

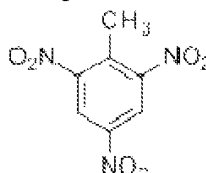
**MÉTODO DE SECAGEM DE ÁGUA VERMELHA PROVENIENTE DO
PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE TRINITROTOLUENO, PÓ E PRODUTO
EMBALADO**

Campo da Invenção

[1] A presente invenção refere-se, de maneira geral, a um método de secagem do efluente proveniente do processo de purificação de trinitrotolueno (TNT), conhecido como água vermelha, que utiliza de maneira eficiente, aprimorada e segura secagem por pulverização. A presente invenção também contempla as características do pó obtido e indicações de uso

Estado da Técnica

[2] O trinitrotolueno, conhecido como TNT, é um composto químico covalente obtido a partir da reação de nitração do tolueno, que foi descoberto em 1863 pelo químico alemão Joseph Wilbrand e, desde o início do século XX, tem sido utilizado como explosivo por apresentar alta instabilidade energética. O composto é representado pela seguinte fórmula estrutural:



[3] O sólido cristalino é insolúvel em água, porém, solúvel em solventes polares, possuindo ponto de fusão, após purificação, acima de 80,10°C e ponto de ebulição de 240°C, que ao ser submetido a choques mecânicos intensos e calor excessivo produz explosão extremamente exotérmica, com alto índice de ruído, além de liberar vapores tóxicos que causam irritações cutâneas e respiratórias. Isso acontece em razão da presença de oxigênio suficiente na molécula para que ocorra a sua combustão.

[4] A produção clássica de trinitrotolueno é realizada por meio da

nitração sequencial do tolueno (metilbenzeno), que normalmente ocorre em três estágios. As três reações sequenciais de nitração do tolueno são reações de substituição orgânicas, que ocorrem entre o tolueno e o ácido nítrico (HNO_3), por exemplo, sendo que um dos átomos de hidrogênio ligados ao núcleo aromático é substituído pelo grupo NO_2 em cada etapa.

[5] Após o terceiro estágio, que corresponde à produção do composto trinitrado, há a formação de uma variedade de subprodutos, por exemplo, cinzas ou resíduos minerais, provenientes dos ácidos sulfúrico e nítrico; 4-5% de isômeros assimétricos 2,3,4 (β); 2,4,5 (γ) e 2,3,6 (δ); produtos de oxidação lateral como nitrofenóis, ácido trinitrobenzóico e tetranitrometano; produtos de oxidação do benzeno e xileno, os quais normalmente são impurezas encontradas no tolueno.

[6] O TNT deve ser purificado antes que possa ter valor como um explosivo. Exemplos clássicos de purificação são apresentados em patentes e artigos publicados.

[7] A arte anterior ensina que a maior parte das impurezas pode ser removida por processos de lavagem, com exceção de dinitrotolueno (DNT), nitrobenzenos e xilenos. Além dos ácidos nítrico e sulfúrico residuais, outras impurezas solúveis em água, como o ácido trinitrobenzóico, podem também ser removidos. A água residual da primeira etapa de lavagem é chamada de água amarela (AA). A AA conterá, além dos constituintes minerais (dos ácidos) e orgânicos (produtos de oxidação) citados anteriormente, TNT dissolvido.

[8] Além da purificação com água citada anteriormente, é necessário também extrair outras impurezas, como as formas assimétricas de TNT. Essas espécies residuais indesejadas podem ser removidas pela conversão em espécies solúveis e extração por meio do tratamento com solução aquosa de

sulfito de sódio (Na_2SO_3), que reage principalmente com as formas assimétricas, formando sulfonatos solúveis em água. Durante anos, esse processo, também conhecido como processo Sellite, tem sido empregado para purificar o TNT.

[9] O efluente do processo Sellite é denominado água vermelha (AV) por sua cor vermelha intensa. O descarte dessa solução residual é um sério problema de controle de poluição. A abordagem usual e difundida de tratamento de água vermelha é a incineração de uma solução concentrada da água vermelha em um forno rotativo para produzir uma cinza composta por sulfeto de sódio (Na_2S), que é um composto tóxico.

[10] Além disso, quando exposto a umidade do ar e ao dióxido de carbono, o Na_2S e seus hidratos emitem sulfeto de hidrogênio, outro gás tóxico. Ademais, o armazenamento do resíduo da incineração cria vários problemas, uma vez que mesmo armazenado adequadamente em tambores com revestimento plástico existe o risco de geração de sulfeto de hidrogênio com o tempo.

[11] Atualmente destaca-se o processo de incineração por forno rotativo de escorificação. Esse é um processo no qual os resíduos são incinerados em um forno rotativo a temperaturas superiores às utilizadas em fornos rotativos padrão. O forno rotativo de escorificação opera geralmente entre 1100°C e 1300°C , o que resulta na geração de gases de escória e combustão. As temperaturas mais altas do processo permitem uma combustão mais completa dos resíduos e o encapsulamento dos constituintes na escória gerada. Temperaturas suficientes seriam mantidas para incinerar os compostos orgânicos e fundir os sais contidos na água vermelha, os quais seriam então removidos do forno na forma líquida. A escória gerada a partir do forno rotativo

de escorificação foi determinada como sendo muito mais resistente à lixiviação do que a cinza produzida a partir de processos de incineração padrão.

[12] Entretanto, a utilização da tecnologia de incineração também impõe severas restrições ao empreendimento, tendo em vista a preservação ambiental. Algumas dessas restrições impõem localização a uma distância 30 vezes a altura da sua chaminé, sendo no mínimo 300 metros do limite de área industrial ou rural. Além disso, para a localização do empreendimento devem ser consideradas as condições ambientais da área e do seu entorno, bem como a direção predominante dos ventos na região, de forma a impedir a propagação de emissão atmosférica para cidades, núcleos populacionais e habitações e outros estabelecimentos públicos mais próximos entre outras restrições.

[13] Outra desvantagem da incineração consiste no controle das emissões gasosas impondo equipamentos para lavagem dos gases gerados, filtros e monitoramento das emissões.

[14] Neste processo, além do material inorgânico composto basicamente de NaNO_3 e Na_2SO_4 , os gases produzidos são constituídos fundamentalmente de CO_2 , H_2O , SO_2 e NO_x .

[15] Esta metodologia de remediação de natureza destrutiva possui algumas vantagens como a eficiência de tratamento e rapidez. Entretanto, desvantagens como alto custo de manutenção e operação, riscos constantes de acidente de trabalho e o não atendimento aos parâmetros legais para emissão de gases, justificam o estudo de novas propostas.

[16] Além da remediação por incineração, tecnologias alternativas também têm sido propostas, ainda que não completamente difundidas.

[17] Nos Estados Unidos, como tentativa de solução alternativa, a

água vermelha já foi vendida para fábricas de papel por seus valores de sódio e enxofre, mas a agência de proteção ambiental norte-americana classificou a água vermelha como um material perigoso. Devido a essa decisão, as fábricas de papel passaram a recusar a água vermelha tendo em vista as severas restrições operacionais e de transporte. Esforços têm sido direcionados para o desenvolvimento de um processo de purificação de TNT livre de poluição e eliminação de resíduos.

[18] O tratamento biológico também já foi proposto em patentes anteriores. Em alguns exemplos, o sistema de tratamento pode incluir um recipiente eficaz para receber um produto residual, que pode ser água vermelha. O sistema de tratamento pode ainda incluir um ou mais filtros em comunicação com o recipiente. O filtro ou filtros podem incluir um material transportador de polímero. O material transportador de polímero pode incluir bactérias especificamente selecionadas.

[19] Outra solução pesquisada, mas também não difundida consiste no processo Fenton, que busca empregar óxidos de ferro como agente de degradação.

[20] Assim, apesar das inúmeras questões ambientais, do interesse na produção de TNT ao longo do tempo e das tentativas não difundidas, persiste a necessidade de novas estratégias de remediação e aproveitamento do efluente industrial denominado água vermelha oriunda do processo de produção de trinitrotolueno.

Breve Descrição das Figuras

[21] Na figura 1 podem ser verificados: (A) Amostra antes da queima em mufla e (B) Amostra após a queima em mufla a 120°C.

[22] A figura 2 apresenta varredura UV da amostra de água vermelha

diluída em água na concentração de 100 mcg/mL, analisada no comprimento de onda de λ 200-1000 nm.

[23] A figura 3 apresenta análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

[24] A figura 4 apresenta análise Termogravimétrica (TGA) da amostra de pó vermelho seco com adição de 1% de dióxido de silício.

Descrição Resumida da Invenção

[25] Com o intuito de diminuir o impacto ambiental e vantajosamente aproveitar o produto gerado a partir do tratamento da solução aquosa proveniente do processo de purificação do TNT, a Depositante desenvolveu um método específico e seguro de secagem de AV.

[26] O processo de acordo com a presente invenção emprega secagem por pulverização compreendendo os parâmetros a seguir:

- Temperatura mantida entre cerca de 120 a cerca de 300 °C, particularmente cerca de 190 a cerca de 205 °C;
- Vazão entre cerca de 250 a cerca de 280 litros/hora;
- Adição de antiumectante entre cerca de 1% e cerca de 5%.

Descrição da Invenção

[27] Com o objetivo de dispensar o emprego de altas temperaturas (>1000°C) e a geração de cinzas e gases contendo compostos tóxicos do processo de remediação clássico, a Depositante desenvolveu um método específico e seguro de secagem de AV por pulverização.

[28] O processo de acordo com a presente invenção vantajosamente emprega secagem por pulverização que, dentre outros benefícios, é capaz de estabilizar o pó obtido como produto

[29] No escopo da presente invenção, entende-se por água vermelha ou AV, a solução aquosa proveniente do processo de purificação do TNT, contendo a-TNT complexado, sais como sulfito e sulfato de sódio, uma grande quantidade de matéria orgânica, nitrogênio, além de vários produtos de oxidação.

[30] Além da eficiência energética, o desafio de se propor um processo seguro para remediação desse efluente consiste na obtenção de um produto que permita aproveitamento em outros produtos, considerando cuidadosamente o risco advindo do seu elevado poder explosivo. A literatura é rica em advertências quanto aos riscos advindos de tentativas de isolamento dos subprodutos presentes nas AV, principalmente no que se refere a instabilidade e risco de contaminação por produtos tóxicos. Nesse sentido, o método de acordo com a presente invenção emprega secagem por pulverização, também secagem por atomização, secagem por aspersão, ou ainda, como popularmente conhecida no meio da indústria pelo termo em inglês, *spray drying*, sendo o equipamento típico chamado de *spray dryer*. Trata-se de um método de produção de pó seco a partir de um líquido ou suspensão por secagem rápida com um gás quente amplamente difundido e utilizado na secagem de diversos materiais termicamente sensíveis, tais como alimentos e produtos farmacêuticos.

[31] O método de acordo com a presente invenção é caracterizado pela entrada de água vermelha com cerca de 10 a cerca de 40%, particularmente cerca de 20% , de sólidos totais, sendo que, após dispersão por atomização e contato indireto com gás de aquecimento, a água evapora e o pó seco flui para um silo com transporte de resfriamento, posteriormente sendo recolhido em embalagens.

[32] A Depositante verificou que a secagem da AV possui vantagens ao sistema de incineração comumente usado, tais como:

- Utiliza menor temperatura de processo < 300°C contra > 1000 °C da incineração;

- Por trabalhar em temperaturas reduzidas, o material de interesse principal não é decomposto e por isso não há geração de gases tóxicos, não havendo a necessidade de lavar gases e vapores originados do processo;

- As condições operacionais de temperatura reduzida e dispersão dentro de um ambiente de baixa concentração de oxigênio promove a decomposição dos componentes instáveis sem que haja risco de detonação, de modo que o material de interesse principal não é decomposto e, por isso, não há geração de gases tóxicos, não havendo a necessidade de lavar gases e vapores originados do processo;

- O produto seco pode ser reaproveitado em outras aplicações ou destruído em incineração de sólidos com capacidade menor que o incinerador de líquidos, requerendo menor infraestrutura e investimento; entre outros.

[33] Durante o processo de secagem da água vermelha no equipamento *spray dryer*, alguns cuidados são necessários para evitar a decomposição do material durante a secagem. O controle de processo é importante neste caso para evitar que o material se decompõe causando princípios de incêndio ou até mesmo explosão.

[34] A água vermelha possui diversos componentes que podem reagir tanto no processo de secagem como depois deste, por exemplo, o composto tetranitrometano que reage com o sulfito de sódio e gera compostos instáveis.

[35] A fim de garantir que a secagem por pulverização da água vermelha ocorra de maneira segura e sem decompor o produto, alguns

controles de processo são fundamentais, tais como:

[36] O controle da temperatura de secagem é essencial para garantir a não decomposição do material, utilizando temperatura mínima de cerca de 120°C e máxima de cerca de 300°C, particularmente cerca de 190 a cerca de 205 °C.

[37] A adição de componentes antiumectantes, como o dióxido de silício, fosfato tricálcico ou suas misturas, por exemplo, antes do processo de secagem promove a formação de pós densos favorecendo a redução da permanência de material no interior da câmara, evitando que o material deposite e cause autoignição. Sugere-se a concentração de aditivo antiumectante em quantidades entre cerca de 1% e cerca de 5% a fim de atingir melhores resultados.

[38] Observou-se em campo que o material seco sem adição de aditivo antiumectante, ou em concentrações inferiores a cerca de 1%, houve deposição na câmara por se tratar de um material higroscópico. Em contato com a umidade dentro da câmara de secagem, o material seco foi se acumulando e não fluiu para a embalagem como desejado. O tempo para deposição do material pode ser de aproximadamente 20 minutos, sendo necessário parada do processo para limpeza e reinício da secagem. A adição de antiumectante pode reduzir o tempo para limpezas semanais nos processos industriais.

[39] Além disso, em realização preferencial, o equipamento pode conter uma janela de proteção, direcionada para área onde exista o mínimo de passagem de pessoas. A janela deve ser calculada para o produto seco, utilizando como base o índice de deflagração (k_{st}, bar.m/s) do material. Assim, permitirá que, em caso de problemas como aumento de pressão dentro do

equipamento, a explosão seja mantida dentro da câmara ou direcionada para área protegida.

[40] Ainda em realização preferencial, a válvula de saída do produto deve evitar fricção do pó seco.

[41] Também em realização preferencial, o sistema de secagem pode possuir etapa de resfriamento do pó, evitando que o pó quente entre em contato com o ar ambiente, evitando auto oxidação e princípios de incêndio. Para tanto, o equipamento pode possuir detectores de faíscas e chamas durante o processo, desde a câmara de secagem até a embalagem, a fim de evitar autoignição do material. O sistema deve prever contenção com água pressurizada, em caso de incêndio.

[42] Testes com o pó seco indicam que temperaturas superiores a 60°C podem causar autoignição, tendo em vista a possibilidade de auto-oxidação.

[43] Adicionalmente, em realização preferencial, o processo pode estar bem aterrado a fim de evitar eletricidade estática, visto que o material estudado é combustível e pode iniciar em decorrência da eletricidade estática.

[44] Outro objeto da presente invenção é o pó obtido de acordo com o método descrito, caracterizado por ser um pó avermelhado, fluido, densidade de 0,4 g/cm³ e umidade em torno de 3%. Sendo desejável manter uma umidade menor que 5% para evitar posterior aglomeração de sólidos, preferencialmente inferior a 1,5 %. O pó de acordo com a presente invenção é capaz de atravessar mais de 65% na peneira 200 Mesh.

[45] Em outra realização da presente invenção, o produto final em pó obtido pode ser acondicionado em embalagem que evite eletricidade estática e proteja o material da absorção da umidade do ar.

[46] Os exemplos a seguir servem para ilustrar aspectos da presente invenção sem possuir, porém, qualquer caráter limitativo.

Exemplos

[47] A água vermelha bruta, fruto do presente estudo e retirada diretamente do segundo lavador da produção de 2,4,6 trinitrotolueno, apresentou as seguintes características físico-químicas:

[48] pH: 6-7

[49] Densidade 1,12 g/cm³

[50] Sólidos: 20%

[51] Odor: Inodoro

[52] Aparência: Líquido vermelho, opaco

[53] Testes iniciais foram realizados em equipamento *spray dryer* em escala piloto (vazão: 2 litros/hora) utilizando os seguintes parâmetros:

[54] - Temperatura de entrada: 190°C

[55] - Temperatura de Saída: 115°C

[56] - Concentração de Dióxido de Silício (SiO₂): 0,5 e 1% e controle sem SiO₂

[57] Após os testes realizados conclui-se que a adição de dióxido de silício, como agente antiumectante, se faz necessária visto que o rendimento e a fluidez do pó aumentam, bem como o tempo de uso do equipamento sem parada necessária para limpeza. A concentração de sílica ideal estipulada em escala piloto foi de 1%, pois apresentou pó fino, fluído e pouco material aderido na câmara de secagem. A umidade do pó seco com dióxido de silício é de 3%. O pó vermelho sem adição de sílica é extremamente higroscópico e tende a empedrar devido a umidade do ar.

[58] A análise de teor de cinzas foi realizada em triplicata, em mufla

com temperatura estabilizada em 200°C. Três amostras de aproximadamente 2 gramas foram pesadas em cadinhos devidamente secos em estufa e com peso tarado. A massa inicial foi anotada. Durante o aquecimento do cadinho em mufla, a amostra foi observada e notou-se que na temperatura de 120°C o material iniciou a queima espontaneamente, conforme demonstrado na figura 1.

[59] Após a queima do material orgânico e massa constante do produto no cadinho, o produto foi resfriado e anotado sua massa final. O teor de cinzas foi encontrado utilizando a seguinte formula:

$$\text{Teor de cinzas \%} = \frac{(\text{Peso final das cinzas} - \text{Peso do cadinho vazio}) \times 100}{\text{Peso inicial da amostra}}$$

[60] O teor de cinzas encontrado foi de $49,7 \pm 7,9\%$. Esse teor refere-se ao resíduo inorgânico (sódio, potássio, cálcio e outros compostos minerais) remanescente da queima da matéria orgânica.

[61] A análise granulométrica foi realizada em 4 peneiras com aberturas diferentes conforme tabela 1. Com este ensaio, foi possível concluir que o pó seco através da técnica de spray dryer apresenta tamanho de partículas médias de 75 μm .

Tabela 1 – Análise granulometrica do pó vermelho seco

Mesh	Abertura (μm)	Material retido (%)
25	710	0
60	250	0
200	75	32
500	25	100

[62] A amostra sólida de água vermelha foi diluída em água destilada na concentração de 100 mcg/mL, apresentando absorbância de 0.6 neste

ponto. O espectro de absorção da amostra foi determinado em equipamento SpectraMax i3 (Molecular Devices®) através da leitura de placa UV com medição nos comprimentos de onda de 200-1000 nm. Conforme figura 2, a amostra apresentou 3 picos: 230, 350 e 980 nm. O primeiro refere-se ao componente orgânico – dinitrotolueno (DNT) – conforme demonstrado em literatura, pois a degradação do DNT forma produtos com absorção entre 220-250 nm. O pico de 350 nm refere-se à formação de compostos cromóforos com grupamento azóxi, caracterizado por substâncias orgânicas de ligação dupla entre dois átomos de nitrogênio (-N=N-), que se apresenta ligado a anéis aromáticos, na presença de estruturas funcionais como o grupamento amino (NH₂) ou sulfônico (SO₃H). O último (980 nm) é o pico da água destilada utilizada para diluição da amostra.

[63] Através de análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC), analisada de 25-500°C no equipamento Mettler Toledo, verificou-se que o pó vermelho apresenta picos endotérmicos em temperaturas entre 130-200°C e exotérmicos entre 270-350°C (Figura 3). Já na análise termogravimétrica (TGA) (Figura 4), foi utilizado o equipamento Mettler Toledo, modelo TGA/SDTGA 851e em temperatura de 20-600°C e atmosfera com nitrogênio (N₂).

[64] É possível observar que diversas reações secundárias ocorrem simultaneamente a reação principal de decomposição. A temperatura de 108°C é a menor temperatura em que foi detectado o início da variação de massa e a temperatura de 488°C indica que a variação de massa foi concluída, não havendo, portanto, perda de massa a partir desse ponto. O pico em 70°C demonstra que o produto orgânico contido na matéria é dinitrotolueno, conforme explorado anteriormente.

[65] Por se tratar de um pó derivado da fabricação do explosivo, parâmetros de severidade de explosão do pó são importantes para o correto dimensionamento do equipamento de secagem. Valores de pressão máxima gerada na explosão ($P_{\max}$), velocidade de aumento de pressão $(dP/dt)_{\max}$ e índice de deflagração (K_{st}) foram analisados de acordo com as normas BS EN 14034-1: 2004 e BS EN 14034-2: 2006. As amostras são classificadas da seguinte forma:

- Classe ST 0 - valor $K_{st} = 0$
- ST classe 1 - valor de K_{st} menor que 200 bar.m/s
- ST classe 2 - valor de K_{st} entre 200 e 300 bar.m/s
- ST classe 3 - valor de K_{st} maior que 300 bar.m/s

[66] Os ensaios foram realizados em uma esfera de 20 litros e permitem determinar a pressão máxima desenvolvida na explosão de substâncias e misturas e, simultaneamente, a velocidade do aumento da pressão gerada no evento. Estes dados são fundamentais para a determinação das consequências provocadas pela explosão e também para a definição dos dispositivos de proteção de equipamentos, instalações e de medidas mitigadoras nos planos de emergência.

[67] Na tabela 2 estão indicados os parâmetros encontrados para o pó vermelho. A classificação do pó analisado é ST classe 1, pois apresenta índice de deflagração menor que 200 bar.m/s, menor inclusive do que outros pós combustíveis como madeira K_{st} : 224 bar.m/s (ST classe 2) e pó de alumínio K_{st} 515 bar.m/s (ST classe 3).

Tabela 2 – Parâmetros da severidade da explosão do pó vermelho.

Parâmetros	Resultados
$P_{\max}$ (bar)	$7,3 \pm 10\%$

$(dP/dt)_{\max}$ (bar/s)	$261 \pm 20\%$
Kstmax (bar.m/s)	$71 \pm 20\%$

[68] Deve-se compreender que as realizações descritas acima são meramente ilustrativas e que qualquer modificação ao longo delas pode ocorrer para um técnico no assunto. Conseqüentemente, a presente invenção não deve ser considerada limitada às realizações descritas no presente.

[69] O homem da técnica saberá prontamente avaliar, por meio dos ensinamentos contidos no texto e nos exemplos apresentados, vantagens da invenção e propor variações e alternativas equivalentes de realização, sem, no entanto, fugir ao escopo da invenção, conforme definido nas reivindicações anexas.