.

Com a finalidade de corrigir o pH do linters, uma solução de ácido sulfúrico também é circulada dentro da autoclave. Utilizando uma centrífuga, o excesso de água é extraído, ficando com $\approx 30\%$ de umidade. Depois, transportada por tubulações para uma secadora com circulação de vapor, onde a umidade final alcança $\approx 6\%$ e segue para o afofamento das fibras e posteriormente, preparação para a nitração.

- 2ª Etapa: Nitração da celulose

A celulose preparada é colocada em silos para a alimentação dos reatores (nitradores). É transportada através de roscas sem fim para uma balança. Após a pesagem a celulose é colocada nos nitradores (Figura 03), normalmente em séries de cinco, junto com a mistura sulfonítrica (MSN) com composição aproximada e específica de acordo com tipo de nitrocelulose (NC) a ser preparada, segundo tabela abaixo:

Tipo de NC	% N ₂	% Ac. Sulfúrico	% Ac. Nítrico	% Água
Baixa	11,3 - 12,3	57,3 - 57,6	26,0	16,4 - 16,7
Explosivo	12,5 - 13,6	59,0 - 66,0	26,0	8,0 - 15,0

Esta MSN é resfriada em trocadores de calor do tipo casco-tubo a uma temperatura próxima de 30° C. A reação de nitração ocorre nesta temperatura durante aproximadamente 25 minutos. Toda carga do nitrador é descarregada numa centrífuga, onde os ácidos residuais são separados do nitrato de celulose.

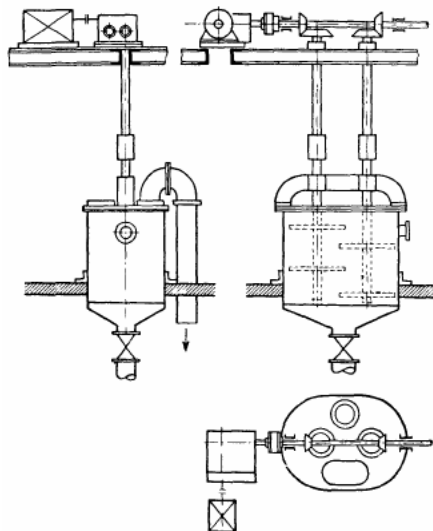


Figura 03 – Reator (Nitrador).

Os ácidos utilizados são parcialmente concentrados, para reutilização, ou são encaminhados para desnitrificação e concentração do ácido sulfúrico.

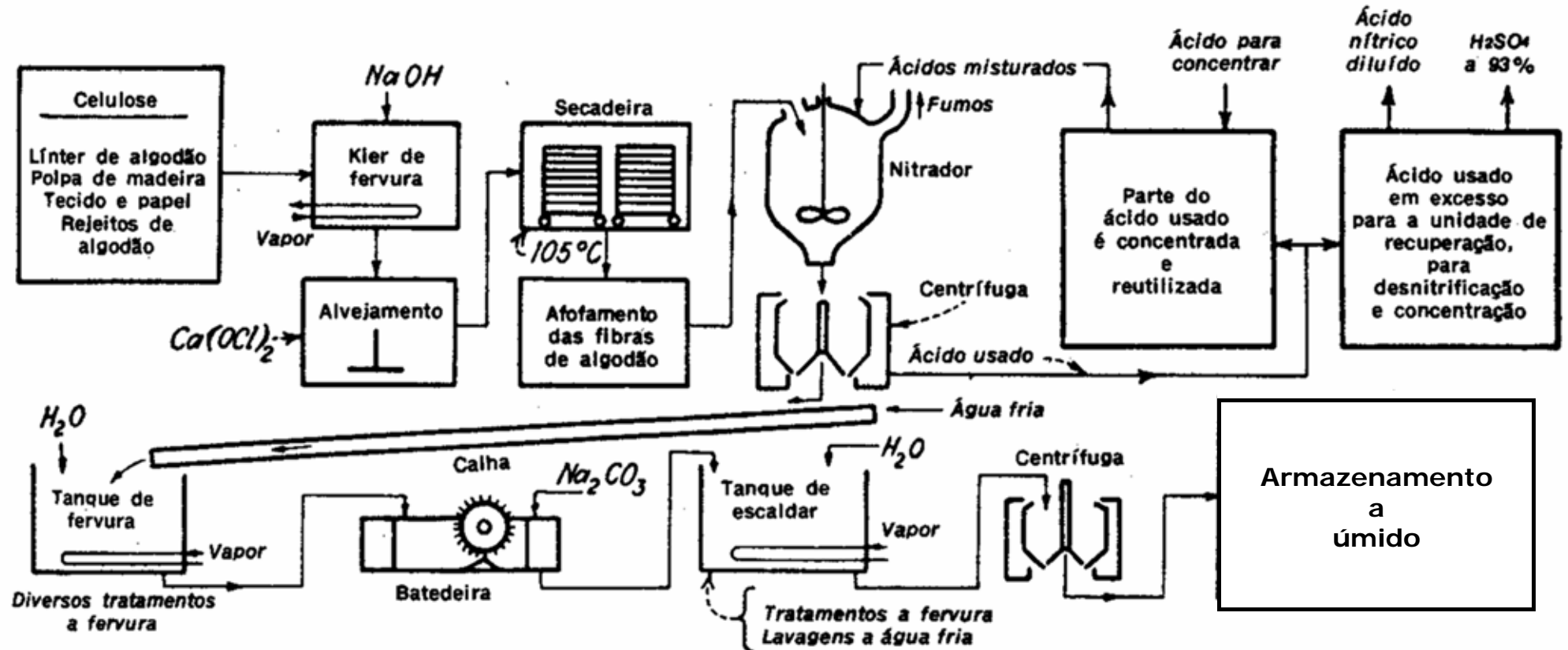
O produto nitrado segue para os refervedores sem pressão, onde é adicionada água para remover o ácido. Nesses refervedores dependendo do grau de nitração, o produto pode ficar de 2 horas (baixa nitração) até 70 horas (alta nitração). A temperatura dentro dos refervedores é mantida a 98°C.

Em toda reação de nitração ocorre também uma reação de sulfonação e por isso é necessária a remoção dos produtos sulfonados. A nitrocelulose que está nos refervedores sem pressão é mandado para as autoclaves onde será feita a retirada desses produtos para garantir a sua estabilidade. Esta autoclave trabalha a elevadas temperaturas ($\approx 142^{\circ}\text{C}$) e pressões acima da atmosférica. Também ocorre hidrólise para diminuir o peso molecular da nitrocelulose.

Após a retirada dos sulfonados, ainda resta um pouco de ácido nítrico necessitando de nova lavagem, que pode ser à quente, frio ou alcalina (com carbonato de sódio ou cálcio) à pressão ambiente. A lavagem alcalina é feita na nitrocelulose para fabricação de explosivos. Na utilização como solvente ou fabricação de filmes, a nitrocelulose produzida é lavada apenas com água fria para retirar a acidez. Após, segue para uma centrífuga com uma peneira de 100 mesh onde será feito o controle da umidade final ($\approx 28\%$).

Para utilização na obtenção de explosivos o teor de água na nitrocelulose é reduzido a um valor mais baixo mediante a percolação com álcool (etanol). É colocada em centrífuga e o álcool é pulverizado para garantir uma distribuição uniforme e obter um produto homogêneo. Nesta etapa a nitrocelulose não é inflamável.

2.2. Fluxograma do processo:



Nitroglicerina

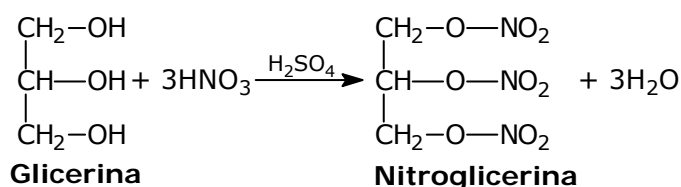
1. Introdução:

A nitroglicerina foi o primeiro alto-explosivo a ser empregado em grande escala. É um líquido com a aparência da glicerina original. Muito sensível a choques e congela a 13,3°C; o sólido é menos sensível. Uma vez que, na fase sólida, tem a tendência de explodir de forma incompleta; a nitroglicerina congelada deve sempre ser descongelada antes do emprego. Para torná-la mais fácil e mais segura de manusear, é usualmente transformada em dinamite e componente de outros explosivos de base dupla e tripla. Também é importante composto orgânico na indústria farmacêutica, usado isoladamente ou intermediário na obtenção de princípios ativos.

2. Processo Industrial:

2.1. Descrição do processo:

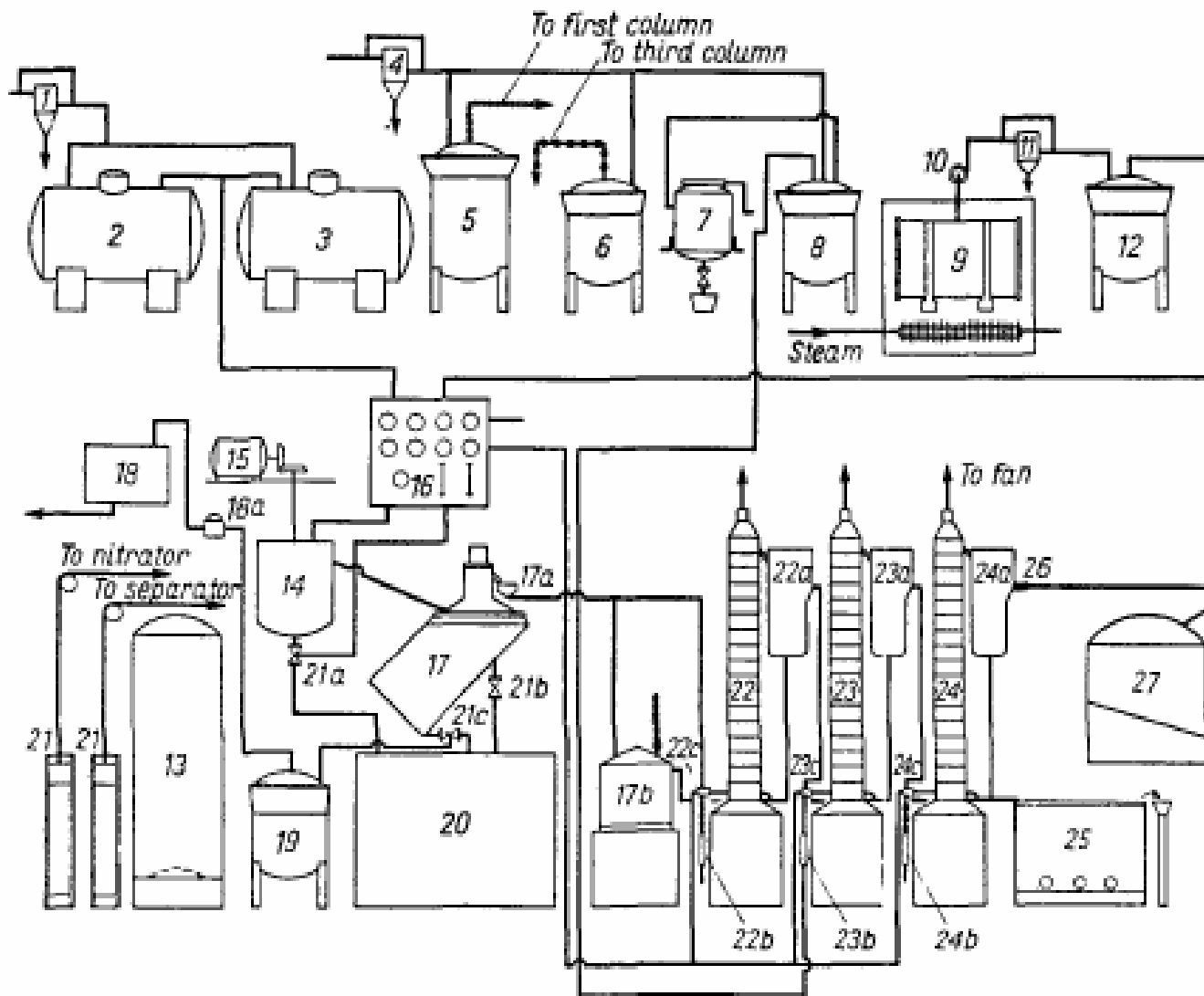
Processo contínuo da reação da glicerina e mistura sulfonítrica:



Ácidos nítrico e sulfúrico são filtrados em filtro de placa (1), transferidos a partir dos tanques (2 e 3) para o nitrador (14). Glicerina aquecida (9) e filtrada (11) é enviada ao nitrador a partir do tanque (12) com pressão controlada (1,5 atm) e temperatura de $\approx 40^\circ\text{C}$ para não ocorrer variação da viscosidade; mesmos valores de temperatura e pressão são consideradas para a MSN. A reação se completa entre 60 e 90 minutos a uma temperatura de $\approx 40^\circ\text{C}$, mantida através de sistema de resfriamento por trocador de calor interno e pressão de 1,5 atm.

Nitroglicerina é descarregada e enviada ao primeiro separador orgânico (17) onde ocorre a separação dos ácidos residuais, enviados para reutilização no processo, e nitroglicerina bruta. A partir do separador orgânico (17) a nitroglicerina bruta é enviada para uma série de colunas lavadoras com recheio de anel de raschig de vidro (22, 23 e 24). Estas colunas têm por finalidade a remoção dos ácidos residuais que ainda persistem. Na primeira coluna é lavada com água fria, imediatamente enviada para a segunda, onde é colocada uma solução quente de carbonato de sódio a 3% e, finalmente, na última coluna a nitroglicerina é lavada com água fria. Nos fundos e topos destas colunas ocorrem as separações entre as fases aquosa, enviada para o tanque de solução de carbonato (8) e orgânica. A Nitroglicerina retirada pelo topo da última coluna é filtrada (28) e imediatamente enviada para separador orgânico, tipo "labirinto", onde é retirada com alta pureza (97-99%) e isenta de ácidos residuais e água. A fase aquosa retirada da última coluna é enviada para um outro separador orgânico, também tipo "labirinto" para recuperação de nitroglicerina remanescente.

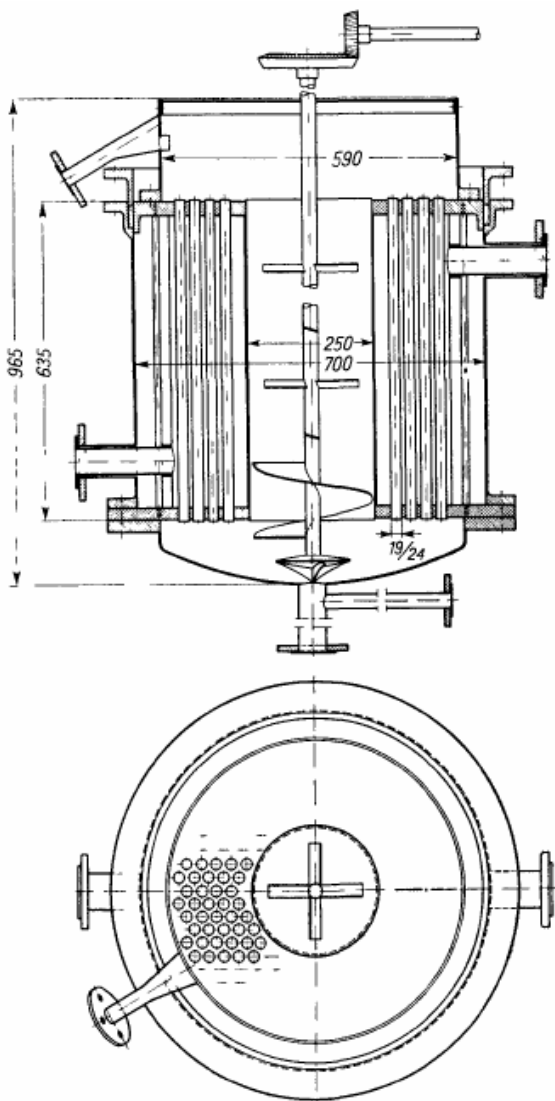
2.2 Fluxograma do processo:



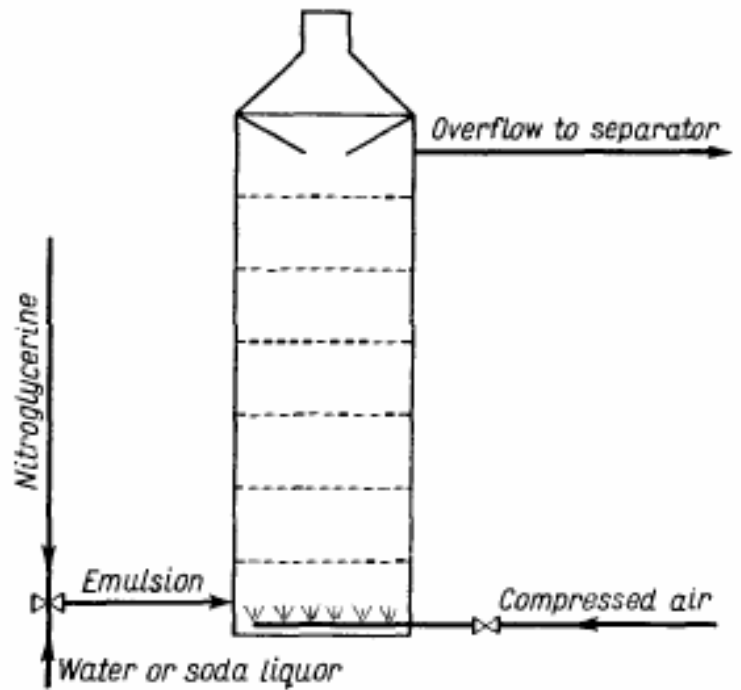
Legenda:

1, 4 e 11- Filtros; 2 e 3- Tanques de preparação da MSN; 5 e 6 – Sistema de H₂O quente e fria; 7 e 8 - Sistema de preparação de solução de NaCO₃; 9, 10 e 12- Sistema de preparação da glicerina; 13 – Compressor de ar; 14- Nitrador; 17- Separador orgânico; 18 e 19- Tanques de ácido residual; 20- Tanque de emergência; 22, 23 e 24- Colunas lavadoras; 25 e 29- Separador orgânico tipo "labirinto"; 27- Separador orgânico; 28- Filtro; 30- Nitroqlicerina purificada

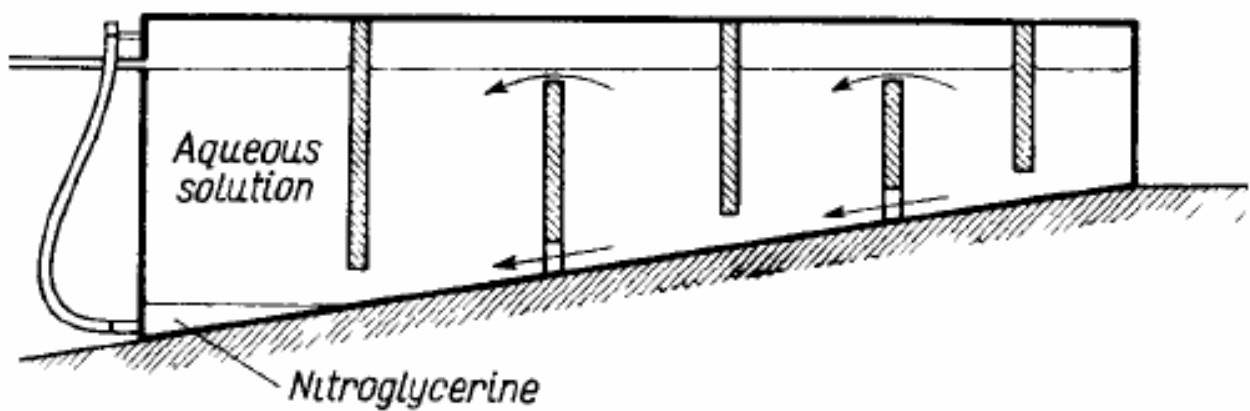
Detalhes de alguns equipamentos - Nitroglicerina



Nitrador



Coluna lavadora



Separador orgânico tipo "labirinto"

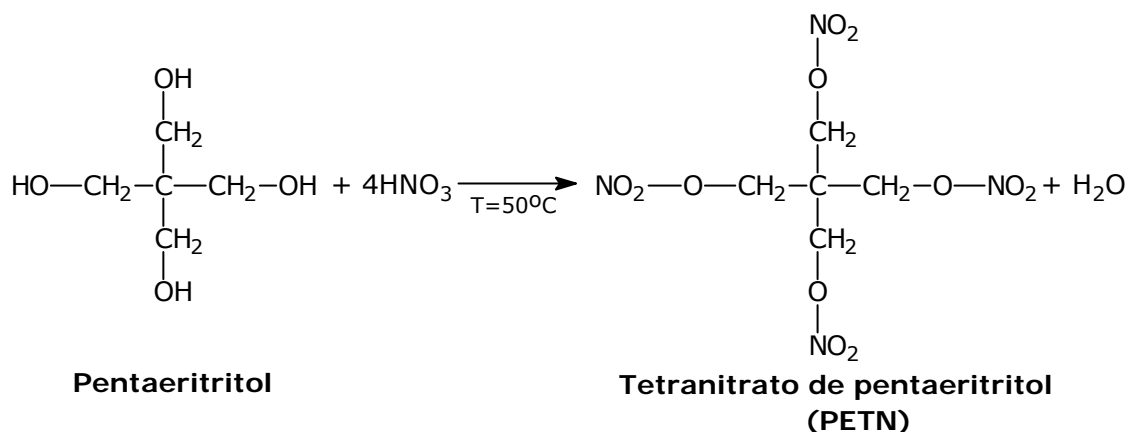
Tetranitrato de pentaeritritol (Nitropenta)

1. Introdução:

Tetranitrato de pentaeritritol conhecido como PETN ou nitropenta, é um sólido branco com PF entre 140-141^oC. Possui alta resistência química e baixa sensibilidade ao impacto ou fricção. Explosivo muito utilizado nas áreas militar, como alto-explosivo e civil, como explosivo plástico em minas e demolições.

2. Processo industrial:

Processo semicontínuo da reação entre o álcool pentaeritritol e ácido nítrico concentrado:



Ácido nítrico concentrado (98-99%) em seguida álcool pentaeritritol são colocados no nitrador a uma temperatura entre 15^oC e 20^oC e tempo de reação de ≈40 minutos. Esta temperatura é mantida através de sistema de refrigeração por serpentina interna com solução de nitrato de sódio a ≈-5^oC. Ao final do tempo citado o efluente do nitrador (1) é enviado para o nitrador (2) onde a reação será finalizada. Imediatamente é colocada uma batelada de reagentes no nitrador (1) e uma nova reação é iniciada.

A suspensão de cristais de nitropenta em ácido nítrico, concentração de 80%, é transferido para o tanque de diluição (3) com quantidade de água suficiente para abaixar a concentração do ácido para 30%, mantendo a temperatura abaixo de 20^oC. Após, a suspensão é enviada para o conjunto de filtros à vácuo do tipo Nutsche, ácido residual é recolhido pelo fundo, recuperado e reutilizado no processo. Os cristais de nitropenta são recolhidos no tanque de lavagem (5), lavados com água e filtrados (6), transferidos para o tanque de neutralização (7) com solução de soda ou potassa a 60^oC por ≈1,5 hora, imediatamente filtrados à vácuo, em funil de Nutsche, água mãe é descartada.

Os cristais de nitropenta, com ≈10% de água são enviados para recristalização em acetona no tanque (9). Este processo é levado a uma temperatura de ≈45^oC, também é colocado uma pequena quantidade de soda ou potassa. Imediatamente é filtrado à quente (10) para retirada das impurezas insolúveis e recolhido em um segundo tanque de diluição (11). Aqui é adicionado água até que a concentração de acetona no meio fique entre 50 e 55%. Esta mistura é enviada para uma série de concentradores (13) onde a concentração de acetona é diminuída, através de processo de evaporação, de tal forma que, no

último equipamento somente traços de acetona são detectados. Acetona é recolhida, recuperada e reutilizada. A suspensão, ainda quente, é resfriada e os cristais, insolúveis na água, são filtrados (12). O tetranitrato de pentaeritritol obtido possui pureza entre 97 e 99%

2.2 Fluxograma do processo:

