

MÔNICA BEATRIZ KOLICHESKI

**SÍNTESE DO MIRCENO A PARTIR DA ISOMERIZAÇÃO TÉRMICA DO
 β -PINENO**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor. Área de concentração: Engenharia de Processos Térmicos e Químicos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

**CURITIBA
2006**

MÔNICA BEATRIZ KOLICHESKI

**SÍNTESE DO MIRCENO A PARTIR DA ISOMERIZAÇÃO TÉRMICA DO
 β -PINENO**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor. Área de concentração: Engenharia de Processos Térmicos e Químicos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. **DAVID A. MITCHELL**

Co-orientador: Prof. Dr. **MOACIR KAMINSKI**.

**CURITIBA
2006**

MÔNICA BEATRIZ KOLICHESKI

**SÍNTESE DO MIRCENO A PARTIR DA ISOMERIZAÇÃO TÉRMICA DO
β-PINENO**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Doutor. Área de concentração: Engenharia de Processos Térmicos e Químicos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

COMISSÃO EXAMINADORA

Dr. Alexandre Barros Gaspar
Instituto Nacional de Tecnologia

Dr. David Alexander Mitchell
Universidade Federal do Paraná

Dr. Marcelo Kaminski Lenzi
Universidade Federal do Paraná

Dr. Nei Hansen de Almeida
Pontifícia Universidade Católica do Paraná

Dr. Papa Matar Ndiaye
Universidade Federal do Paraná

À todos que se interessam por pesquisa no Brasil.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela vida.

Aos meus pais pelo apoio, carinho dedicado e paciência nos momentos de ausência

Aos meus orientadores pelo acompanhamento durante a tese e pelas sugestões apresentadas que muito enriqueceram este trabalho.

Ao Prof. Dr. Nei Hansen de Almeida que me motivou e incentivou a realizar o doutorado.

Ao meus colegas e amigos da PUCPR pelo incentivo.

Aos amigos que fiz durante o período do curso pelos momentos de auxílio e apoio.

À MILLENIUM – envio de amostras de compostos terpênicos a serem utilizadas como padrões para análise cromatográfica.

Ao SIMEPAR – pelo fornecimento de dados climático de Curitiba que foram utilizados neste trabalho.

Ao LABORATÓRIO DE MONITORAMENTO DA UFPR – em especial à Engenheira Lilian Cristina Cocco que auxiliou no manuseio dos equipamentos e análise dos resultados.

“Sem Cristo, nem mesmo um passo; com Cristo, a
qualquer lugar”
(David Livingstone)

RESUMO

A terebintina, uma importante fonte de terpenos, é constituída principalmente por α -pineno e β -pineno. Do β -pineno é possível sintetizar o mirceno, que é utilizado como intermediário para obter álcoois terpênicos, aromas químicos e as vitaminas A e E. O mirceno é o componente majoritário na pirólise do β -pineno, ocorrendo também a formação de *l*-limoneno e 1[7],8 *p*-mentadieno em reações paralelas. Porém, com relação a esta síntese a literatura apresenta uma carência de trabalhos e os resultados apresentados são contraditórios. Os dados físico-químicos e termodinâmicos presentes na literatura são incompletos para os terpenos envolvidos nesta síntese. Desta forma, inicialmente foram estimadas as propriedades físico-químicas e termodinâmicas das substâncias envolvidas na obtenção do mirceno de forma que fosse possível dimensionar um reator de escoamento pistonado em escala bancada e estabelecer um modelo teórico para as condições de equilíbrio químico para as reações envolvidas como descrito na literatura e também considerando a decomposição do mirceno. O estudo teórico do equilíbrio químico permitiu verificar que as reações de decomposição do mirceno afetam o rendimento deste no pirolisado. Assim, na sequência foi investigada a decomposição do mirceno de forma experimental utilizando o reator de bancada projetado. O pirolisado obtido experimentalmente em condições de equilíbrio a 778 K apresentou 80,9% de mirceno, 9,3% de limoneno, 3,9% de 1[7],8 *p*-mentadieno e 1,2% de β -pineno (fração molar), além de *p*-xileno, *o*-xileno, *m*-xileno, 1H-indeno, 1-metil, stireno, canfeno, *i*-limoneno, sabineno, 4,8 *m*-mentadieno, β -felandreno, verbeneno, *i*-penteno e 1-penteno. Nestas condições 98,7% do β -pineno alimentado foi consumido e o rendimento de mirceno em relação ao β -pineno foi superior a 84,8%. Os vários produtos obtidos confirmaram a rota de decomposição proposta, que envolvia a quebra da dupla conjugada produzindo um radical alquilo e gerando 1,3-butadieno e 4-metil-1,3-pentadieno, que eram então degradados em outros produtos, além de apresentar uma segunda rota de decomposição do mirceno em *i*-penteno e 1-penteno na presença de hidrogênio. Com base nas reações de formação e decomposição do mirceno a partir do β -pineno foi possível estabelecer um modelo cinético no qual estavam envolvidas reações em paralelo e em série de primeira ordem. A partir do modelo foi possível determinar as constantes de velocidade de reação, bem como a energia de ativação, para as reações envolvidas utilizando o método de Levenberg-Marquardt para sistema de equações não lineares. A partir do modelo proposto foi possível por simulação e otimização, utilizando Runge-Kutta de quarta ordem, determinar que para um tempo espacial na faixa de 6,6 a 6,8 s e quando a temperatura de alimentação do β -pineno ao reator está entre 772 K e 776 K o rendimento em mirceno é maximizado.

ABSTRACT

Turpentine, the most important source of terpenes, is principally composed by α -pinene and β -pinene. From β -pinene, it is possible to synthesize myrcene, which is used as an intermediate to obtain terpenic alcohols, chemical aromas and vitamins A and E. Myrcene is the principal component obtained in the pyrolysis of β -pinene, although parallel reactions also produce *l*-limonene and 1[7],8 *p*-menthadiene. However, there is relatively few information in the literature about this pyrolysis reaction and the few data that is available is contradictory. Further, the literature does not contain physicochemical data for all the terpenes involved in the reaction. Therefore, the first step undertaken in this thesis was the estimation of the necessary physicochemical and thermodynamic data. These data provided the basis for the design of a bench-scale plug-flow reactor and the development of a theoretical model of equilibrium that took into account not only with the reactions described in the literature but also postulated routes for the decomposition of myrcene. The theoretical equilibrium study suggested that the decomposition of myrcene could reduce its yield in the pyrolysate significantly. Therefore an experimental study of decomposition was undertaken in the bench-scale reactor. The pyrolysate obtained experimentally in equilibrium at 788 K contained 80.9 % myrcene, 9.3% limonene, 3.9% 1[7],8 *p*-menthadiene and 1.2% β -pinene (molar percentages). Traces of *p*-xylene, *o*-xylene, *m*-xylene, 1H-indene, 1-metil-stirene, canfene, *i*-limonene, sabinene, 4,8 *m*-menthadiene, β -felandrene, verbenene, *i*-pentene and 1-pentene were also detected. In this reaction 98.7% of the β -pinene fed to the reactor was consumed, and the yield of myrcene from β -pinene was above 84.8%. The various obtained products confirmed the postulated path for myrcene decomposition, namely the breakage of conjugated double bonds, producing an alkyl radical and generating 1,3-butadiene and 4-methyl-1,3-pentadiene, which were then degraded into other products. A second path for myrcene decomposition was also identified, namely the production of *i*-pentene and 1-pentene in the presence of hydrogen. On the basis of the reactions for myrcene synthesis and decomposition, a mathematical model was developed to describe first-order reactions in parallel and in series. Based on the experimental results, it was possible to determine the rate constant reaction and the activation energies, using the method of Levenberg-Marquardt for non-linear systems. The proposed model was integrated using a fourth order Runge-Kutta method, and could be successfully used to determine that the yield of myrcene could be maximized by feeding the β -pinene to the reactor at a temperature of 772 K to 776 K and space time of the 6.6 s to 6.8 s.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1	Estrutura do β -Pino	23
Figura 2.2	Estrutura do Mirceno	24
Figura 2.3	Hidroformilação do mirceno catalisada por complexos de ródio	26
Figura 2.4	Hidrogenação do mirceno catalisada por $[M(H_2)L_n]$	27
Figura 2.5	Síntese do geraniol	28
Figura 2.6	Oxidação do mirceno	28
Figura 2.7	Reações de Diels Alder de mirceno com acroleína (2a) e acrilato (2b)	29
Figura 2.8	Síntese de mentol a partir de mirceno (Processo Takasago)	30
Figura 2.9	Síntese da vitamina E a partir do mirceno	30
Figura 2.10	Biotransformação de β -Pino por larva de lagarta	31
Figura 2.11	Mecanismos de rearranjo molecular para a isomerização do β -pino	32
Figura 2.12	Comparação dos valores das constantes de velocidade para a síntese do mirceno e do limoneno obtidos pelas equações 2.1 a 2.4	37
Figura 4.1.	Cromatograma representativo da matéria-prima	39
Figura 4.2.	Forno de pirólise	45
Figura 4.3	Diagrama esquemático da colocação do tubo no interior do forno	46
Figura 4.4	Etapas do processo de obtenção de mirceno a partir de β -pino	47
Figura 4.5	Esquema indicando o ponto de injeção e medida da resposta do traçador	49
Figura 5.1.	Viscosidade na fase gasosa em função da temperatura	59
Figura 5.2.	Condutividade térmica na fase gasosa em função da temperatura	60
Figura 5.3	Fórmula estrutural dos monoterpênicos envolvidos na síntese do mirceno	61
Figura 5.4	Estimativa das entalpias de vaporização para monoterpênicos	62
Figura 6.1	Perfil de temperatura nas seções do forno (IC = 2)	64
Figura 6.2	Perfil de temperatura da seção de reação para diferentes intensidade de corrente	65
Figura 6.3	Esquema da montagem do sistema de aquecimento-reação-resfriamento para a síntese do mirceno	67
Figura 6.4	Hidrodinâmica do reator experimental	69
Figura 7.1	Isomerização térmica do β -pino	71

Figura 7.2	Fração molar, no equilíbrio, para a síntese de mirceno	72
Figura 7.3	Possibilidade de quebra na decomposição do mirceno	74
Figura 7.4	Fração molar, no equilíbrio, para a síntese do mirceno, considerando a decomposição deste em subprodutos	75
Figura 7.5	Comparação entre a fração molar experimental e calculada para a síntese do mirceno em diferentes temperaturas	78
Figura 7.6	Prováveis rotas de decomposição do mirceno na pirólise do β -pineno	80
Figura 8.1	Gráfico mostrando a equação de Arrhenius para a constante cinética k_1 nas duas vazões consideradas	89
Figura 8.2	Gráfico mostrando a equação de Arrhenius para a constante cinética k_2 nas duas vazões consideradas	90
Figura 8.3	Gráfico mostrando a equação de Arrhenius para a constante cinética k_3 nas duas vazões consideradas	90
Figura 8.4	Gráfico mostrando a equação de Arrhenius para a constante cinética k_4 nas duas vazões consideradas	90
Figura 8.5	Gráfico mostrando a equação de Arrhenius para a constante cinética k_5 nas duas vazões consideradas	91
Figura 8.6	Gráfico mostrando a equação de Arrhenius para a constante cinética k_6 nas duas vazões consideradas	91
Figura 8.7	Comparação dos valores das constantes de velocidade para a síntese do mirceno e do limoneno obtidos pelas equações apresentadas por SCHEER et al. (2002) e pelas equações obtidas nesta tese	93
Figura 8.8	Distribuição dos pontos experimentais em relação a reta de tendência	94
Figura 8.9	Fração molar dos componentes ao longo do comprimento do reator	95
Figura 8.10	Fração molar de mirceno em função da temperatura de entrada e tempo espacial ($T_{\text{parede}} = 1173 \text{ K}$)	96
Figura 8.11	Fração molar de mirceno em função da temperatura de entrada e tempo espacial ($T_{\text{parede}} = 1073 \text{ K}$)	96
Figura 8.12	Fração molar de mirceno em função da temperatura de entrada e tempo espacial	97
Figura 8.13	Fração molar de mirceno em função tempo espacial para a temperatura de entrada de 769 K	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1	Quantidade de resina e derivados exportada nos últimos 10 anos	18
Tabela 2.1	Composição química da terebintina para diferentes espécies de <i>Pinus</i>	23
Tabela 2.2	Reatores para a obtenção de mirceno	34
Tabela 4.1	Constantes de Antoine para monoterpenos	43
Tabela 4.2	Condições operacionais adotadas para as análises de qualificação (CG-MS) e quantificação (CG-FID)	53
Tabela 5.1	Comparação entre os pontos de ebulição e fusão estimados e experimentais	58
Tabela 5.2	Propriedades críticas das substâncias envolvidas na síntese do mirceno	59
Tabela 5.3	Expressões de viscosidade na fase gasosa em função da temperatura	60
Tabela 5.4	Expressões de condutividade térmica na fase gasosa em função da temperatura	61
Tabela 5.5	Entalpia de vaporização para monoterpenos envolvidos na síntese do mirceno a 298 K	62
Tabela 5.6	Propriedades termodinâmicas para monoterpenos envolvidos na síntese do mirceno a 298 K	62
Tabela 6.1	Temperatura na parte central de cada seção do forno após 60 min.	64
Tabela 6.2	Equações da temperatura em função da posição para a seção de reação do forno	65
Tabela 6.3	Dimensionamento do sistema para a síntese de mirceno	67
Tabela 6.4	Produção de mirceno em diferentes vazões volumétricas	68
Tabela 6.5	Dados de escoamento em função da vazão volumétrica	69
Tabela 6.6	Momentos da DTR	70
Tabela 7.1	Varição da energia livre de Gibbs, entalpia e entropia para as reações envolvidas na síntese do mirceno, a 298 K	72
Tabela 7.2	Concentração de polímeros na síntese do mirceno	73
Tabela 7.3	Consumo de α -pineno presente na matéria prima – percentagem molar	76
Tabela 7.4	Principais produtos identificados na síntese do mirceno para a faixa de 623 a 823 K – percentagem molar	76
Tabela 7.5	Produtos secundários identificados na síntese do mirceno para a faixa de 623 a 823 K – percentagem molar	76
Tabela 7.6	Produtos obtidos na pirólise do β -pineno. Vazão na entrada do sistema de $2,71\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ e temperatura no ponto central da seção de reação de 788,15 K – percentagem molar	78
Tabela 8.1	Resultados obtidos para a vazão de entrada de $5,46\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ em diferentes temperaturas no ponto central	87
Tabela 8.2	Resultados obtidos para a vazão de entrada de $9,43\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ em diferentes temperaturas no ponto central	87

Tabela 8.3	Resultados obtidos para a vazão de entrada de $10,36 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ em diferentes temperaturas no ponto central	87
Tabela 8.4	Constantes de velocidade de reação para a vazão de entrada de $5,46 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	89
Tabela 8.5	Constantes de velocidade de reação para a vazão de entrada de $9,43 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	89
Tabela 8.6	Valores da energia de ativação e fator pré-exponencial da equação de Arrhenius para cada uma das reações nas vazões de entrada consideradas	91
Tabela 8.7	Comparação da composição de saída do reator (percentagem molar) obtida pela modelagem do sistema com os dados experimentais na vazão de entrada de $3,89 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	94

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	15
1.1 Justificativa	16
1.2 Problemática	16
CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS	19
CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Resinagem	20
2.2 Goma-resina	21
2.3 Terebintina	22
2.4 β -Pino	23
2.5 Mirceno	24
2.5.1 Propriedades	25
2.5.2 Usos	25
2.5.3 Armazenamento	31
2.6 Síntese	32
2.6.1 Reatores para obtenção de mirceno	33
2.7 Otimização da síntese de mirceno	35
2.8 Modelagem da síntese do mirceno	37
CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1 Materiais	39
4.2 Metodologia	40
4.2.1 Estimativa de propriedades físico-químicas e termodinâmicas dos monoterpenos envolvidos na síntese na pirólise do β -pino	40
4.2.1.1 Propriedades críticas e fator acêntrico	40
4.2.1.2 Viscosidade em fase gás a baixa pressão	41
4.2.1.3 Condutividade térmica	41
4.2.1.4 Propriedades termodinâmicas	42
4.2.1.4.1 Coeficientes de fugacidade	42
4.2.1.4.2 Pressão de vapor e entalpia de vaporização	43
4.2.1.4.3 Propriedades térmicas	44
4.2.2 Dimensionamento e caracterização do reator experimental	44
4.2.2.1 Forno de pirólise	44
4.2.2.2 Determinação experimental do coeficiente global de troca térmica (U) do forno de pirólise	45
4.2.2.3 Dimensionamento do sistema reacional de bancada	47
4.2.2.4 Obtenção das características hidrodinâmicas do reator experimental	48

4.2.3 Equilíbrio químico da pirólise do β -pineno para produção de mirceno	50
4.2.3.1 Modelagem do equilíbrio químico	50
4.2.3.2 Equilíbrio químico – obtenção de dados experimentais	52
4.2.4 Cinética química	53
4.2.4.1 Modelo cinético	53
4.2.4.2 Obtenção de dados experimentais	55
4.2.4.3 Análise matemática dos resultados	56
4.2.4.4 Validação e simulação do modelo cinético	57
CAPÍTULO 5 – ESTIMATIVA DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E TERMODINÂMICAS DOS MONOTERPENOS ENVOLVIDOS NA SÍNTESE DO MIRCENO	58
CAPÍTULO 6 – DIMENSIONAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO REATOR EXPERIMENTAL	64
6.1 Forno de pirólise	64
6.2 Determinação experimental do coeficiente global de troca térmica (U)	65
6.3 Dimensionamento do sistema reacional experimental	66
6.4 Características hidrodinâmicas	68
CAPÍTULO 7 – EQUILÍBRIO QUÍMICO PARA AS REAÇÕES ENVOLVIDAS NA SÍNTESE DO MIRCENO	71
7.1 Modelagem da síntese do mirceno	71
7.2 Modelagem da síntese e decomposição do mirceno	73
7.3 Análise experimental da síntese e decomposição do mirceno	75
CAPÍTULO 8 – ANÁLISE CINÉTICA	81
8.1 Modelo cinético	81
8.2 Análise cinética	86
8.3 Validação e simulação do modelo cinético	93
CAPÍTULO 9 - CONCLUSÕES	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	102
APÊNDICE 1 – Algoritmo para determinação das constantes de velocidade de reação pelo método de Levenberg-Marquardt	108
APÊNDICE 2 – Algoritmo para simulação do reator pelo método de Runge-Kutta de Quarta ordem	110
APÊNDICE 3 – Memorial de cálculo do dimensionamento do reator experimental	114
APÊNDICE 4 – Determinação da composição de equilíbrio do sistema reacional	117
ANEXO I – Cromatogramas obtidos na síntese e decomposição do mirceno – Equilíbrio Químico	118
ANEXO II – Cromatogramas obtidos na estudo cinético da síntese e decomposição do mirceno	119
ANEXO III – Ficha de dados de segurança do mirceno	120

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

No final, nossa sociedade será definida não somente pelo que criamos mas pelo que nos recusamos a destruir. (John Sawbill)

Os terpenos ocorrem naturalmente como misturas altamente complexas em várias plantas odoríferas, estes são olefinas abundantes e de baixo custo, os quais podem ser transformados, em poucas etapas, em produtos da química fina. A modificação de terpenos é de grande interesse, principalmente para a indústria de perfumaria, pois terpenos sintéticos são mais baratos, mais facilmente disponíveis e uniformes na cor e odor de terpenos naturais.

Dentre estas olefinas está a terebintina, proveniente do *Pinus eliottii*, que é abundante no sul do Paraná, sul e sudoeste de São Paulo. Os principais componentes da terebintina são o α -pineno e β -pineno, destes é possível citar diversas sínteses realizadas em química fina, como segue :

 α -pineno

- em presença de oxigênio – verbenol, verbenone, mitenol, mirtenal
- em presença de ozônio – ácido piônico e ácido pínico
- em presença de ácidos – canfeno
- por desidrogenação – dipentenos
- por isomerização térmica – *allo*-ocimeno

 β -pineno

- na presença de ésteres e catalisadores – nopol
- por isomerização térmica – mirceno e limoneno

O mirceno obtido a partir do β -pineno pode ser utilizado como intermediário para produção em larga escala de fragrâncias e aromas químicos, como citral, citronelol, citronelal, hidroxicitronelal, *dl*-mentol, iononas e como matéria-prima para produtos de síntese de fármacos, vitaminas, cosméticos, aditivos alimentícios, produtos veterinários, inseticidas, agrotóxicos, dentre outros.

A literatura apresenta a pirólise do β -pineno como um conjunto de reações em paralelo e pelas quais são produzidos mirceno, *l*-limoneno e ψ -limoneno (1[7],8 *p*-mentadieno) em quantidades significativas, sendo que a conversão em mirceno pode atingir até 80% com um rendimento de 85%. Contudo os dados apresentados são incompletos e contraditórios, tais como:

- As expressões de velocidade de reação para as reações envolvidas apresentam uma diferença significativa nos valores de energia de ativação e fator pré exponencial, além de não ser apresentada a expressão para a formação de 1[7],8 *p*-mentadieno.
- O processo ocorre em temperaturas superiores a 673 K e são gerados produtos secundários, em pequenas quantidades, que não são descritos claramente na literatura, a qual se limita a informar que pequenas quantidades de coque, isopreno e produtos de polimerização eram formados.
- Existe ainda uma contradição na produção de mirceno com o aumento da temperatura, alguns autores apresentam a máxima conversão em mirceno com temperaturas em torno de 973 K, e outros com temperatura em torno de 773 K.

Apesar da síntese do mirceno ser interessante do ponto de vista industrial poucos estudos têm sido realizados, sendo dada maior ênfase aos estudos das sínteses que usam o mirceno como matéria-prima.

1.1. Justificativa

Como o β -pineno é um produto de fácil obtenção no Paraná e este pode gerar produtos de maior valor agregado, como o mirceno, e como as reações envolvidas nesta síntese não são totalmente conhecidas até o presente momento, este trabalho se justifica não apenas pelo interesse acadêmico de se obter maior número de informações sobre a síntese como também pelo fato de, uma vez estabelecidos os mecanismos de reação e decomposição em temperaturas elevadas, seja possível otimizar o processo industrial de produção de mirceno por esta rota e otimizar as condições de produção.

1.2. Problemática

“Para que o Brasil se torne um país próspero, é preciso explorar seus recursos naturais não somente extraíndo-os e exportando-os, mas transformando-os em produtos de mais valor através do desenvolvimento técnico.”(IGARASHI, 1985).

“Os países mais desenvolvidos importam óleos essenciais como matérias primas baratas e lhes agregam valor através de purificação, destilação, preparação de derivados, isolamento de constituintes e modificações químicas. Neste último aspecto, apresentam os óleos essenciais uma particularidade importante e pouco explorada no Brasil, ou seja, são fontes de produtos naturais puros que são utilizados como matérias primas para síntese de compostos de alto valor comercial.”...

... “A química fina pode integrar dentro da nação uma agroindústria extrativa primária à produção de produtos químicos de alto valor, tornando-o auto-suficiente em um setor economicamente estratégico e sensível” (CRAVEIRO e QUEIROZ, 1993)

Tanto no mercado nacional, como no internacional, o uso de óleos essenciais tem crescido em diferentes tipos de indústrias principalmente na indústria de perfumaria, pois a maioria dos produtos domésticos (sabões, detergentes, polidores, desinfetantes, plásticos, borrachas, etc) tem odor artificial seja pra mascarar o mau cheiro da matéria-prima ou para torná-los mais atrativos ao consumidor. Porém o uso de insumos naturais tem por limite a escala de coleta e sustentabilidade da floresta, além de que os produtos naturais raramente são utilizados na íntegra, por exemplo para obtenção do óleo essencial natural de jasmim é necessário 1 ton. de pétalas para se obter 1,4 kg de óleo essencial absoluto. Mas a identificação da composição de óleos essenciais naturais torna possível, através de química fina, a criação de produtos sintéticos. Os óleos essenciais sintéticos, atualmente, podem alcançar 95% de similaridade, mas seu preço não chega a ser um centésimo do natural (HALL, 2004; GENAMAZ, 2005, D’ANDREA PINTO, 1985; IGARASHI, 1985).

Os óleos sintéticos podem servir de ponto de partida para química fina, como por exemplo, na extração da goma-resina do *Pinus eliottii* var. *eliottii*. Por processos de extração, precipitação e hidrodestilação se obtém da goma-resina a terebintina e o breu. Na sequência da terebintina podem ser obtidos por destilação em colunas de alta eficiência os isômeros α e β -pineno. Por estas etapas já é possível agregar valor ao produto natural, mas existem outras possibilidades de transformações químicas, que permitem a obtenção de produtos de elevado valor agregado. Pela pirólise do β -pineno, se obtém o mirceno, o qual, por diferentes rotas, pode gerar fragrâncias, aromas químicos e álcoois terpênicos, sendo estes últimos utilizados como intermediários na síntese de vitamina A e E; dentre outras possibilidades. Estas sínteses permitem que empresas de grande porte que já utilizam o princípio ativo sintético continuem utilizando o mesmo devido ao baixo custo, como por exemplo, empresas de cosméticos - LÓREAL, Esther Laudel e Clinique (GENAMAZ, 2005).

Pela descrição acima e de acordo com FERREIRA (2001), verifica-se uma progressão ao valor agregado dos produtos nas diferentes fases da transformação da resina de *Pinus eliottii*. Obter produtos com um valor agregado cada vez mais significativo poderá constituir o maior desafio que se coloca aos industriais do setor de produtos resinosos brasileiro, pois representa a conquista de novos mercados e consolidação das posições do setor. Assim, a obtenção de novos produtos a base de resina, novas rotas mais eficientes ou a otimização de processos atuais abrem um grande campo de pesquisa e desenvolvimento no setor de produtos resinosos no Brasil.

O país é o segundo produtor mundial de goma resina, com uma extração de 80.000 t/ano, perdendo apenas da China que extrai 400 mil t/ano. Dentro do Brasil, o Paraná é o quarto produtor com uma produção de 7.500 toneladas em 2003; sendo que a produção brasileira satisfaz o consumo do país e ainda origina excedentes que são exportados, como mostra a Tabela 1.1, e proporciona saldos comerciais positivos (NEVES e RIBEIRO, 2005; SEMA, 2005; FERREIRA, 2001). De acordo com IRANI (2005), atualmente, a terebintina é destinada principalmente ao mercado internacional como Europa, Argentina, Chile, Uruguai, Estados Unidos, Colômbia e Peru.

Tabela 1.1 – Quantidade de resina e derivados exportada nos últimos 10 anos

Ano	Goma Resina (t)	Breu (t)	Terebintina (t)
1994	16346	15374	3834
1995	15364	16147	4789
1996	24111	16147	4789
1997	17837	18566	6186
1998	24317	25029	5673
1999	17912	30997	7012
2000	18829	28859	8314
2001	23164	24987	6224
2002	20882	21755	8078
2003	19066	35766	10031
2004	12474	26241	8534

Fonte: ARESB - Associação dos Resinadores do Brasil (www.aresb.com.br)

A Tabela 1.1 indica um crescimento gradativo, porém irregular, nas exportações de terebintina. Algumas empresas processam a terebintina, como a Geroma do Brasil, Resinas Yser e Especialidades Químicas do Paraná, no Paraná. Elas produzem por destilação α e β -pineno e por diversas reações químicas chegam em produtos de maior valor agregado, porém o potencial brasileiro poderia ser muito maior do que o atual. Se a terebintina fosse processada pela indústria nacional poderiam ser evitadas importações e estar exportando produtos de maior valor comercial, pois de acordo com FERREIRA (2001), alguns produtos derivados de resinas podem ter seu valor elevado a 300%.

No contexto apresentado anteriormente, este trabalho tem como objetivo aproveitar uma matéria-prima abundante no Paraná e que possui baixo valor comercial, o β -pineno, proveniente da terebintina e caracterizar as reações envolvidas na síntese de mirceno, de forma a otimizar a produção deste intermediário químico.

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

*A vida sorri para aqueles que aceitam a luta e se preparam para ela.
(Autor desconhecido)*

O processo de obtenção do mirceno por pirólise (ou isomerização térmica) do β -pineno é conhecido desde a década de 50 do século passado. Porém existe uma carência de trabalhos recentes sobre a isomerização do β -pineno e dados cinéticos do processo. A falta de dados consistentes não permite uma otimização efetiva da produção de mirceno que é uma das etapas da cadeia produtiva de produtos resinosos. Esta otimização é importante para reduzir o custo global de processos com produtos resinosos para a indústria de química fina que utilizam o mirceno como intermediário químico.

Assim sendo, este trabalho tem como objetivos:

- i. Identificar o equilíbrio químico das reações envolvidas na isomerização térmica do β -pineno para a produção de mirceno considerando não apenas reações em paralelo mas também em série-paralelo, de forma teórica e experimental.
- ii. Dimensionar um reator tubular (PFR) para produção de mirceno em escala de bancada para se obter dados cinéticos estatisticamente confiáveis, de forma a considerar as características hidrodinâmicas e o comportamento da temperatura no interior do reator.
- iii. Estabelecer a cinética das reações envolvidas na isomerização térmica do β -pineno para a produção de mirceno, confirmando se estas são realmente de primeira ordem e estabelecer a influência da temperatura nas constantes de velocidade de reação das reações envolvidas.
- iv. Simular o reator de forma a prever o comportamento ótimo da produção de mirceno com base nos dados de bancada.

As atividades desta tese foram desenvolvidas no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná, nos Laboratórios da Usina Piloto A.

CAPÍTULO 3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O conteúdo, estático em si, dinamiza-se em função da assimilação das palavras pelo leitor, que pode discuti-las, reafirmá-las, negá-las ou transformá-las. (Victor Civita)

Como este trabalho trata da síntese do mirceno a partir da isomerização térmica do β -pineno, inicialmente será feita uma breve revisão dos processos necessários para a obtenção deste monoterpene a partir do *Pinus eliottii* e sua caracterização. Na seqüência será dada maior ênfase ao mirceno, analisando suas propriedades, usos e síntese. E para finalizar será tratado dos reatores utilizados para sintetizar o mirceno.

2.1. Resinagem

O processo de resinagem consiste em raspar a casca da árvore a 18 cm do solo, num painel de 40 a 60 cm de altura por 15 a 20 cm de largura. Neste painel são feitas estrias de 2 a 3 cm de altura, a cada 15 dias, e aplicada uma pasta ácida (16 a 30% em ácido sulfúrico). A resina escorre pelas estrias, sendo então coletada em sacos plásticos, fixados por grampos (GARRIDO et al., 2005; BAENA, 1994; ELVERS et al., 1993).

A idade mínima para a resinagem é de 8 anos – quando o diâmetro da árvore já é igual ou superior a 15 cm - e a resina pode ser extraída de *Pinus*, mais precisamente de *Pinus eliottii* e *Pinus caribaea*, durante 10 a 12 anos. Ao longo deste tempo são feitos 5 a 6 painéis de cada face da árvore, produzindo 2 a 3 kg/ano. Atualmente, muitos resinheiros estão extraindo quase o ano todo, porém é recomendável que se deixe um período de repouso para que a árvore tenha condições de se recuperar da agressão causada pela estriagem (GARRIDO et al., 2005; FERREIRA, 2001; SEMA, 2005; BAENA, 1994; ELVERS et al., 1993).

O processo de resinagem não conduz à perda da madeira da primeira tora, mas apenas a uma desclassificação quanto ao seu destino final, ou seja, esse material lenhoso terá menos uso nobre, com conseqüente diminuição da receita (FIGUEIREDO FILHO et al., 1992). Porém, análises econômicas realizadas no sul do Paraná, sul e sudoeste de São Paulo mostram que as perdas causadas pela resinagem não são significativas se comparadas com os ganhos que a produção de resina pode gerar (BAENA; 1994). Além disso, de acordo com FIGUEIREDO FILHO et al. (1992), a resinagem é vantajosa para locais em que a produção média de resina por árvore/ano seja superior a 2,5 kg, desde que os custos de produção médios sejam no máximo USD\$ 0,50/árv./ano.

Após o enchimento dos sacos com goma-resina, que leva cerca de dois meses, esta é transferida para recipientes de 18 L, que são transportadas até as indústrias beneficiadoras sendo comercializada a U\$ 0,32/kg* (NEVES e RIBEIRO, 2005). Nestas, após destilação duas frações são obtidas – terebintina e breu (NOTHEMBERG, 1987; KIRK, OTHMER, 1981), as quais são comercializadas por U\$ 0,56/kg* e U\$ 0,53/kg*, respectivamente (NEVES e RIBEIRO, 2005). Dados obtidos junto a Geroma do Brasil em agosto de 2005 indicam um valor de U\$ 1,40/kg** para comercialização da terebintina – valor de aquisição do produto.

A resinagem é responsável por centenas de empregos diretos, fixando o homem no meio rural, e também gera inúmeros empregos indiretos, uma vez que a goma-resina tem várias aplicações na indústria química (FIGUEIREDO FILHO ET AL. et al., 1992).

2.2. Goma – Resina (Colofônio)

A goma-resina (*gum resin*) é um produto amorfo com natureza química complexa. Em geral é formada em dutos ou cavidades esquizógenas ou esquizolisígenas, e é o produto final do metabolismo. É industrialmente considerada a mais importante resina natural por ser uma resina nova e de fonte renovável e devido a sua constituição química poder ser modificada por vários caminhos para produzir resinas de composição amplamente diferentes (ELVERS et al., 1993).

O processamento da goma-resina compreende o aquecimento e adição de ácido oxálico (destinado a precipitar ferro na forma de oxalatos insolúveis) e terra diatomácea (que irá atuar como auxiliar de filtração), na sequência fusão e diluição com terebintina reciclada de goma-resina processada anteriormente (para redução da viscosidade) a 453 – 473 K. O material fluído é então filtrado, sendo este lavado e deixado em decantação a 353 K por 4 a 8 horas. Uma nova filtração é realizada e as frações da resina são separadas por hidrodestilação, que pode ser atmosférica ou a vácuo (FERREIRA, 2001; MERCK, 1989; NOTHEMBERG, 1987; BRITO et al., 1980; KIRK e OTHMER, 1981; ELVERS et al., 1993). Os produtos obtidos após a destilação são:

- 60 – 85% de breu (*gum-resin*/breu vivo): material resinoso, não volátil, composto de ácidos monocarboxílicos derivados do ácido abiético, utilizado na fabricação de colas para papel, vernizes e tintas, borrachas e adesivos.
- 15 – 30% de terebintina (*turpetine*/óleo essencial de terebintina): que é uma mistura de isômeros na forma de hidrocarbonetos monoterpênicos cíclicos insaturados, C₁₀H₁₆, onde

*valor médio em 2004 – www.aresb.com.br

** Geroma do Brasil valores fornecidos em 12/08/2005 – correspondência pessoal

o constituinte predominante, na maioria das vezes, é o α -pineno, seguido pelo seu isômero β -pineno.

Embora a goma-resina (obtida por resinagem) seja a fonte mais utilizável de obtenção de breu e terebintina no Brasil, existem outras possibilidades como a resina de talóleo (*crude tall oil*) que é um subproduto da transformação da madeira pelo processo Kraft para produção de celulose, quando o cozimento é realizado com madeiras resinosas. Assim é possível considerar a possibilidade de as árvores de *Pinus* destinadas a produzir celulose passarem primeiro por um processo de resinagem, extraíndo breu e terebintina, e posteriormente nas indústrias de celulose, a madeira ser utilizada para retirar o talóleo, obtendo breu de talóleo e terebintina sulfatada, obtendo-se assim uma produção dupla de resinas (UFBA, 2003; FERREIRA, 2001).

2.3. Terebintina (Aguarrás)

Como os monoterpenos em geral, a terebintina é caracterizada pela volatilidade e o odor intensamente pungente, sendo os monoterpenos os componentes mais comuns de plantas responsáveis por fragrâncias e aromas, e também substâncias biologicamente ativas. Na classe dos monoterpenos se encontram os óleos essenciais de muitas plantas, às quais dão seu odor e sabor característico, tais como o mentol, geraniol, limoneno e pineno (MIYAZAWA e MUTRATA, 2000; EAFIT, 2003).

A terebintina tem aplicações diversas no campo químico e farmacêutico, sendo utilizada como solvente de tintas e vernizes, e na cânfora sintética. Fungicidas, bactericidas e germicidas também incluem terebintina em sua composição (HARTING, 2003; BRITO et al., 1980). Os monoterpenos de ocorrência natural, como a terebintina, são olefinas abundantes e de baixo custo que podem ser transformados, em poucas etapas, em produtos da química fina (FOCA et al., 2004).

A terebintina é um líquido de consistência oleosa, com odor fortemente característico e sabor desagradável. Entra em ebulição a aproximadamente 388,15 K. Em temperatura e pressão ambiente a sua densidade está entre 0,860 e 0,880. É insolúvel em água e miscível em álcool absoluto e éter. Se exposta ao ar, a resina seca até solidificar, absorvendo oxigênio para a produção de ozônio (ENCYCLOPEDIA.ORG, 2003; FERREIRA, 2001; MERCK, 1989). Tipicamente contém α -pineno (31-42%), β -pineno (32-44%), mirceno, limoneno, β -felandreno, metil chavicol, α -terpineol, α -ocimeno, terpinoleno, isoterpinoleno, α -felandreno, α -terpineno, β -terpineno, γ -terpineno, Δ -3-careno, linalol, nerol e paracimeno (MIYAZAWA e MUTRATA,

2000). A terebintina indiana contém 10% de β -pineno, 40% de α -pineno e 50% de 3-acreno (MATHUR et al., 1982). Em função da espécie de *Pinus* cultivadas no Brasil, o teor de α e β -pineno pode variar como mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.1. – Composição química da terebintina para diferentes espécies de *Pinus*

Espécie	α -pineno (%)	β -pineno (%)
<i>Pinus palustris</i> *	45,0	55,0
<i>Pinus elliottii</i> var. <i>elliottii</i> **	63,5	16,6
<i>Pinus oocarpa</i> **	52,8	3,9
<i>Pinus radiata</i> ***	30-40	50-60
<i>Pinus kesiya</i> **	65,9	-
<i>Pinus caribaea</i> var. <i>bahamensis</i> **	52,3	1,6
<i>Pinus pinaster</i> ***	72-85	12-20

Fontes: *IGARASHI (1985) **BRITO et al. (1980) *** FERREIRA (2001)

2.4. β -Pineno

Além de ser obtido por fracionamento da terebintina, o β -pineno (6,6-dimetil-2-metileno) pode ser obtido a partir da isomerização de α -pineno, porém nenhum método totalmente sintético existe. O β -pineno é comercializado com pureza de 80 a 95%, dependendo do uso (ENCYCLOPEDIA.ORG, 2003; KIRK, OTHMER, 1981).

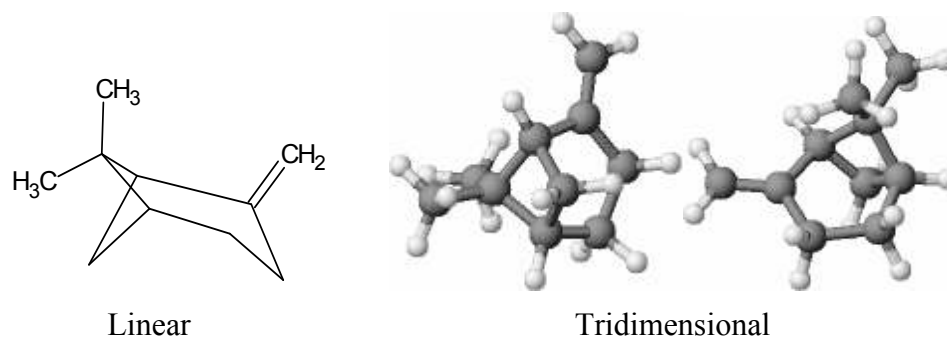


Figura 2.1 – Estrutura do β -pineno

O β -pineno pode ser utilizado para produzir:

- óleo de pinho, por hidratação;
- canfeno, por rearranjo ácido;
- *p*-mentadinos, por isomerização através de prolongado tratamento em solução ácida;
- pinane, por hidrogenação;
- *p*-cimeno, por desidrogenação;

- nopol, por esterificação catalítica e
- α -pineno, dipenteno, terpinoleno, α e γ terpinenos, canfeno, etc, por isomerização ou desidrogenação sob catalisador de platina-alumina.

Os maiores usos do β -pineno são a produção de resinas terpênicas, por polimerização na presença de ácidos de Lewis e mirceno, por isomerização térmica e catalítica (STRUGO, 2003; MATHUR et al., 1982; KIRK, OTHMER, 1981). A presente tese se interessa pela conversão de β -pineno em mirceno.

2.5. Mirceno

O β -mirceno (7-metil-3-metileno-1,6-octadieno) pode ser de origem natural, sendo encontrado no óleo de louro, sassafrás, verbena, capim limão, flores secas de lúpulo, manga das variedades Cavallo, Rosa, Espada, Palista, Alphonso e Jaffna, dentre outros vegetais (ENCYCLOPEDIA.ORG, 2003; ANDRADE et al., 2000, MERCK, 1989) ou pode ser produzido sinteticamente, pela pirólise do β -pineno, com pureza de aproximadamente 95% (GOLDBLATT e SAVICH, 1950).

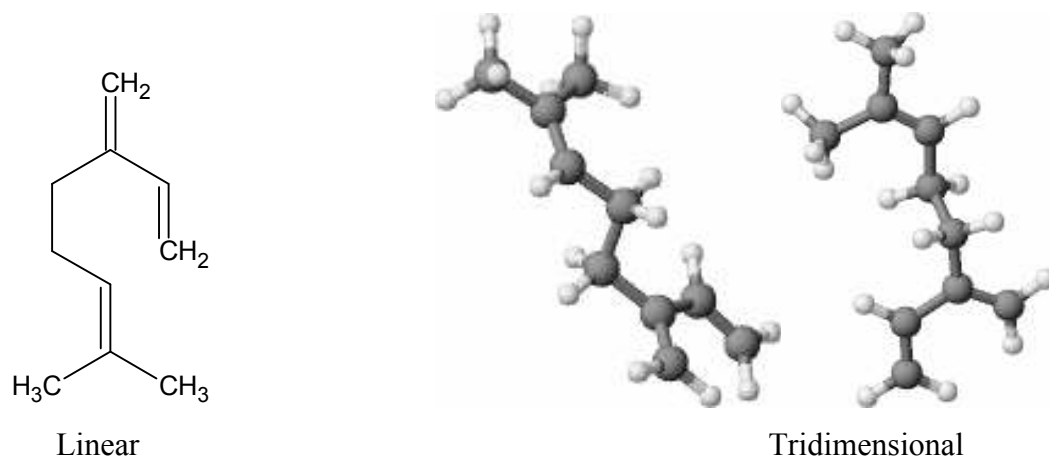


Figura 2.2 – Estrutura do β -mirceno

O isomero α -mirceno não é encontrado na natureza, e foi sintetizado pela primeira vez em 1965 (OPTUSHOME, 2005). Nesta tese, quando for citado mirceno, estará sendo feita referência ao β -mirceno.

2.5.1. Propriedades

O mirceno se apresenta como líquido viscoso (óleo) com coloração clara a amarelada e odor irritante característico (fresco, apimentado, terpênico, aromático, balsâmico e plástico). O ponto de ebulição esta na faixa de 439 a 441 K a 760 mmHg e o ponto de fulgor é de 308,14 K (TCC). A densidade do líquido a 293 K é de 0,7601 e a 298 K 0,7930; e a densidade do vapor é de 4,7000. É irritante para os olhos, sistema respiratório e pele; inflamável e emite fumaça tóxica em condições de fogo (CHEMICAL LAND21, 2004; NIEHS, 2004; MILLENNIUM, 2003). Em relação à solubilidade, o mirceno é praticamente insolúvel em água e solúvel em álcool, clorofórmio, éter e ácido acético glacial (NIEHS, 2004). As fichas de dados de segurança do mirceno estão apresentadas no Anexo III.

Com relação à toxicidade, não foram encontrados efeitos adversos do mirceno em ratos na administração de doses iguais e inferiores a 250 mg/kg, porém doses superiores podem causar efeitos adversos no desenvolvimento peri- e pós-natal (DELAGADO et al., 1993). Os valores de LD50 para administração oral em ratos e coelhos são superiores a 5000 mg/kg. O mirceno não diluído também foi reportado como moderadamente irritante para a pele, olhos e sistema respiratório, com um valor de 500 mg/24 h em coelhos. Porém soluções a 4% não causaram irritação em experimentos com seres humanos (GOOD SCENTS, 2004; MILLENNIUM, 2003).

2.5.2. Usos

A comercialização do mirceno é feita com no mínimo 90% de pureza, densidade de 0,789 (min), índice de refração na faixa de 1,466 a 1,471 e coloração amarelo pálido (CHEMICAL LAND21, 2004).

Usos do mirceno têm sido publicados desde 1950. Esta substância é utilizada como intermediário de diferentes tipos de materiais; substituto do butadieno ou isopreno na manufatura de borracha sintética ou como reagente, na presença de ácidos dibásicos, para produzir resinas, sendo, porém, o seu maior uso como intermediário na produção comercial de álcoois terpênicos (ENCYCLOPEDIA.ORG, 2003; KIRK e OTHMER, 1981)

Como intermediário, o mirceno pode ser utilizado para produção, em larga escala, de aromas químicos, como citral, citronellol, citronelal, hidroxicitronelal, *dl*-mentol, iononas e outros. Na sequência são apresentados alguns usos do mirceno como intermediário químico. A Figura 2.3 mostra que aldeídos e álcoois podem ser obtidos pela hidroformilação do mirceno

catalisada por complexos de ródio, sendo que por esta rota são obtidos 75% dos aldeídos 3a e 3b (FOCA et al., 2004; ENCYCLOPEDIA.ORG, 2003).

O mirceno, sendo uma triolefina, pelo processo de hidroformilação pode levar a uma série de produtos como indicado pela Figura 2.3. Para aumentar a seletividade destas reações, diminuindo assim o número de regioisômeros, pode-se hidrogenar seletivamente o mirceno para diolefinas e monolefinas, utilizando complexos de Ru, Cr, Ir e Rh como catalisadores. Pela escolha apropriada do catalisador $[M(H_2)Ln]$ e das condições de reação (Figura 2.4), pode-se obter seletividade a 95% de produtos monohidrogenados (4-7) com 80% de conversão do mirceno, utilizando ródio como catalisador. A utilização de complexos de rutênio favorece os compostos 5 e 7, enquanto que os complexos de ródio e irídio favorecem o composto 6 (MOURA et al., 2003).

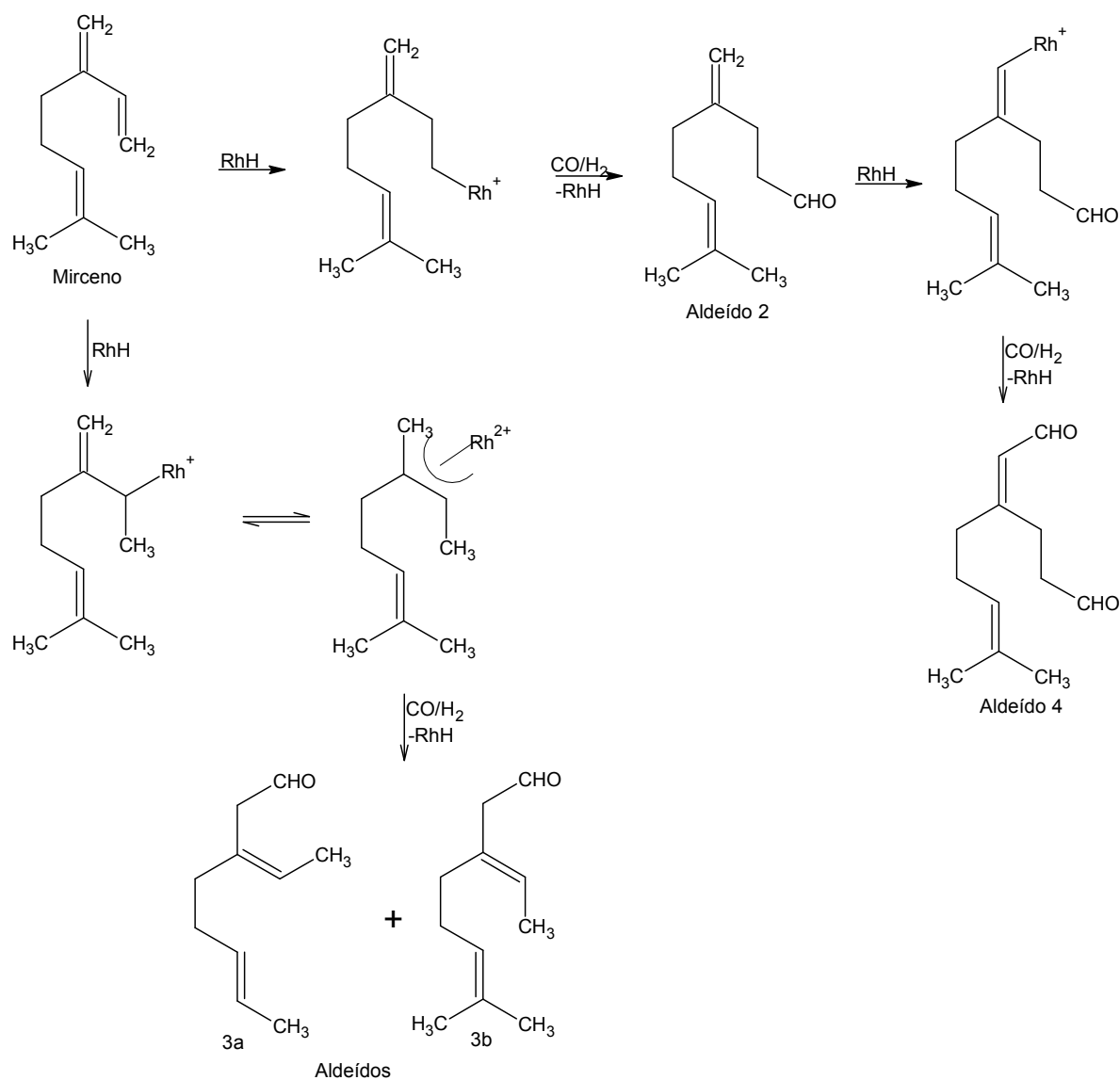


Figura 2.3 – Hidroformilação do Mirceno Catalisada por Complexos de Ródio

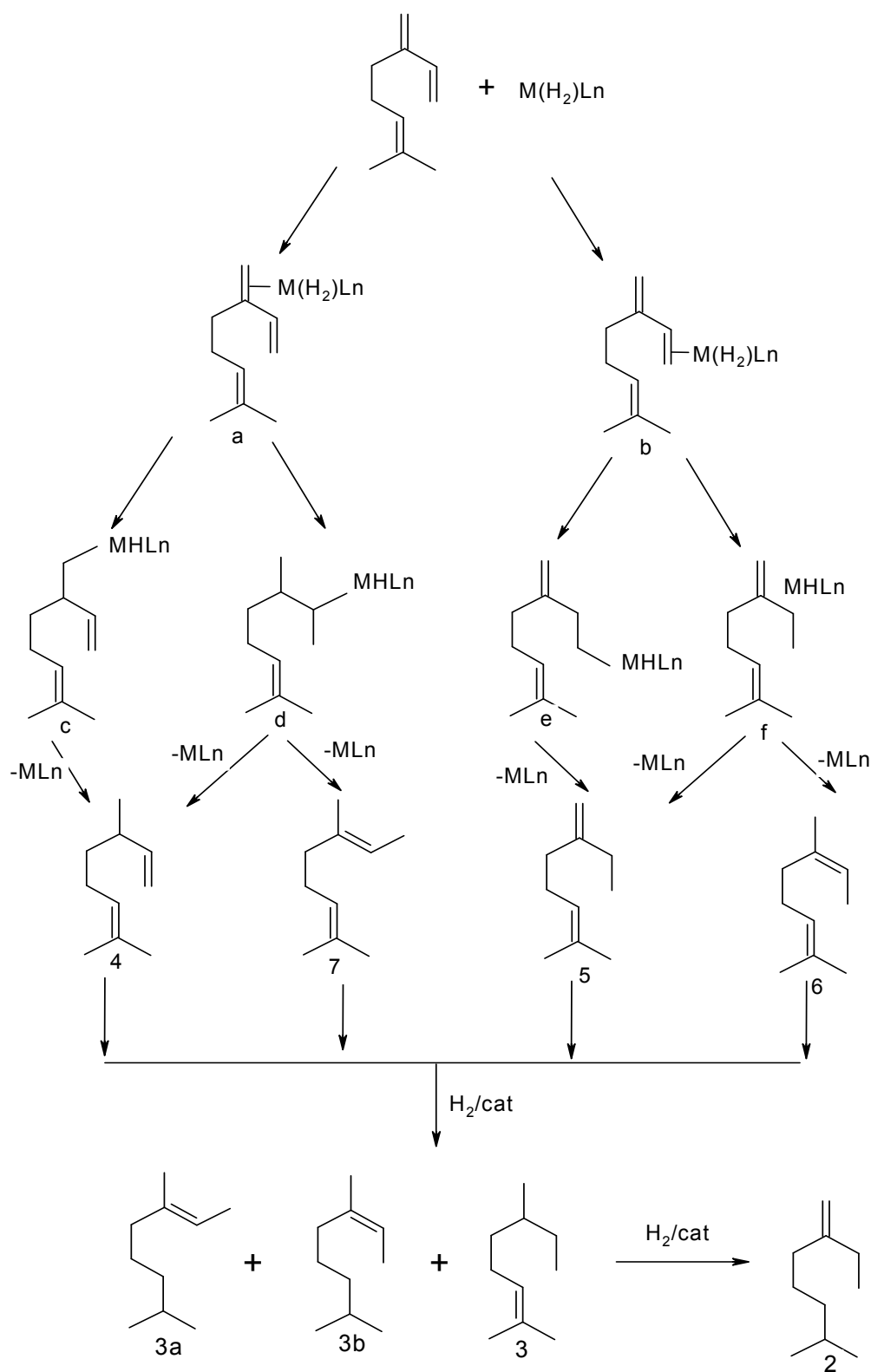


Figura 2.4 – Hidrogenação do Mirceno Catalisada por $[M(H_2)Ln]$

O mirceno também é utilizado para produção de quantidades consideráveis de álcoois terpênicos, tais como geraniol, nerol e linalol, e seus derivados (ENCYCLOPEDIA.ORG, 2003; KIRK e OTHMER, 1981), a Figura 2.5 mostra a síntese de geraniol.

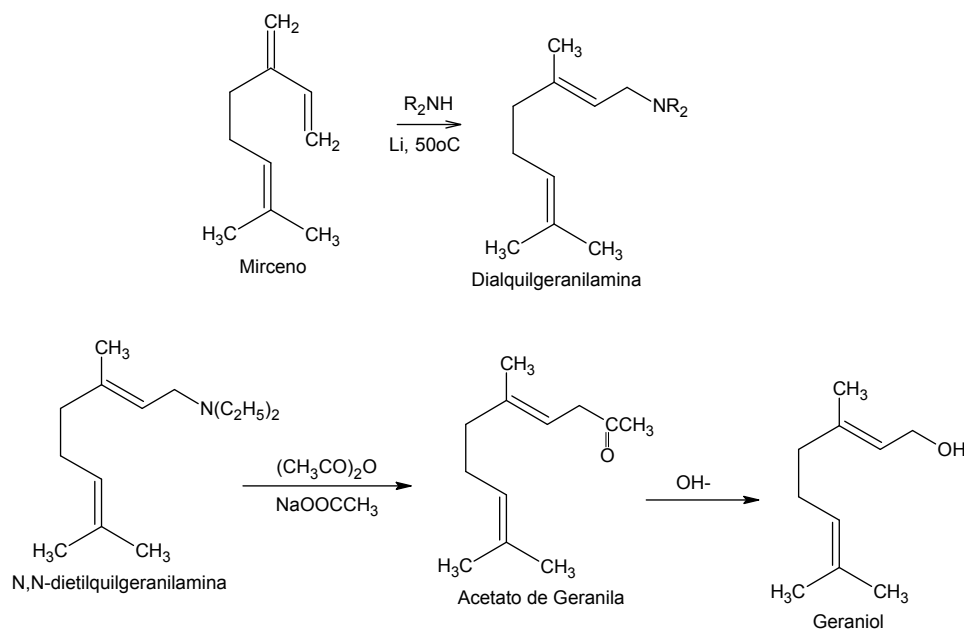


Figura 2.5 – Síntese do geraniol

GONÇALVES et al. (2002) estudaram a oxidação do mirceno por dioxigênio em ácido acético glacial contendo LiCl e do sistema catalítico $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$. Desta catálise homogênea resultaram os isômeros 3-(1-acetoxi-1-metiletil)-1-vinilciclopenteno e 4-(1-acetoxi-1-metiletil)-1-vinilciclopenteno (Figura 2.6), que possuem aroma agradável, semelhante ao de flores ou frutas, sendo potencialmente aplicáveis na composição de perfumes sintéticos.

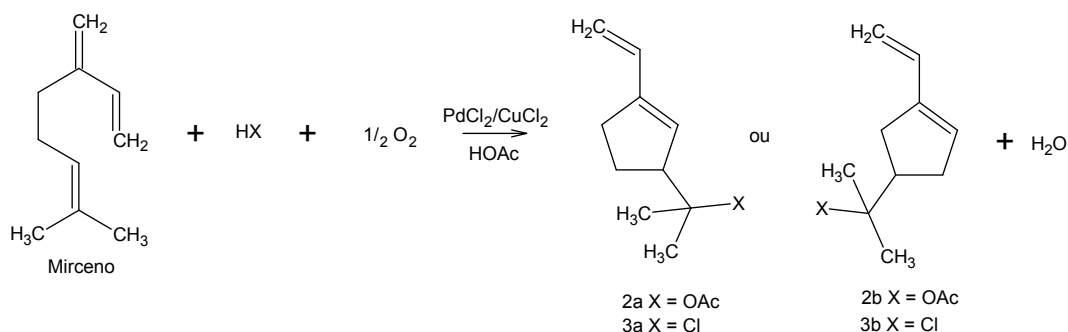


Figura 2.6 – Oxidação do Mirceno

O mirceno também pode ser utilizado para obter cicloadutos em especial *p*- e *m*-adutos, como mostra a Figura 2.7, os quais são importantes para sínteses de novos perfumes, medicamentos e substâncias biologicamente ativas.

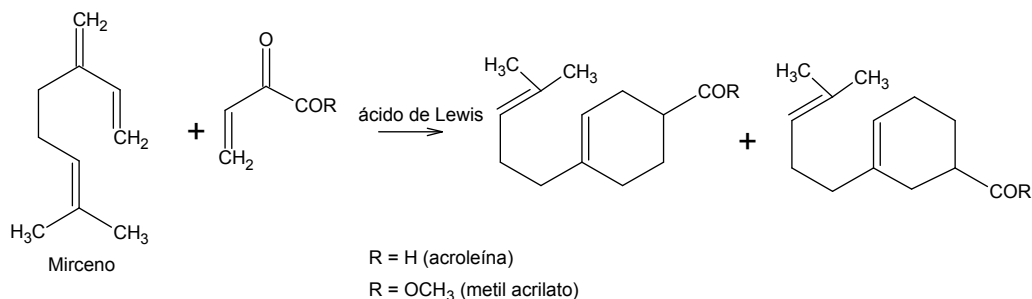


Figura 2.7 – Reações de Diels Alder de mirceno com acroleína (2a) e acrilato (2b)

YIN (1999) estudou as reações de Diels Alder envolvidas neste processo, utilizando acroleína e metil acrilato para reagir com o mirceno na presença de catalisadores (ácidos de Lewis) e na ausência de solventes. O autor concluiu que as reações de Diels Alder de mirceno com acroleína e metil acrilato podem ser aceleradas na presença de catalisadores, sendo que o ZnCl_2 e o AlCl_3 se revelaram eficientes para aumentar a regioseletividade na síntese de *p*- e *m*-adutos

De acordo com CROSBY (1991), é possível produzir mentol a partir de mirceno de acordo com o processo Takasago, utilizando como catalisadores lítio, BINAP chiral ródio e brometo de zinco, como apresentado na Figura 2.8.

Grandes volumes destes álcoois são utilizados na produção de intermediários para produção de vitaminas A e E. De acordo com DHANALAKSHMI e VAULTIER (2003), a reação de mirceno com etil acetoacetato gera os produtos de alquilação 3a e 3b (Figura 2.9), estes compostos são intermediários para a síntese de vitamina A e E que é a reação mais importante do ponto de vista industrial. O uso do sistema catalítico $[\text{RhCl}(\text{COD})_2]/\text{TPPMS}$ (1-etil-3-metilimidazolium triflimida) proporciona condições de reação limpa e rendimento de 93% em vitamina E.

KIRK e OTHMER (1981) indicam a polimerização do mirceno com catalisadores do tipo Ziegler e Friedel-Crafts para a produção de resinas terpênicas. Estas resinas são então utilizadas em uma grande variedade de materiais, como adesivos, tintas para impressão, compostos de borracha, tintas e vernizes e gomas alimentícias.

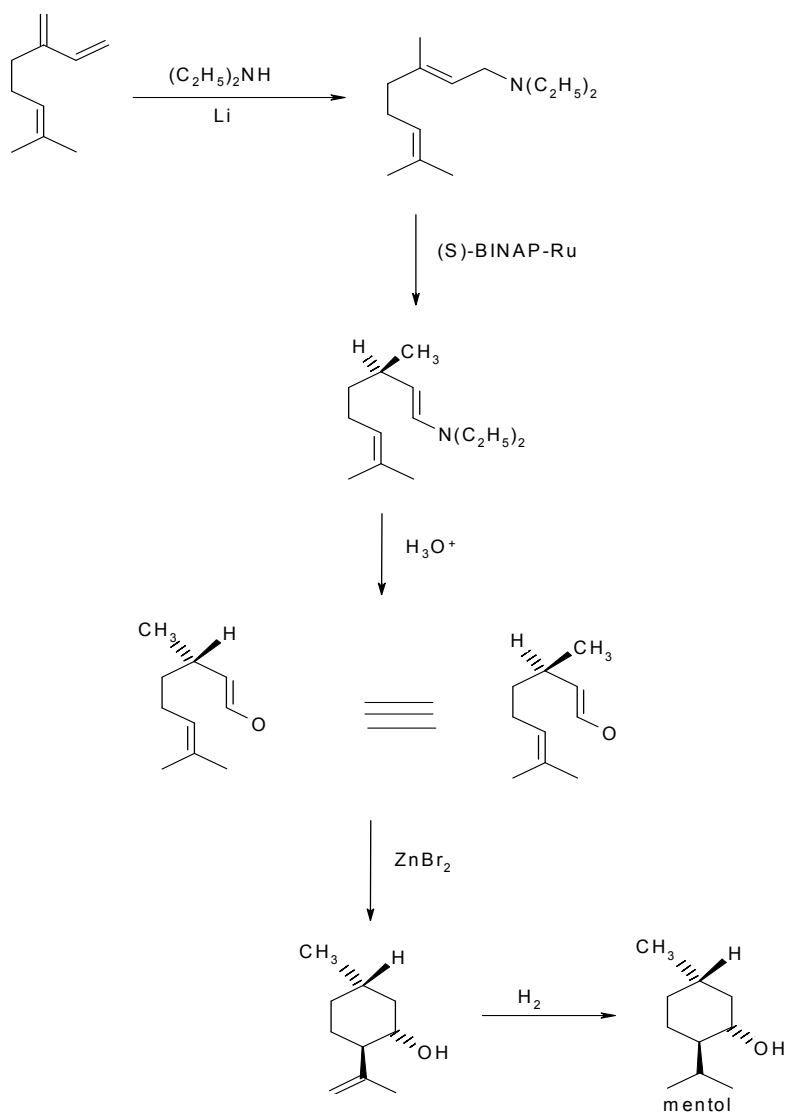


Figura 2.8 – Síntese de mentol a partir de mirceno (Processo Takasago)

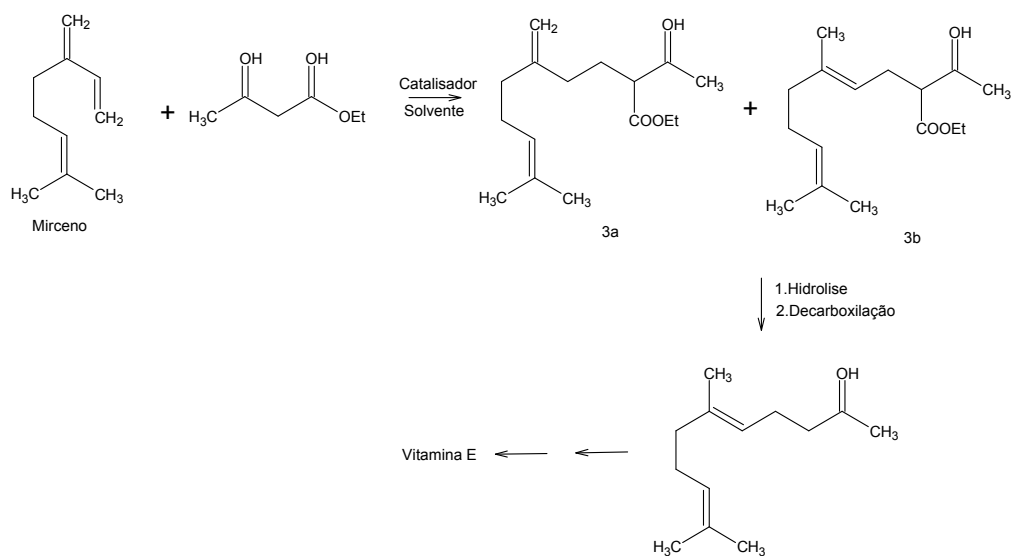


Figura 2.9 – Síntese da Vitamina E a partir do Mirceno

O mirceno também é utilizado em processos biotecnológicos como a biotransformação do mesmo pela larva de lagarta (*Spodoptera litura*). Por este processo dois metabólitos foram isolados e identificados como mirceno-3(10)-glicol (48%) e mirceno-1,2-glicol (9%), como mostra a Figura 2.10 (MIYAZAWA e MURATA, 2000).

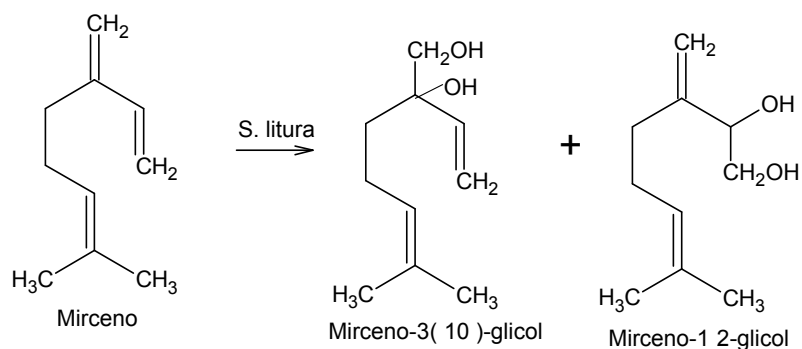


Figura 2.10 – Biotransformação de mirceno por larva de lagarta

Além destes usos, foi observado que o chá de capim limão (utilizado largamente na medicina popular brasileira, para tratar distúrbios gastrointestinais e como sedativo e antipirético) é um analgésico potencial em roedores, sendo o mirceno identificado como o princípio ativo responsável por este efeito (FIOCRUZ, 2004). A ação analgésica da melissa (*Melissa officinalis linne*) também é devida ao mirceno presente em sua constituição (YODERVAS, 2004).

2.5.3. Armazenamento

Como o mirceno é altamente reativo e polimeriza espontaneamente, para que o mesmo possa ser armazenado a temperatura ambiente, é necessária a adição de um inibidor como butilhidroxitolueno ou tenox propil galate no produto cru ou com alta pureza (NIEHS, 2004). Temperaturas baixas, em torno de 276 K, também inibem o processo de polimerização (RUNCKEL e GOLDBLATT, 1946).

Outro método de armazenamento é o microencapsulamento, porém a perda do composto é elevada em comparação com outros terpenos e também ocorre a polimerização do mirceno (BERTOLINI et al., 2001).

2.6. Síntese

A síntese do mirceno é interessante do ponto de vista industrial, pois apesar de poder ser isolado de vegetais, uma maior quantidade deste pode ser obtida industrialmente (EAFIT, 2003; HARTING, 2003).

O mirceno pode ser sintetizado a partir da reação de etil acetoacetato com brometo de isopreno e brometo de geranil para dar β -cetoésteres que podem ser convertidos em mirceno através de uma reação de Wittig (VIG et al., 1975), porém o método mais citado na literatura é através da pirólise do β -pineno, utilizando-se temperaturas que variam de 673 K a 1023 K (SCHEER et al., 2002; YIN et al., 1999; STEINBACH et al., 1964; BURWELL, 1952; GOLDBLATT e SAVICH, 1950). A isomerização segue um mecanismo de rearranjo molecular para produção de mirceno, *l*-limoneno* e ψ -limoneno (1[7],8 *p*-mentadieno**) em reações paralelas de primeira ordem.

BURWELL (1952) propôs um mecanismo de reação através dos diradicais alílicos (Figura 2.11), os quais não são radicais livres típicos, em que o rearranjo intramolecular ocorre devido à proximidade destes radicais; portanto ocorre pouca polimerização durante o processo térmico. Por este mecanismo ocorre a formação de *p*-mentadieno que até então não havia sido reportada.

Os estudos de STEINBACH et al. (1964) para a pirólise do β -pineno mostraram que a reação gera um pirolizado com 5% em massa de *p*-mentadieno, confirmando o mecanismo proposto por BURWELL (1952).

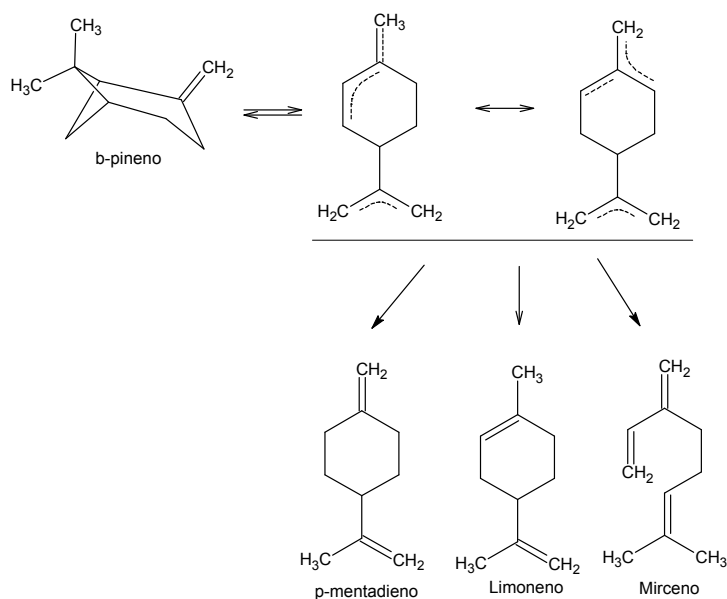


Figura 2.11 – Mecanismos de rearranjo molecular para a isomerização do β -pineno (BURWELL, 1952)

* a partir deste ponto sempre que for citado o *l*-limoneno será indicado como limoneno.

** a partir deste ponto sempre que for citado o 1[7],8 *p*-mentadieno será indicado como *p*-mentadieno

Estudos realizados por GOLDBLATT e SAVICH (1950) a 973,15 – 1023,15 K apresentaram rendimento em mirceno superior a 85% em presença de limoneno.

YIN et al. (1999) obtiveram um rendimento de mirceno de 80% em um reator de fluxo contínuo a 723,15 K, a partir de β -pineno ($\geq 98\%$ de pureza), além de limoneno (11%) e *p*-mentadieno (4,9%).

Em ensaios realizados por SCHEER et al. (2002) os melhores resultados no forno de pirólise foram a 779,15 K onde foram produzidos, em massa, 64% de mirceno, 22% de limoneno e 2,70% de *p*-mentadieno, contudo este último estava presente na matéria-prima na percentagem de 1,9%.

O processo de isomerização do β -pineno para a produção de mirceno também pode ser conduzido cataliticamente. Testes com óxido cúprico mostram que a seletividade em mirceno aumenta (STRUGO, 2003), já o uso de argila esmética ativada aumenta a seletividade em canfeno (VALENTINI, 2004).

Como a temperatura de ebulição dos terpenos está entre 425 K e 459 K a 760 mmHg (ENCYCLOPEDIA.ORG, 2003; KIRK e OTHMER, 1981), para ser pirolisado, o β -pineno inicialmente precisa ser vaporizado e então conduzido para um reator a temperaturas elevadas, para que o mirceno possa ser formado com tempo de residência muito baixo. O tempo de residência para obtenção de mirceno deve ser menor que 0,10 segundos, preferencialmente, 0,01 segundos; pois se o mirceno for aquecido por muito tempo ele dimeriza (GOLDBLATT e SAVICH, 1950; HAWKINS e VOGH, 1953; ELVERS et al., 1993; ZEHNER, BAIN, 1960).

O produto bruto da isomerização térmica contém 75-77% de mirceno, 9% de limoneno, aproximadamente 2% de *p*-mentadieno e pequenas quantidades de coque; e pode ser utilizado sem purificação na manufatura de importantes álcoois (NIEHS, 2004). Mirceno de alta pureza é obtido por destilação fracionada, desde que precauções sejam tomadas para prevenir a polimerização. Comercialmente, o uso de mirceno de alta pureza é mínimo, sendo utilizado apenas na produção de aromas e fragrâncias (ENCYCLOPEDIA.ORG, 2003; KIRK e OTHMER, 1981; GOLDBLATT e SAVICH, 1950).

2.6.1. Reatores para obtenção de mirceno

De forma geral, em escala de bancada, o β -pineno é vaporizado e superaquecido a 548 – 673 K, sendo então enviado para um reator tubular construído em aço inoxidável ou vidro. O reator se encontra no interior de um forno, a temperatura é obtida com o uso de energia elétrica

ou pela queima de combustível, como GLP. Após a reação, os vapores deixam o reator e são enviados para condensadores à água (SCHEER et al., 2002; GOLDBLATT e SAVICH, 1950).

Os poucos estudos apresentados na literatura sobre reatores para a isomerização do β -pineno em fase gasosa com objetivo de produzir mirceno estão apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Reatores para obtenção de mirceno

Características do reator	Aquecimento	Condições de operação	Rendimento em mirceno*	Referência
Reator tubular de <i>Pyrex</i> encamisado, com 100 cm de comprimento e 20 mm de diâmetro.	Circulação de vapor de mercúrio pela camisa de aquecimento	Isotérmico a 676,15 K Pressão: -	40%	GOLDBLATT e PALKIN (1941)
Tubo de 800 mm em aço inoxidável, com diâmetro interno de 1,4 mm.	Forno elétrico	865,15 a 868,15 K Pressão: atmosférica	75%	GOLDBLATT e SAVICH (1950)
		934,15 a 935,15 K Pressão: atmosférica	80%	
		998,15 a 1023,15 K Pressão na saída: 5 mmHg	85%	
Reator de fluxo contínuo	-	723,15 K Pressão: -	80%	YIN et al. (1999)
Reator do tipo tubular, com 6.000 mm de comprimento, na forma de serpentina helicoidal de aço inoxidável 316 com diâmetro do tubo e das espiras de 12 mm e 160 mm, respectivamente.	Forno aquecido por GLP	779,15 K Pressão: -	64%	SCHEER et al. (2002)
		784,15 K Pressão: -	55%	
		800,15 K Pressão: -	50%	
		813,15 K Pressão:-	46%	

* percentagem molar no pirolisado

Os autores acima citados utilizaram em seus trabalhos reatores tubulares, pois o reator tubular é de manutenção relativamente fácil e normalmente produz conversão mais alta por volume de reator dentre os reatores com escoamento, sendo conveniente seu uso para reações em fase gasosa e pirólise. Porém, nestes trabalhos não foi realizada uma análise hidrodinâmica do reator utilizado no estudo sendo que todos foram considerados de fluxo pistonado, porém alguns apresentaram dimensões e velocidades que caracterizavam um fluxo laminar.

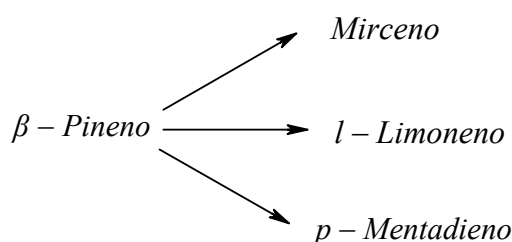
Os dados experimentais obtidos em unidades experimentais levam consigo uma soma de efeitos físicos que podem resultar numa expressão de velocidade de reação errônea, pois diversos fatores estão mesclados. Assim uma análise hidrodinâmica do reator é importante bem como o conhecimento do fluxo de fluido e temperaturas no interior do reator. Para se determinar a

hidrodinâmica do reator, uma análise da distribuição do tempo de residência (DTR) é importante, pois esta apresenta indícios claros do tipo de mistura que ocorre no interior do reator. (FOGLER, 2002; WEN e FAN, 1975).

Com base na Tabela 2.2, observa-se que no trabalho de GOLDBLATT e SAVICH (1950) um aumento da temperatura proporciona um aumento na quantidade de mirceno produzida, fato este que não foi reproduzido no trabalho de SCHEER et al. (2002). As condições de operação e dimensões dos reatores adotados podem ser a razão das diferenças, bem como a precisão dos resultados, visto que GOLDBLATT e SAVICH (1950) utilizaram o índice de refração para as análises dos produtos da reação e SCHEER et al. (2002) cromatografia em fase gasosa. Uma análise das reações nas condições de equilíbrio pode fornecer uma resposta a estas diferenças.

2.7. Otimização da síntese de mirceno

A literatura apresenta a isomerização do β -pineno como um conjunto de reações em paralelo e pelas quais são produzidos mirceno, limoneno e *p*-mentadieno, como indicado abaixo:



Estes, porém, podem não ser os únicos produtos, pois em processos de pirólise estão envolvidas reações em série-paralelo até a total decomposição da matéria-prima em coque (ALBRIGHT et al., 1983). A temperatura e o tempo de operação são fatores importantes para uma melhor distribuição de produtos de reação (LEVENSPIEL, 2000) e os trabalhos citados na Tabela 2.2 apresentam contradições em relação à temperatura. Assim, para otimizar a síntese de mirceno, se torna necessário conhecer as características das reações envolvidas, tanto pelo equilíbrio químico como pela cinética química.

GOLDBLATT e SAVICH (1950) apresentaram a reação de formação de mirceno como sendo fortemente endotérmica. Contudo o valor da variação de entalpia da reação não foi apresentado, bem como nenhum comentário sobre as reações secundárias.

Pelos mesmos estudos, os autores observaram a formação de isopreno e pequenas quantidades de coque e produtos de polimerização. Além disto, de acordo com ALBRIGHT et

al. (1983), a formação de coque na pirólise de hidrocarbonetos é uma reação de importância, pois pode contribuir para a ineficiência do processo. A formação de coque confirma que a reação não ocorre simplesmente em paralelo mas, em função da temperatura de operação, pode ocorrer uma reação do tipo série-paralelo.

Se o processo de isomerização térmica tende para a decomposição do mirceno, produzindo coque, os resultados obtidos por SCHEER et al. (2002) tem uma coerência maior com os dados apresentados na literatura, pois neste tipo de reação a produção do produto intermediário é reduzida em função do tempo reacional e temperatura e mostra que uma condição ótima pode ser obtida (FOGLER, 2002).

HUNT e HAWKINS (1950), determinaram que as ordens das reações de formação de mirceno e limoneno em fase líquida são, ambas, de primeira ordem e com expressões para a constante de velocidade de reação, em s^{-1} , de:

$$k_{\text{mirceno}} = 2,5 \times 10^{15} \exp\left(\frac{-47.000 \text{ cal.gmol}^{-1}}{RT}\right) \quad (2.1)$$

$$k_{\text{limoneno}} = 1,6 \times 10^{16} \exp\left(\frac{-50.000 \text{ cal.gmol}^{-1}}{RT}\right) \quad (2.2)$$

Os estudos realizados por SCHEER et al. (2002) para obtenção de mirceno e limoneno em fase gasosa apresentaram, em s^{-1} , as seguintes expressões:

$$k_{\text{mirceno}} = 7,9 \times 10^6 \exp\left(\frac{-9.750 \text{ cal.gmol}^{-1}}{RT}\right) \quad (2.3)$$

$$k_{\text{limoneno}} = 4,9 \times 10^7 \exp\left(\frac{-13.400 \text{ cal.gmol}^{-1}}{RT}\right) \quad (2.4)$$

A Figura 2.12 indica que as constantes de velocidade para a reação em fase líquida (equações 2.1 e 2.2) obtidas por HUNT e HAWKINS (1950) e em fase gasosa (equações 2.3 e 2.4) obtidas por SCHEER et al. (2002), apresentam comportamentos distintos. Para a reação em fase líquida a diferença entre os valores das constantes de velocidade de reação para o mirceno e limoneno é pequena. Já para a reação em fase gasosa a diferença entre as constantes é maior quando comparada com os dados apresentados por HUNT e HAWKINS (1950) indicando que o rendimento em mirceno é maior quando a reação ocorre na fase gasosa.

Contudo os estudos de SCHEER et al. (2002) não apresentaram as condições de fluxo no reator nem uma análise hidrodinâmica do mesmo, os valores das constantes de velocidade de reação obtidos podem ser aparentes e não reais. Este trabalho também não apresentou a análise estatística dos resultados experimentais.

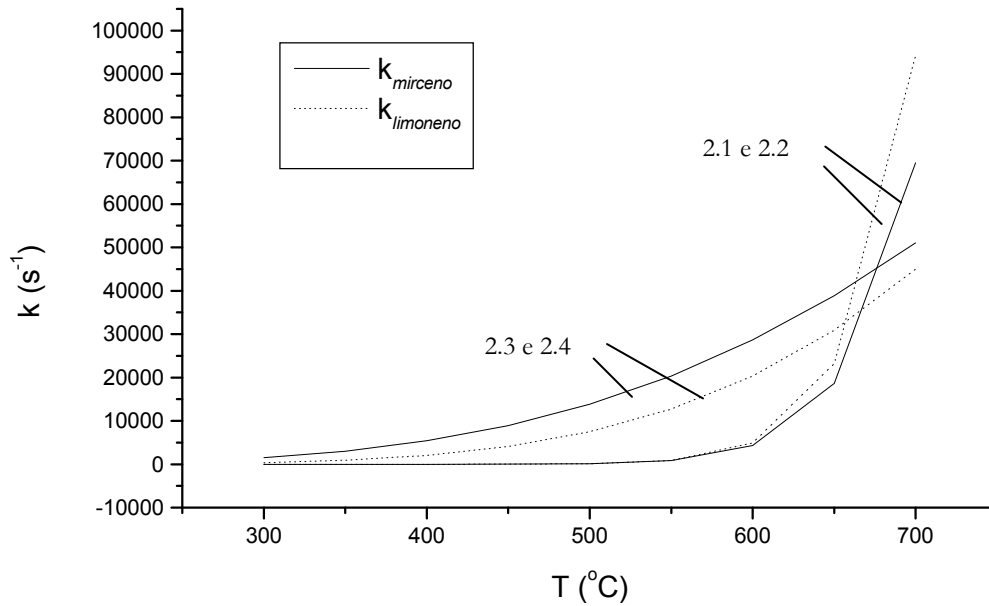


Figura 2.12 – Comparação dos valores das constantes de velocidade para a síntese do mirceno e do limoneno obtidos pelas equações 2.1 a 2.4

Porém é importante salientar que o processo de pirólise é muito complexo e, de acordo com GWYN (2001), dificilmente dois grupos separados que estudem o mesmo processo, com um mesmo modelo, chegam a mesma exatidão de resultado, porém a ordem de grandeza deve ser similar.

2.8. Modelagem da síntese do mirceno

Com relação a modelagem da isomerização térmica do β -pineno, não foi encontrado nenhum trabalho sobre este tema. GWYN (2001) apresenta algumas informações sobre modelos para pirólise de hidrocarbonetos, os quais ele apresenta como modelos universais. Os modelos apresentados são o de radicais livres, de cinética molecular e de rendimento em metano. Estes são utilizados para prever rendimentos e especificar com exatidão as melhores condições de alimentação e reação.

O processo de pirólise ocorre em reatores tubulares e para a modelagem de um reator tubular, assume-se que a concentração varia continuamente na direção axial. Consequentemente, a velocidade de reação é uma função da concentração e posição ao longo do reator (FOGLER, 2002; LEVENSPIEL, 2000, ALBRIGHT et al.,1983; CHEN, 1983).

O fluxo de gás através de um reator tubular implica numa perda de carga ao longo do comprimento. Este efeito é mais significativo se a vazão é alta. Um fluxo pistonado é difícil de ser obtido em escala laboratorial porque estes reatores apresentam números de Reynolds pequenos, o que faz com que a maioria dos reatores tubulares experimentais tenha escoamento laminar, onde a hipótese de fluxo pistonado não é válida e conseqüentemente as variações radiais devem ser consideradas (NAUMAN, 1992; ALBRIGHT et al., 1983).

Neste último tipo de reator as moléculas não se movem apenas na direção axial, mas também por difusão radial. Um pronunciado gradiente de velocidade é gerado, com velocidade zero na parede e altas velocidades na linha central do tubo. Conseqüentemente um gradiente de concentração é produzido pela reação e este gradiente de concentração irá desenvolver a difusão radial no tubo, e com isto, o tempo de residência não é o único para todas as partículas (MISSEN et al., 1999; NAUMAN, 1992; ALBRIGHT et al., 1983).

Para a modelagem de reatores, onde estão envolvidos fenômenos como transferência de calor e massa, reação e fluxo, é importante o conhecimento das propriedades físico-químicas e térmicas dos compostos envolvidos no processo. Contudo, existem poucos dados experimentais ou estimados na literatura sobre os compostos envolvidos na isomerização do mirceno, sendo estes temperatura de ebulição de alguns dos compostos, capacidade calorífica e a pressão de vapor de terpenos em fase líquida (SAMPAIO e NIETO de CASTRO, 1998; MERCK, 1980; DREW, 1971).

CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

*Tudo quanto te vieres à mão fazer, faça-o conforme as tuas forças.
(Eclesiastes)*

4.1. Materiais

Para este trabalho foi utilizado β -pineno produzido pela Geroma do Brasil S.A.. A composição da matéria-prima foi determinada por cromatografia gasosa. As análises foram realizadas no Laboratório de Monitoramento da UFPR e foi utilizado o cromatógrafo gasoso VARIAN CP-3800, com coluna capilar 50 m x 0,25 mm CP-sil 88 for FAME. A pressão da coluna foi mantida em 25 psi sendo que as temperaturas do injetor e detetor eram de 493,15 K e 513,15 K, respectivamente. Foi injetado 1 μ L de amostra de forma manual. Um cromatograma característico da matéria-prima está apresentado na figura 4.1, sendo que a matéria-prima utilizada nos ensaios cinéticos e de otimização apresentou a seguinte composição molar (%):

β -pineno	97,014
α -pineno	1,857
mirceno	0,622
sabineno	0,288
allo-ocimeno	0,084
isolimoneno	0,078
<i>p</i> -mentadieno	0,029
limoneno	0,027

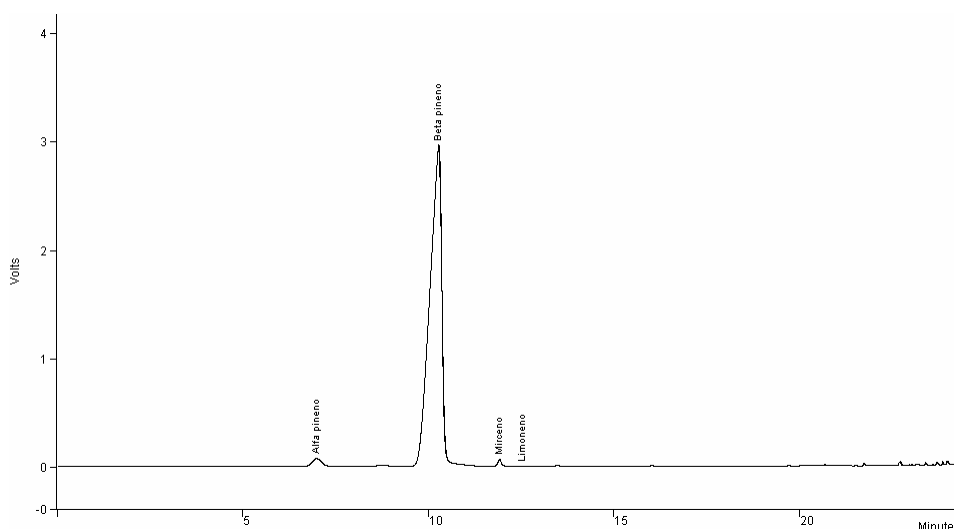


Figura 4.1 – Cromatograma representativo da matéria-prima

4.2. Metodologia

4.2.1. Estimativa de Propriedades Físico-Químicas e Termodinâmicas dos Monoterpenos Envolvidas na Pirólise do β -pineno

Como existem poucos dados experimentais ou estimados na literatura sobre os compostos envolvidos na isomerização do mirceno, a primeira etapa deste trabalho foi estimar as propriedades que seriam necessárias para o estudo detalhado da síntese do mirceno, assim foram estimadas propriedades físico-químicas e termodinâmicas.

4.2.1.1. Propriedades Críticas e Fator Acêntrico

As constantes críticas e a temperatura de ebulição dos terpenos envolvidos na síntese do mirceno foram determinadas pelo método de contribuição de grupos de Joback (REID et al., 1987), o qual apresenta as seguintes relações:

$$T_b = 198 + \sum \Delta T_b \quad (4.1)$$

$$T_C = T_b \left[0,584 - 0,965 \sum \Delta T - (\sum \Delta T)^2 \right]^{-1} \quad (4.2)$$

$$P_C = (0,113 + 0,0032n_A - \sum \Delta P)^{-2} \quad (4.3)$$

$$V_C = 17,5 + \sum \Delta V \quad (4.4)$$

Onde:

ΔT , ΔP e ΔV são as contribuições do grupo atômico ou molecular do método de Joback (adimensional),

T_b = temperatura normal de ebulição (K),

n_A = massa atômica (mol).

O fator acêntrico (ϖ) foi determinado com base na sua definição, ou seja

$$\varpi = -\log(P_r^{sat})_{T_r=0,7} - 1,0 \quad (4.5)$$

Onde:

$$P_r^{sat} = \frac{P^{sat}}{P_C} = \text{pressão reduzida de saturação (adimensional)}$$

$$T_r = \frac{T}{T_C} = \text{temperatura reduzida (adimensional)}$$

4.2.1.2. Viscosidade em Fase Gás a Baixa Pressão

As viscosidades das substâncias em fase gás a baixa pressão foram estimadas utilizando o método preditivo de Chung (REID et al., 1987). As equações adotadas estão apresentadas na sequência.

$$\eta = 40,785 \frac{F_C (MT)^{1/2}}{V_c^{2/3} \Omega_v} \quad (4.6)$$

Onde:

η = viscosidade do gás a baixa pressão (μP),

M = peso molecular (g/gmol),

T = temperatura (K),

V_c = volume crítico (cm^3/gmol),

μ_r = momento dipolar (adimensional),

$\Omega_v = [A(T^*)^{-B}] + C[\exp(-DT^*)] + E[\exp(-FT^*)]$ = viscosidade de colisão integral,

sendo:

$$A = 1,16145; B = 0,14874; C = 0,52487; D = 0,77320; E = 2,6178; F = 2,43787$$

$$T^* = 1,2593T_r$$

$$F_C = 1 - 0,2756\varpi + 0,059035\mu_r^4 + \kappa$$

κ = fator especial de correção para substâncias altamente polares (adimensional).

4.2.1.3. Condutividade Térmica em Fase Gás

Assim como a viscosidade, a condutividade térmica foi estimada pelo método de Chung et al. (REID et al., 1987).

$$\frac{\lambda M'}{\eta C_V} = \frac{3,75\psi}{c_v/R} \quad (4.7)$$

Onde:

λ = condutividade térmica (W/m.K),

M' = peso molecular (kg/gmol),

C_V = capacidade calorífica a volume contante (J/gmol.K),

$$\psi = 1 + \alpha \left\{ \frac{[0,215 + 0,28288\alpha - 1,061\beta + 0,26665Z]}{[0,6366 + \beta Z + 1,061\alpha\beta]} \right\}$$

Sendo:

$$\alpha = \left(\frac{C_V}{R} \right) - \frac{3}{2}$$

$$\beta = 0,7862 - 00,7109\varpi + 1,3168\varpi^2$$

$$Z = 2,0 + 10,5T_r^2$$

4.2.1.4. Propriedades Termodinâmicas

4.2.1.4.1. Coeficientes de Fugacidade

A metodologia adotada para estimar os coeficientes de fugacidade encontra-se em SMITH e VAN NESS (1980), onde:

$$\ln \phi_i = \frac{P_{r_i}}{T_{r_i}} (B^0 + \omega_i B^1) \tag{4.8}$$

Sendo:

$$B^0 = 0,083 - \frac{0,422}{T_{r_i}^{1,6}}$$

$$B^1 = 0,139 - \frac{0,172}{T_{r_i}^{4,2}}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

$$P_r = \frac{P}{P_c}$$

4.2.1.4.2. Pressão de Vapor e Entalpia de Vaporização

As pressões de vapor dos componentes terpênicos podem ser calculadas a partir da equação de Antoine.

$$\log P_v = A - \frac{B}{T + C} \tag{4.9}$$

Onde:

P_v = pressão de vapor (mmHg),

A, B, C = constantes de Antoine,

T = temperatura (°F).

As constantes A, B e C foram obtidas por DREW (1971) utilizando correlações para hidrocarbonetos, e estão apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Constantes de Antoine para monoterpênicos

Terpeno	A	B	C
α -pineno	6,8459	2609,0	344,2
β -pineno	6,8471	2665,0	341,0
Mirceno	6,8480	2694,0	379,2
Limoneno	6,8486	2741,0	446,7

De acordo com ALMEIDA (1994), a pressão de vapor obtida para os componentes da terebintina utilizando os dados da Tabela 4.1 se mostraram confiáveis na faixa de 273 K a 478 K. Na síntese do mirceno as substâncias envolvidas mudam de fase entre 423 K e 453 K, e a pressão de vapor deve ser obtida neste intervalo de temperaturas. Portanto os dados apresentados por DREW (1971) podem ser utilizados com segurança.

A entalpia de vaporização pode ser obtida pela equação de Clausius-Clapeyron, devido as pressões do processo serem baixas.

$$\frac{d(\log P_v)}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H_v}{2,303R} \tag{4.10}$$

Onde:

P_v = pressão de vapor (Pa)

ΔH_v = entalpia de vaporização (J.mol⁻¹).

4.2.1.4.3. Propriedades Termodinâmicas

Com auxílio do método de Joback (REID et al., 1987; POLING et al., 2001), foram determinadas as variações de energia livre de Gibbs (ΔG) e entalpia (ΔH), bem como as capacidades caloríficas de cada uma das substâncias envolvidas. A entropia (ΔS) foi determinada por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.11)$$

4.2.2. Dimensionamento e Caracterização do Reator Experimental

Conhecidas as propriedades físico-químicas e termodinâmicas, foi possível dimensionar e construir um reator tubular (PFR – *Plug Flow Reactor*) em escala de bancada para obtenção de dados experimentais. Após a construção do reator foram realizados testes hidrodinâmicos para verificar se o reator apresentava comportamento pistonado ou laminar.

4.2.2.1. Forno de pirólise

O reator experimental foi projetado tendo como base um forno elétrico cilíndrico - pertencente ao Curso de Engenharia Química da UFPR - com 47 cm de comprimento, 12,5 cm de diâmetro externo e 3 cm de diâmetro interno. O forno é dividido em duas seções, uma com 12,5 cm e a outra com 34,5 cm, como indica a Figura 4.2. A temperatura pode ser controlada em cada seção do forno, através da intensidade de corrente elétrica empregando uma escala arbitrária de 1 a 19.

SHARMA et al. (2003) e McGRATH et al. (2001) também utilizaram em seus estudos um forno de aquecimento que era constituído de duas zonas, uma para aquecimento e a outra para a reação, estas zonas possuíam controle de temperatura independentes o que permitiu modificar a temperatura de aquecimento e verificar a variação da composição na saída desta. Porém a matéria-prima, em ambos estudos, se encontrava no estado sólido e neste estudo o β -pineno se apresenta no estado líquido.

Foram realizados ensaios preliminares no forno sem nada no seu interior, utilizando termopares do tipo WK-2/6000, para verificar a temperatura atingida em cada seção, para tal o

forno foi ligado sem fluxo de fluido e após 60 minutos foi determinada a temperatura para diferentes valores da escala no ponto central de cada seção e, para determinar se o perfil de temperatura no interior do forno era uniforme ao longo de toda seção, fixou-se a intensidade de corrente elétrica em 2 e foi medida a temperatura após 30 e 60 minutos em diferentes pontos ao longo do comprimento de cada seção do forno.

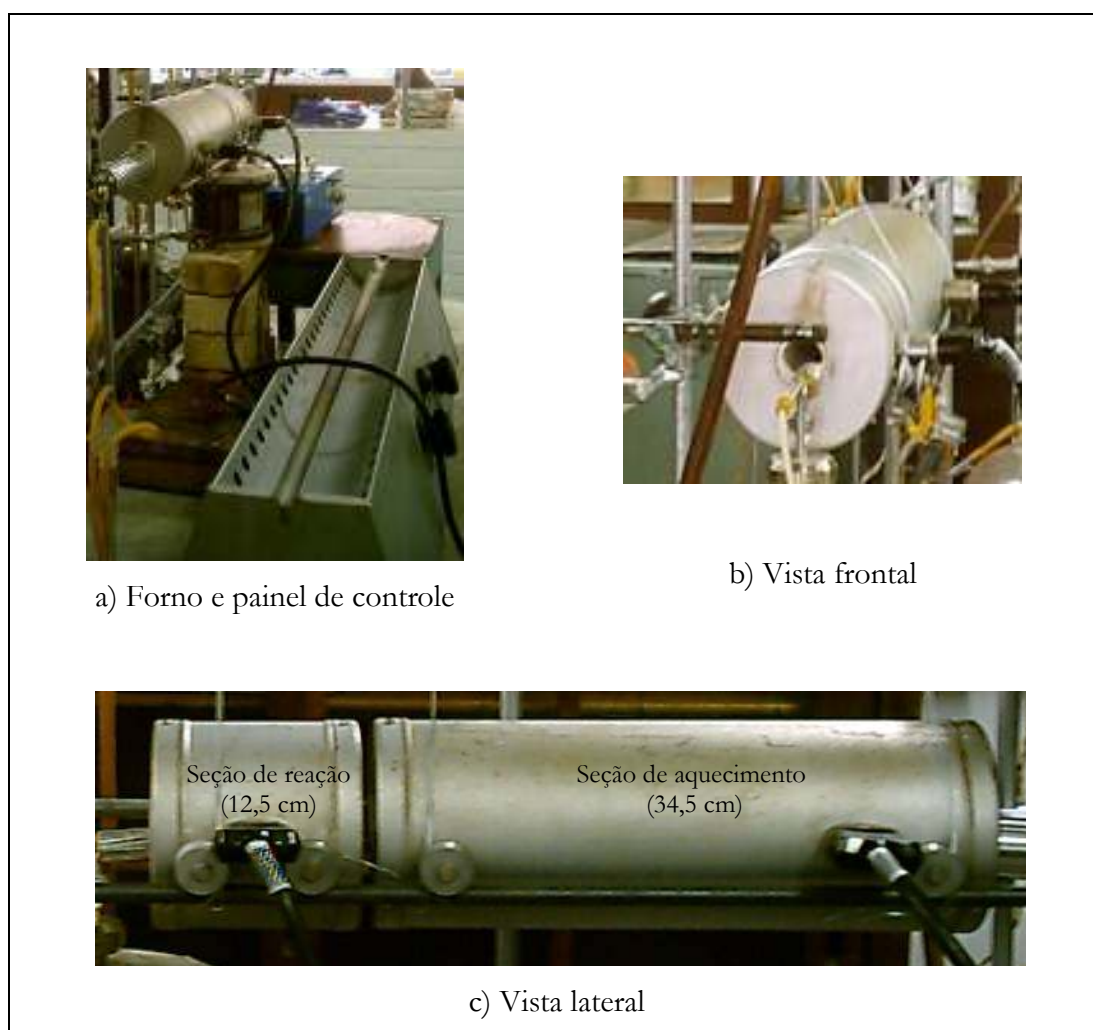


Figura 4.2 - Forno de Pirólise

4.2.2.2. Determinação Experimental do Coeficiente Global de Troca Térmica (U) do Forno de Pirólise

Na sequência, foram realizados ensaios utilizando um tubo de aço inoxidável 316 com diâmetro externo de 8,0 mm e interno de 5,6 mm no interior do forno, para verificar a temperatura atingida na saída deste. Pelo tubo passou um fluxo de ar comprimido a temperatura ambiente (297,15 K). O ar entrava no tubo, passando pela seção de aquecimento e em seguida

pela seção de reação e ao final desta era medida a temperatura no interior do tubo e no forno com auxílio de termopares do tipo WK-2/6000.

O forno foi ligado e as duas seções foram mantidas com intensidade de corrente elétrica em 15 e após 30 minutos circulou-se o ar por 10 minutos e então foram coletados os dados de temperatura, como mostra a Figura 4.3. O ensaio foi realizado em triplicata. A vazão do ar utilizada foi determinada por um gasômetro PRECISION PS.

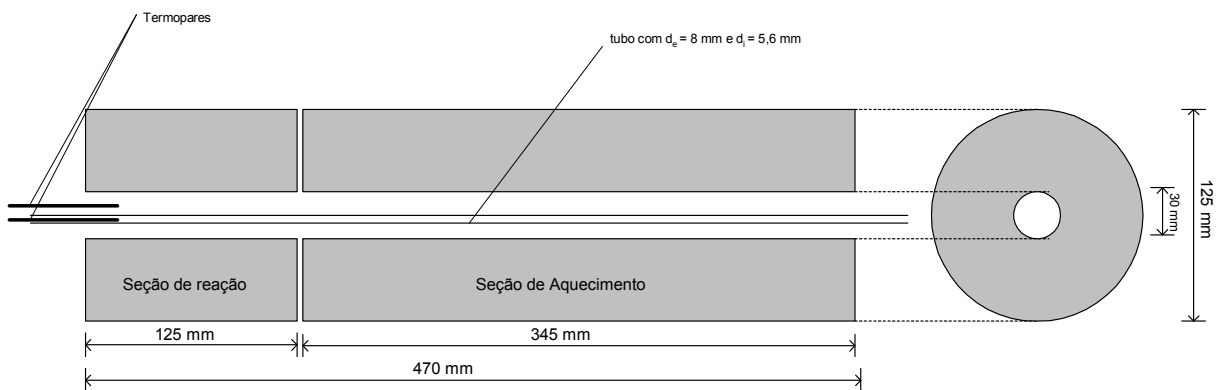


Figura 4.3 – Diagrama esquemático da colocação do tubo no interior do forno

Com os dados experimentais foi determinado o coeficiente global de troca térmica, através das seguintes expressões:

$$Q = UA\Delta T_m \quad (4.12)$$

$$Q = m \int C_{p_{ar}} dT \quad (4.13)$$

Onde:

Q = calor trocado ($J.s^{-1}$),

U = coeficiente global de troca térmica ($W.m^{-2}.K^{-1}$),

$A = \pi D_i L$ = área de troca térmica (m^2),

D_i = diâmetro interno (m),

L = comprimento (m),

$\Delta T_m = \frac{(\Delta T_2 - \Delta T_1)}{\ln(\frac{\Delta T_2}{\Delta T_1})}$ = temperatura média logarítmica (K),

m = vazão mássica ($g.s^{-1}$),

$$Cp_{ar} = 1,0214 + 6,76 \times 10^{-5} T + 8,32 \times 10^{-8} T^2 = \text{calor específico molar do ar (J.gmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}), T \text{ em K.}$$

A temperatura média logarítmica foi obtida com base nos dados experimentais para o ar. A massa específica ($1,1908 \text{ kg.m}^{-3}$) e o calor específico molar do ar foram obtidos em SISSOM e PITTS (1972).

4.2.2.3. Dimensionamento do Sistema Reacional de Bancada

A síntese do mirceno consiste no aquecimento, vaporização e superaquecimento do β -pineno; reação; e resfriamento, condensação e subresfriamento dos produtos de reação. O diagrama apresentado na Figura 4.4 indica estas etapas.

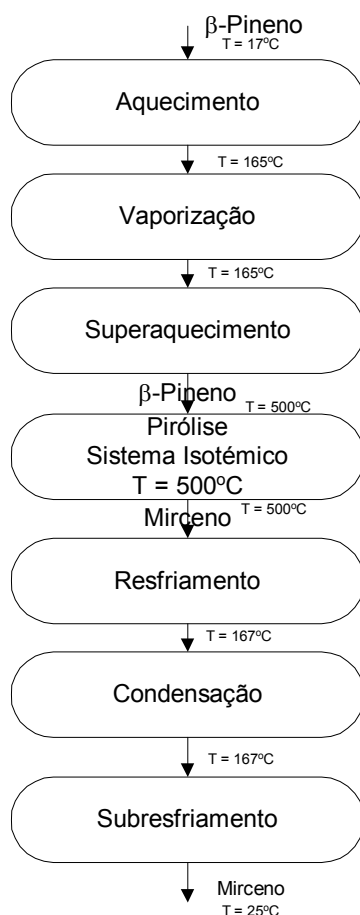


Figura 4.4. – Etapas do processo de obtenção de mirceno a partir de β -pineno

Foi adotado, para o dimensionamento de todas as etapas do processo, o diâmetro do tubo (5,6 mm) utilizado nos ensaios para determinação do valor de U.

No dimensionamento considerou-se uma alimentação de 5 g.min⁻¹ de β-pineno puro [ρ=868 kg.m⁻³ – MILLENNIUM (2002)] na forma líquida. Para esta alimentação e, utilizando o valor constante de U obtido experimentalmente e com auxílio das expressões 4.12 e 4.13, foram projetadas as seções de aquecimento, vaporização e superaquecimento do β-pineno e resfriamento, condensação e subresfriamento do mirceno sintetizado. Para a etapa de subresfriamento do mirceno, preferiu-se adotar os valores obtidos por SAMPAIO e NIETO DE CASTRO (1998) para o calor específico molar do limoneno ao invés de utilizar valores estimados para o mirceno em fase líquida, devido a serem ambos produtos da reação

Para a reação foi dimensionado um PFR considerando a entrada de β-pineno puro na forma de vapor superaquecido. O volume e a área necessária para efetivar a isomerização do β-pineno foi obtido considerando um PFR ideal (expressão 4.14) e isotérmico a 773 K, com tempo espacial ($\tau = V/v_o$) de 0,1s (GOLDBLATT e SAVICH, 1950), ocorrendo a formação de mirceno e limoneno por reações em paralelo de primeira ordem.

$$\tau = C_{io} \int \frac{dX_i}{(-r_i)} \quad (4.14)$$

Onde:

C_{io} = concentração de alimentação da espécie i ao reator do tipo PFR (gmol.L⁻¹),

X_i = conversão molar da espécie i (adimensional),

r_i = velocidade de reação da espécie i (gmol.L⁻¹.s⁻¹).

4.2.2.4. Obtenção das Características Hidrodinâmicas do Reator Experimental

Estando o sistema construído, a este foi conectada uma bomba dosadora peristáltica (MILAN), controlada entre 0 e 100 rpm. Para determinar a vazão volumétrica alimentada ao sistema, foram realizados ensaios utilizando β-pineno puro, toda vez que foi necessário realizar a troca da mangueira devido a rompimentos. Estes ensaios foram realizados em triplicata.

Para a obtenção das características hidrodinâmicas, foi necessário saber a distribuição dos tempos de residência (DTR), e para se obter a DTR foi aplicada a técnica de estímulo-resposta. Esta técnica impõe a variação da concentração de um traçador na entrada e a observação da

correspondente resposta na saída do reator. Um modelo de fluxo conveniente pode ser selecionado pela combinação da DTR com modelos matemáticos adequados.

O traçador deve apresentar as seguintes características, para poder ser utilizado (FOGLER, 2002; WEN & FAN, 1975):

- ser miscível e ter propriedades físicas similares ao sistema reacional a ser investigado;
- ser determinado com precisão em pequenas concentrações como também a injeção do traçador não deve afetar o fluxo do fluido principal;
- a concentração do traçador dever ser facilmente monitorada e o sinal recebido se aproximar de uma linearidade proporcional em função da concentração de traçador para que o instrumento de calibração seja simples;
- não deve ser adsorvido por sólidos presentes no reator ou nas paredes do mesmo.

Dentre várias substâncias que podem ser utilizadas como traçador, WEN e FAN (1975) apresentaram soluções de ácido acético glacial. A solução de ácido acético a 0,70 M [pH = 2,50; $d_{25} = 1,05$] apresentou características próximas ao β -pineno [$d_{25} = 0,87$ (MILLENNIUM, 2002)] e do mirceno [$d_{25} = 0,79$ (MILLENNIUM, 2003)], além de fácil obtenção e determinação da concentração na saída do sistema. Desta forma, esta solução foi utilizada como traçador.

Os ensaios foram realizados com o forno aquecido por 30 minutos, na intensidade de corrente 15 e sem circulação de fluido, e na sequência circulou-se água destilada no interior do sistema reacional, na vazão volumétrica do ensaio, por 15 minutos. Então, o traçador (3 cm³) foi injetado na entrada do sistema de aquecimento, em pulso, sem parar a circulação de água, e foi determinada a resposta na saída do sistema de resfriamento através de um pHmetro portátil digital (330i) da WTW para registrar a mudança do pH, a qual foi registrada a cada 5 s por um período de 25 minutos. A Figura 4.5 ilustra o ponto onde foi injetado o traçador e obtida a resposta do estímulo (pH). Foram utilizadas três vazões diferentes em triplicata.

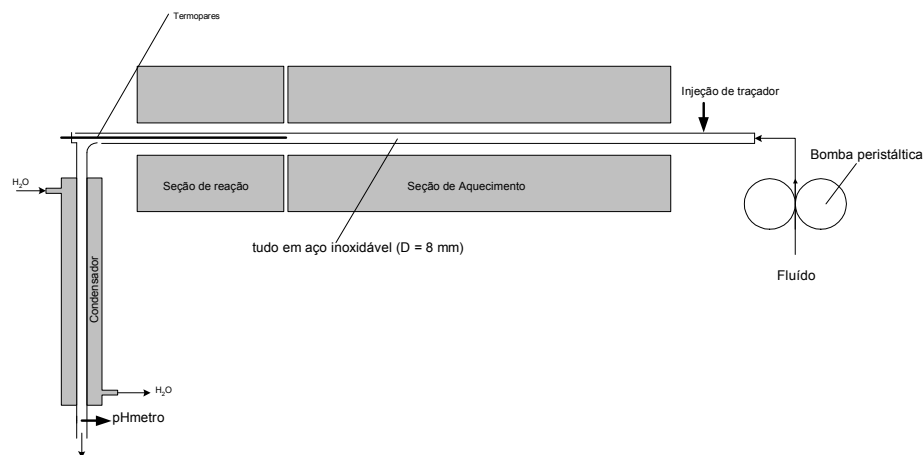


Figura 4.5 – Esquema indicando o ponto de injeção e medida da resposta do traçador.

Com base nos dados de pH obteve-se a concentração de ácido acético na saída do sistema em função do tempo de permanência no sistema reacional, utilizando a constante de ionização do ácido acético para calcular as concentrações. Com estes dados foram construídas as DTRs para cada vazão estudada de acordo com LEVENSPIEL (2000) e determinados os momentos da DTR como segue:

$$\bar{t} = \text{tempo médio de residência} = \int_0^{\infty} tE(t)dt \quad (4.15)$$

$$\sigma^2 = \text{variância} = \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^2 E(t)dt \quad (4.16)$$

$$s^3 = \text{assimetria} = \frac{1}{\sigma^{3/2}} \int_0^{\infty} (t - \bar{t})^3 E(t)dt \quad (4.17)$$

Onde:

E = função de distribuição do tempo de residência (s^{-1}),

t = tempo (s).

4.2.3. Equilíbrio Químico da Pirólise do β -pineno para Produção de Mirceno

Para o estudo do equilíbrio químico do sistema reacional, inicialmente foi realizada a modelagem das reações envolvidas na síntese e decomposição do mirceno nas condições de equilíbrio. Com base nestes resultados, foi possível determinar a faixa ótima de temperatura para a produção de mirceno e esta faixa ótima foi utilizada na coleta de dados experimentais para confirmar as reações envolvidas na síntese em questão.

4.2.3.1. Modelagem do Equilíbrio Químico

A constante de equilíbrio, foi obtida com base nos princípios termodinâmicos apresentados em Smith e Van Ness (1980).

$$K_{EQ} = \prod f_i^{v_i} \quad (4.18)$$

Onde:

K_{EQ} = constante de equilíbrio,

\hat{f}_i = fugacidade da espécie i na mistura reacional (Pa).

ν_i = coeficiente estequiométrico da espécie i (adimensional).

As fugacidades refletem a não idealidade do sistema em equilíbrio. Sendo:

$$\hat{f}_i^{\nu_i} = \hat{\phi}_i y_i P \quad (4.19)$$

Onde:

$\hat{\phi}_i$ = coeficiente de fugacidade molar da espécie i na mistura reacional (adimensional),

y_i = fração molar da espécie i (adimensional),

P = pressão total do sistema reacional (Pa).

Porém, como se trabalhou a pressão atmosférica, foi possível admitir que $\hat{\phi}_i = \phi_i$, sendo ϕ_i o coeficiente de fugacidade molar da espécie i pura. Desta forma a expressão 4.18 fica:

$$K_{EQ} = \Pi(\phi_i y_i P)^{\nu_i} \quad (4.20)$$

Com base na equação de Van't Hoff

$$\frac{d \ln K_{EQ}}{dT} = \frac{\Delta H_R^o}{RT^2} \quad (4.21)$$

Onde:

ΔH_R^o = calor de reação padrão (J.gmol⁻¹),

T = temperatura de reação (K),

R = constante dos gases ideais (J.gmol⁻¹.K⁻¹).

Como a pirólise ocorre em temperaturas elevadas, o calor de reação na temperatura T (ΔH_R) foi obtido por:

$$\Delta H_R = \Delta H_R^o + \int_{T^o}^T \Delta C_p dT \quad (4.22)$$

sendo:

$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$ = variação da capacidade calorífica para a reação (J.gmol⁻¹.K⁻¹).

Desta forma, foi possível determinar a constante de equilíbrio para a faixa de temperatura desejada, utilizando as expressões 4.23, 4.24 e 4.25., obtidas da integração da expressão 4.21.

$$\Delta H_R^o = \Delta H + \Delta aT + \frac{\Delta bT^2}{2} + \frac{\Delta cT^3}{3} \quad (4.23)$$

$$\Delta G_R^o = \Delta H + \Delta aT \ln T - \frac{\Delta b}{2}T - \frac{\Delta c}{6}T^2 - IRT \quad (4.24)$$

$$\ln K_{EQ} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T - \frac{\Delta b}{2R}T - \frac{\Delta c}{6R}T^2 + I \quad (4.25)$$

Onde ΔH e I são constantes de integração e R a constante dos gases ideais.

Com os valores da constante de equilíbrio em função da temperatura para cada monoterpeno e utilizando a expressão 4.20, determinou-se a composição molar no equilíbrio em função da temperatura.

4.2.3.2. Equilíbrio Químico – Obtenção de Dados Experimentais

Os ensaios para determinar o equilíbrio químico das reações de forma experimental foram realizados alimentando β -pineno puro ao reator experimental, sendo que a alimentação era realizada através de uma bomba dosadora peristáltica (MILAN) com vazão de 4,2 cm³.min⁻¹.

O sistema foi aquecido gradativamente, sempre com a circulação de matéria-prima pelo reator, para se obter a temperatura desejada. Ao atingir a temperatura, a amostra era coletada e armazenada a 277 K, por no máximo 48 horas. O ensaio foi realizado em duplicata na faixa de 623 K a 823 K e a temperatura foi lida no ponto central da seção de reação.

O produto gerado foi submetido a análises por espectrofotometria de massa e cromatografia gasosa, para se determinar os produtos gerados bem como a sua composição, respectivamente. As análises foram realizadas no Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LCAUT – UFPR). Inicialmente as amostras foram diluídas em hexano PA – Merck (50% fração volumétrica) e então as amostras foram qualificadas e quantificadas. As condições adotadas nas análises estão apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Condições operacionais adotadas para as análises de qualificação (CG-MS) e quantificação (CG-FID)

		Qualificação	Quantificação
Quantidade de amostra		0,5 µL	1,0 µL
Equipamento		Cromatógrafo gasoso acoplado a detector de massa (CG-MS) VARIAN CP3800 - SATURN 2000 com ion trap	Cromatógrafo gasoso acoplado a detector FID (CG-FID) VARIAN CP3800
Coluna capilar		Chrompack de sílica fundida CP-SIL PONA CB (100 m x 0,25 mm) com 0,5 µm de filme líquido	
Pressão da coluna		49,5 psi (341,25 kPa)	
Split		1:800	1:500
Gás de arraste		Hélio (1,0 cm ³ .min ⁻¹ a 393,15 K)	
Ionização		Por intensidade de elétrons a 70 eV	-
Temperaturas	Injetor	523,15 K	523,15 K
	Detector FID	-	573,15 K
	<i>Transfer line</i>	473,15 K	-
	Manifold	393,15 K	-
	Ion trap	443,15 K	-
Programação de temperatura do forno		Temperatura inicial: 333 K Rampa: 10 K.min ⁻¹ até 473 K por 10 min. Tempo total: 24 min.	Temperatura inicial: 363 K 1ª rampa: 3 K.min ⁻¹ até 393 K por 10 min. 2ª rampa: 20 K.min ⁻¹ até 523 K por 5 min. Tempo total: 30,5 min.

4.2.4. Cinética Química

Conhecidas as reações envolvidas na pirólise do β-pineno através dos estudos realizados no item 4.2.3, foi possível, então, determinar as expressões de velocidade de reação, bem como os balanços de massa e energia para o sistema. Com base na modelagem da síntese e decomposição do mirceno foi planejada uma série de experimentos e os dados obtidos foram analisados por métodos matemáticos adequados de forma que fosse possível a obtenção das constantes de velocidade de reação, bem como a energia de ativação, para cada uma das reações envolvidas.

4.2.4.1. Modelo Cinético

Para o conjunto de reações, a expressão de velocidade total, para cada componente envolvido, foi determinada com base na expressão 4.26 e assumindo que todas as reações envolvidas na síntese do mirceno eram de primeira ordem.

$$r_j = \sum_{i=1}^n r_{ij} = \sum_{i=1}^n k_i C_{ij} \quad (4.26)$$

Onde:

r_j = velocidade de reação da espécie j (gmol.L⁻¹.s⁻¹),

r_{ij} = velocidade de reação da espécie j na reação i (gmol.L⁻¹.s⁻¹),

k_i = constante de velocidade de reação para a reação i (s⁻¹),

C_{ij} = concentração da espécie j na reação i (gmol.L⁻¹).

O balanço molar para cada componente foi obtido através da expressão 4.27, considerando que o reator apresentava o comportamento de PFR.

$$\frac{dF_j}{dz} = Ar_j = A \sum_{i=1}^n r_{ij} \quad (4.27)$$

Onde:

F_j =vazão molar da espécie j (gmol/s),

A = área da seção transversal do reator (m²).

Como o reator não apresentou comportamento isotérmico foi realizado em conjunto o balanço de energia utilizando a expressão 4.28.

$$\frac{dT}{dz} = A \left[\frac{Ua(T_p - T) + \sum_{i=0}^q (-r_{i_j})(-\Delta H_{Ri})}{\sum_{j=1}^m F_j Cp_j} \right] \quad (4.28)$$

Onde:

U = coeficiente global de troca térmica (W.m⁻².K),

$a = \frac{4}{D}$ = área de troca térmica por unidade de volume (m².m⁻³),

T_p = temperatura na parede do reator (K),

ΔH_{Ri} = calor de reação para a reação i na temperatura de reação (J.gmol⁻¹),

Cp_j = capacidade calorífica da espécie j (J.gmol⁻¹.K⁻¹).

O coeficiente global de troca térmica (U) foi determinado através da equação 4.29 e o coeficiente de transferência de calor (h_i) foi obtido pela equação de Sieder Tate (4.30).

$$U = \frac{1}{\frac{1}{h_i} + \frac{A_i \ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)}{2\pi k_{aço} z}} \quad (4.29)$$

$$\frac{h_i D_i}{k_{gás}} = 1,86 \left(\frac{\rho u D_i}{\mu} \frac{C_p \mu D}{k_{gás} z} \right)^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_p} \right)^{0,14} \quad (4.30)$$

Onde:

A_i = área superficial (m^2),

D_i = diâmetro interno (m),

r_e = raio externo do reator (m),

r_i = raio interno do reator (m),

u = velocidade de escoamento ($m.s^{-1}$),

$k_{aço}$ = condutividade térmica do aço na temperatura de filme ($W.m^{-1}.K^{-1}$),

$k_{gás}$ = condutividade térmica do gás ($W.m^{-1}.K^{-1}$),

ρ = massa específica do gás na temperatura de filme ($kg.m^{-3}$),

C_p = capacidade calorífica do gás na temperatura de filme ($J.kg^{-1}.K^{-1}$),

μ = viscosidade do gás na temperatura de filme ($N.s.m^{-2}$),

μ_p = viscosidade do gás na temperatura da parede ($N.s.m^{-2}$).

A condutividade térmica do aço em função da temperatura foi obtida de HOLMAN (1983) como sendo $k_{aço} = 16,47 - 3,67 \times 10^{-3} T + 1,2 \times 10^{-5} T^2$ em $W.m^{-1}.K^{-1}$.

4.2.4.2. Obtenção de Dados Experimentais

Para a coleta de dados cinéticos foram realizados ensaios em três diferentes temperaturas no ponto central (673,15 K, 723,15K e 773,15 K) e três diferentes vazões volumétricas alimentadas ao sistema ($5,46 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$, $9,43 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ e $10,36 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$).

Ao conjunto reacional foi alimentado β -pineno puro, através da bomba dosadora peristáltica (MILAN) nas condições pré estabelecidas. O sistema foi aquecido gradativamente, sempre com a circulação de matéria-prima pelo reator, até se obter a temperatura desejada no ponto central do reator. Ao atingir a temperatura, esta era mantida constante durante o período de coleta da amostra, e neste mesmo intervalo de tempo eram medidas as temperaturas na entrada e na saída do reator. A amostra coletada era armazenada a 277 K, por no máximo 48 horas. Os ensaios foram realizados em duplicata.

As amostras obtidas foram submetidas a uma análise por cromatografia gasosa de forma a quantificar o pirolisado obtido. As análises foram realizadas no Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUT – UFPR). Inicialmente as amostras foram diluídas em hexano PA – Merck (50% fração volumétrica) e então as amostras foram quantificadas nas mesmas condições apresentadas na Tabela 4.2.

4.2.4.3. Análise Matemática dos Resultados

Com base nos resultados experimentais e no sistema de equações não lineares obtido, as constantes de velocidade para cada uma das reações foram determinadas com o auxílio do método Levenberg-Marquardt (CUNHA, 2000), cujo princípio se baseia na minimização da soma dos resíduos, através da solução do seguinte sistema:

$$(\mathbf{J}_n^T \mathbf{J}_n + \lambda_n \mathbf{I}) \mathbf{p}_n = -\mathbf{J}_n^T \mathbf{f}_n \quad (4.31)$$

Onde:

\mathbf{J}_n = matriz Jacobiana obtida das derivadas das componentes de \mathbf{f}_k ,

\mathbf{J}_n^T = matriz Jacobiana transposta,

\mathbf{f}_n = funções não lineares obtidas pelos balanços molares,

λ_n = número real não negativo,

\mathbf{I} = matriz identidade,

\mathbf{p}_n = incremento.

A resolução do sistema de equações não lineares através do método de Levenberg-Marquardt foi realizada de acordo com o algoritmo apresentado no apêndice 1, e adotando como critério de convergência (ε) 1×10^{-3} . Sendo que:

$$\varepsilon = |f(x^{n+1}) - f(x^n)| \quad (4.32)$$

Conhecidas as constantes em diferentes temperaturas e vazões de alimentação, por regressão linear, foi determinada a energia de ativação e o fator pré-exponencial, para cada reação, através da teoria de Arrhenius, sendo:

$$k_i = k_{oi} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \quad (4.33)$$

Onde:

k_{oi} = fator pré-exponencial da reação i (s^{-1}),

E_i = energia de ativação da reação i ($J.mol^{-1}$)

4.2.4.4. Validação e Simulação do Modelo Cinético

Para validação do modelo cinético proposto foi realizada uma simulação deste e os resultados obtidos foram comparados com dados experimentais realizados na vazão de alimentação $3,89 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ em três diferentes temperaturas de entrada. Os ensaios foram feitos, em duplicata, como descrito em 4.2.4.2. Para a simulação do modelo foi adotado o método de Runge-Kutta de quarta ordem de acordo com o algoritmo apresentado no apêndice 2. Para a comparação dos resultados todos os dados foram utilizados para determinar o desvio padrão médio e traçar uma curva comparativa com auxílio do software estatístico MINITAB RELEASE 14 (MINITAB, 2003).

A simulação do reator foi realizada aplicando o algoritmo apresentado no apêndice 2, porém considerando a temperatura na parede do reator constante. Os resultados obtidos em diferentes temperaturas de alimentação de parede foram tratados com auxílio do software estatístico MINITAB RELEASE 14 (MINITAB, 2003) de forma a otimizar o rendimento de mirceno no produto final.

CAPÍTULO 5 – ESTIMATIVA DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E TERMODINÂMICAS DOS MONOTERPENOS ENVOLVIDOS NA PIRÓLISE DO β -PINENO

Sou somente uma pessoa, mas uma pessoa sou. Não posso fazer tudo, mas alguma coisa posso. E aquilo que posso, isso devo fazer. E o que devo fazer, isso pela graça de Deus farei. (Hale)

A literatura apresenta poucos dados sobre os compostos envolvidos na síntese do mirceno (α e β -pineno, mirceno, limoneno, *p*-mentadieno). Estas propriedades são importantes para determinar o equilíbrio químico do sistema reacional e, com este, otimizar a temperatura de operação do reator, bem como dimensionar o comprimento de tubo necessário para aquecimento, vaporização e superaquecimento do β -pineno e condensação e resfriamento do mirceno.

Assim, para se estimar estas propriedades, utilizou-se métodos preditivos apresentados na literatura. As propriedades críticas e térmicas foram estimadas pelo método de Joback; o fator acêntrico foi estimado por Lee-Kesler; a viscosidade e condutividade térmica pelo método de Chung et al.; os coeficientes de fugacidade pelo método de estados correspondentes; as entalpias de vaporização pela equação de Clausius-Clapeyron, sendo que estes métodos estão apresentados no item 4.2.1 do capítulo Matérias e Métodos.

A Tabela 5.1 apresenta uma comparação dos pontos de ebulição obtidos na literatura e estimados.

Tabela 5.1 – Comparação entre os pontos de ebulição estimados e experimentais

Terpeno	T _b (K) - Valores experimentais	T _b (K) - Valores estimados	Erro (%)
α - Pineno	430,00 ³	445,66	3,64
β - Pineno	437,16 a 439,16 ¹	440,68	0,35
Mirceno	440,16 ²	425,48	-3,34
Limoneno	449,16 ¹ e 450,00 ³	448,87	-0,06
<i>p</i> -Mentadieno	-	443,47	-

Fonte: ¹ MERCK (1989)

² MILLENIUM (2003)

³ NIST (2005)

A temperatura de ebulição dos terpenos varia de 425 a 459 K (ENCICLOPEDIA.ORG, 2003; KIRK e OTHMER, 1981) e a Tabela 5.1 mostra que as temperaturas de ebulição estimadas se encontram dentro desta faixa. Os valores estimados quando comparados com os valores experimentais mostram que o erro apresentado foi baixo, indicando uma boa aproximação da estimativa e que os valores das propriedades críticas e termodinâmicas, que não são apresentadas na literatura, e que foram estimadas através dos métodos aqui descritos, são confiáveis. É

importante salientar que em todas as etapas deste trabalho sempre que um dado experimental estava disponível este foi utilizado em preferência ao dado estimado.

As propriedades críticas e o fator acêntrico que foram estimados estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Propriedades críticas das substâncias envolvidas na síntese do mirceno

Terpeno	T_c (K)	P_c (kPa)	V_c (cm ³ .mol ⁻¹)	ω
α - Pineno	629,85	2.929,31	484,50	0,3389
β - Pineno	644,50	2.922,21	482,50	0,3410
Mirceno	630,60	2.454,09	539,50	0,3810
Limoneno	656,91	2.834,06	503,50	0,3540
<i>p</i> -Mentadieno	650,56	2.786,44	494,50	0,3341

Os resultados obtidos para a viscosidade das substâncias em fase gás a baixa pressão estão mostrados na Figura 5.1. Observou-se que os terpenos analisados apresentaram um aumento na viscosidade com a temperatura, como era esperado. A relação entre a viscosidade e a temperatura foi praticamente linear. Porém como não foram encontrados dados experimentais para os terpenos, este comportamento não pôde ser confirmado.

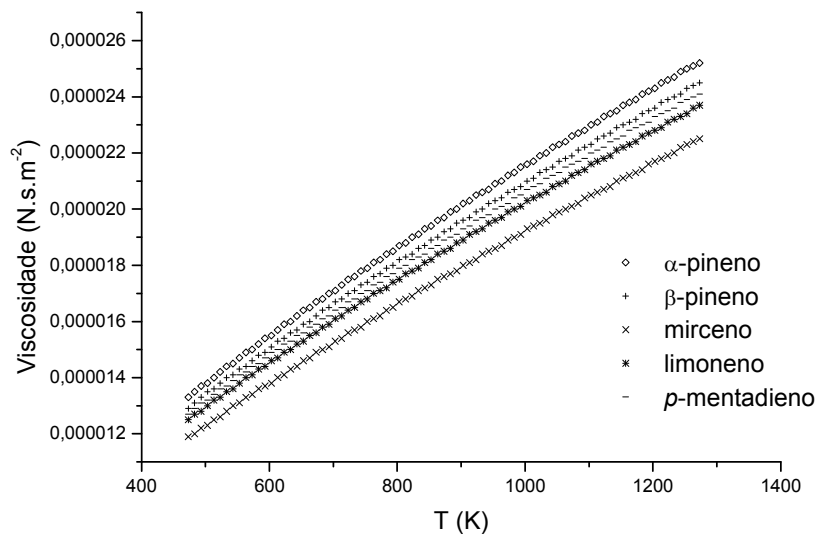


Figura 5.1. – Viscosidade na fase gasosa em função da temperatura

A Tabela 5.3 apresenta as equações lineares que foram obtidas por regressão para a faixa de 473,15 a 1273,15 K, utilizando a equação 4.6 e considerando μ_r e κ iguais a zero.

Assim como para a viscosidade, os resultados para a condutividade térmica estão apresentados na forma gráfica (Figura 5.2) e em forma de equações em função da temperatura, para a faixa de 473,15 a 1273,15 K, estas equações são mostrados na Tabela 5.4.

Tabela 5.3 – Expressões de viscosidade na fase gasosa em função da temperatura

Terpeno	Viscosidade (N.s.m ⁻²)	R ²
α - pineno	$1,483 \times 10^{-8} T + 6,227 \times 10^{-6}$	0,9992
β - pineno	$1,440 \times 10^{-8} T + 6,454 \times 10^{-6}$	0,9991
Mirceno	$1,322 \times 10^{-8} T + 5,909 \times 10^{-6}$	0,9991
Limoneno	$1,390 \times 10^{-8} T + 6,230 \times 10^{-6}$	0,9992
<i>p</i> -mentadieno	$1,419 \times 10^{-8} T + 6,332 \times 10^{-6}$	0,9991

T em K

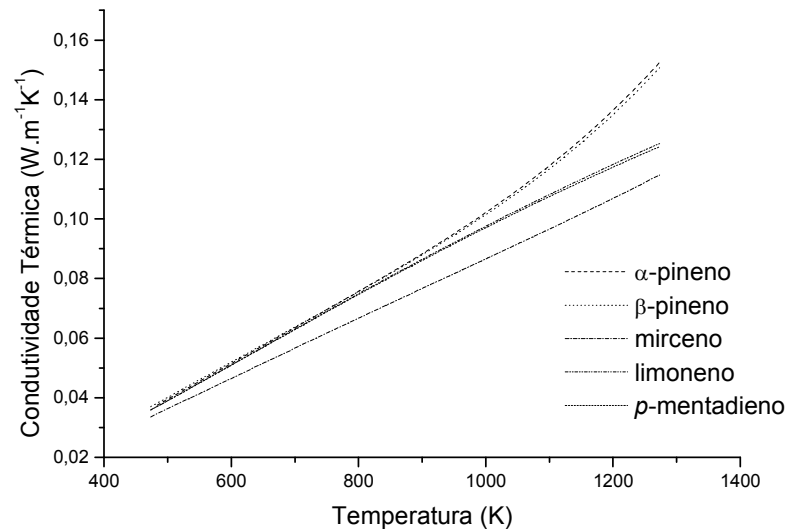


Figura 5.2. – Condutividade térmica na fase gasosa em função da temperatura

Pela Figura 5.2 observou-se que o comportamento dos terpenos, com relação à condutividade térmica, apresenta uma variação conforme o tipo de substância analisada. Este fato se apresenta coerente quando se analisa a fórmula estrutural destes terpenos (Figura 5.3): observa-se que o mirceno apresenta cadeia aberta e a condutividade térmica é linear em função da temperatura; os isômeros limoneno e *p*-mentadieno apresentam um ciclo com seis carbonos e a condutividade térmica é quadrática em função da temperatura e, para os isômeros α e β -pineno, o ciclo apresenta sete carbonos, e a relação da condutividade térmica com a temperatura é de terceira ordem.

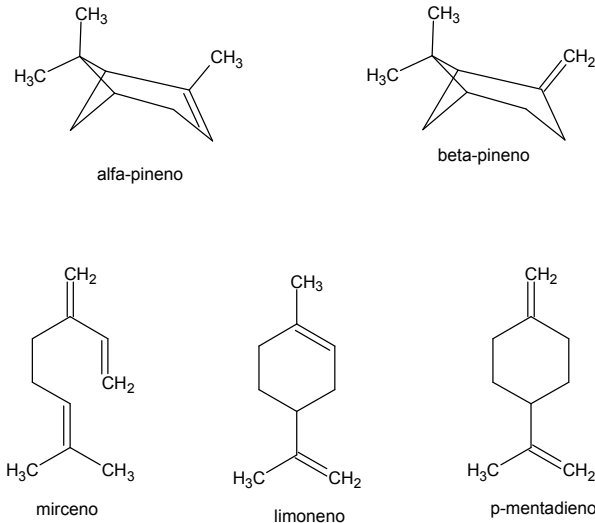


Figura 5.3 - Fórmula estrutural dos monoterpenos envolvidos na síntese do mirceno

Tabela 5.4 – Expressões de condutividade térmica na fase gasosa em função da temperatura

Terpeno	Condutividade térmica (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	R ²
α - pineno	$1,081 \times 10^{-10} T^3 - 2,219 \times 10^{-7} T^2 + 2,697 \times 10^{-4} - 0,052$	0,9999
β - pineno	$1,049 \times 10^{-10} T^3 - 2,182 \times 10^{-7} T^2 + 2,667 \times 10^{-4} - 0,052$	0,9999
Mirceno	$1,006 \times 10^{-4} T - 0,014$	0,9999
Limoneno	$-1,781 \times 10^{-8} T^2 + 1,440 \times 10^{-4} T - 0,029$	0,9999
p-mentadieno	$-1,927 \times 10^{-8} T^2 + 1,452 \times 10^{-4} T - 0,029$	0,9999

T em K

Com relação as propriedades termodinâmicas, devido a baixa pressão de operação, considerou-se inicialmente que as substâncias que compõem a mistura reacional apresentavam comportamento muito próximos da idealidade.

As entalpias de vaporização foram obtidas graficamente (Figura 5.4), utilizando a equação de Clausius-Clapeyron como descrito na metodologia, sendo que a pressão de vapor para cada componente foi determinada pela equação de Antoine para a faixa de 293,15 a 473,15 K.

As curvas obtidas se mostraram praticamente lineares ($R^2 \geq 0,99955$) e as entalpias de vaporização obtidas através da tangente das curvas da Figura 5.4 estão indicadas na Tabela 5.5. As demais propriedades térmicas estão apresentadas na Tabela 5.6.

Como mostra a Tabela 5.5, as estimativas para a entalpia de vaporização estão próximas dos valores obtidos experimentalmente para o α e β-pineno, apresentando um erro de -13,18% e -3,81%, respectivamente, assim pode-se assumir que o erro na estimativa das entalpias de vaporização para o mirceno, limoneno e p-mentadieno deverão ser inferiores a 20%.

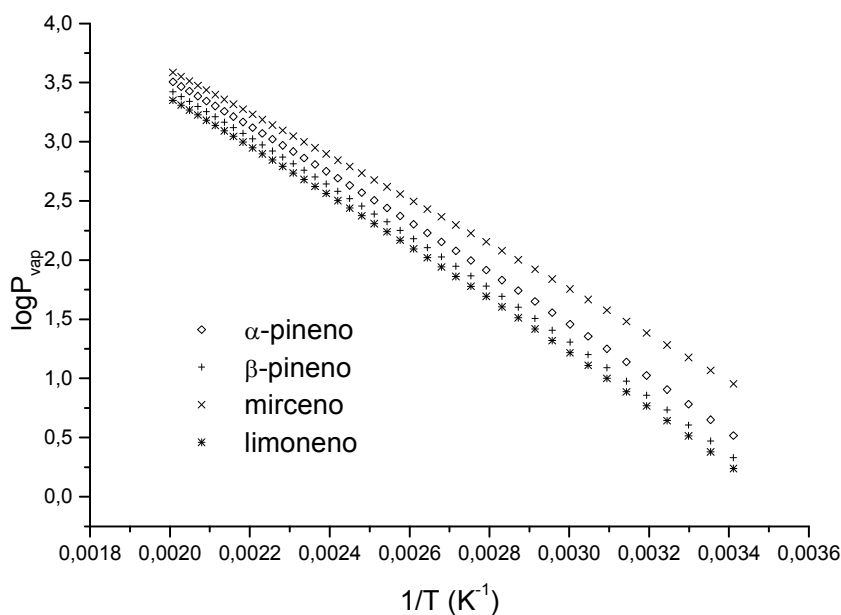


Figura 5.4 – Estimativa das entalpias de vaporização para monoterpenos

Tabela 5.5 – Entalpia de vaporização para monoterpenos envolvidos na síntese do mirceno a 298 K

Terpeno	ΔH_v (kJ/mol) Estimado	ΔH_v (kJ/mol)* Experimental
α -pineno	40,466	46,610
β -pineno	41,817	43,472
Mirceno	36,980	-
Limoneno	30,311	-
<i>p</i> -mentadieno	36,664	-

*Fonte: NIST (2005)

As propriedades termodinâmicas (ΔG_f , ΔH_f , ΔS_f e C_p) que foram estimadas para os monoterpenos envolvidos na síntese do mirceno estão apresentadas na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Propriedades termodinâmicas para monoterpenos envolvidos na síntese do mirceno a 298 K.

	ΔG_f (kJ/gmol)	ΔH_f (kJ/gmol)	ΔS_f (kJ/gmol)	C_p (J/gmol.K)			
				a	b	c	d
α - Pineno	149,85	-69,08	-0,73	-133,78	1,40	-1,31x10 ⁻³	5,26x10 ⁻⁷
β - Pineno	182,60	-31,15	-0,72	-133,57	1,39	-1,30x10 ⁻³	5,15x10 ⁻⁷
Mirceno	272,12	98,77	-0,58	-25,75	9,34x10 ⁻¹	-6,54x10 ⁻⁴	1,94x10 ⁻⁷
Limoneno	142,41	-62,35	-0,69	-56,30	9,69x10 ⁻¹	-5,53x10 ⁻⁴	1,14x10 ⁻⁷
<i>p</i> -Mentadieno	190,14	4,47	-0,62	-52,20	9,38x10 ⁻¹	-5,34x10 ⁻⁴	1,08x10 ⁻⁷

Os resultados obtidos nesta etapa foram utilizados para os estudos subsequentes, ou seja, determinação do equilíbrio químico das reações, dimensionamento do reator experimental e simulação da síntese do mirceno. Contudo, estes dados podem ser utilizados em outras sínteses, dimensionamento de equipamentos ou simulação que envolvam o α -pineno, β -pineno, mirceno, limoneno e *p*-mentadieno.

A facilidade para a aplicação destes métodos permite que as propriedades de outros terpenos possam ser estimadas, quando não for possível obter os valores experimentais, e utilizadas em trabalhos sobre química de terpenos.

Alguns estudos, pelo fato de não se obter com facilidade na literatura todas as propriedades de terpenos, utilizam as propriedades da terebintina para fazer dimensionamentos e simulações, no lugar de obter dados experimentais ou estimar os mesmos. O uso das propriedades da terebintina em alguns casos pode ser satisfatório, principalmente quando se utiliza o α -pineno, pois este é seu componente majoritário, mas, se outros terpenos estão sendo estudados, a utilização dos dados da terebintina pode conduzir a erros.

CAPÍTULO 6 – DIMENSIONAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO REATOR EXPERIMENTAL

*Quando a vontade está pronta, os pés são ligeiros.
(George Herbert)*

6.1. Forno de pirólise

Ensaio preliminares realizados no forno mostraram que este atingiu temperaturas superiores à 1373 K após 120 min de aquecimento e levou aproximadamente 60 minutos para se atingir a temperatura de 1098 K. A Tabela 6.1 apresenta os resultados obtidos e verifica-se que quanto maior o valor do indicador de intensidade de corrente maior a temperatura, após 60 min.

Tabela 6.1 - Temperatura no ponto central de cada seção do forno após 60 min

Escala	Temperatura - Seção de reação (K)	Temperatura - Seção de aquecimento (K)
2	763,15	453,15
6	853,15	548,15
10	973,15	773,15
15	1098,15	853,15

Como mostra a Figura 6.1, as seções do forno não apresentam temperatura constante ao longo do comprimento e sim um perfil de temperatura, sendo que após 90 minutos de aquecimento, somente do forno e sem circulação de fluido, ocorreu um pico nas duas seções, o qual foi localizado no ponto de entrada de corrente elétrica. Também ocorreu uma diminuição da temperatura no ponto em que as duas seções se encontram devido a troca térmica com o meio ambiente ser significativa, o problema foi contornado colocando um isolante, lã de rocha, entre as duas seções.

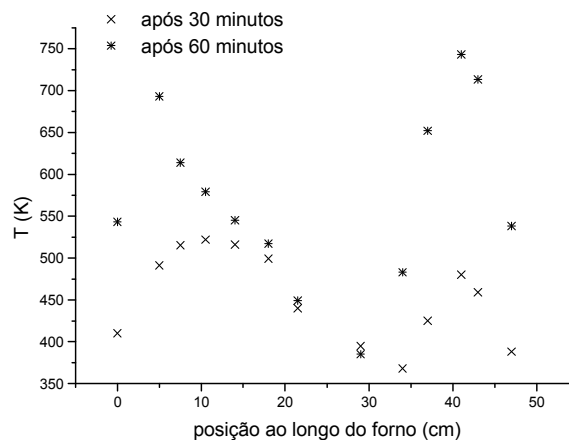


Figura 6.1 – Perfil de temperatura nas seções do forno (IC = 2)

O perfil de temperatura em função da intensidade de corrente também foi determinado e está apresentado de forma gráfica na Figura 6.2. Com a análise desta figura foi possível verificar que na seção de reação o forno apresenta o mesmo comportamento, independente da intensidade de corrente adotada, mostrando que um aumento na intensidade de corrente aumenta a temperatura de maneira uniforme em todos os pontos da seção.

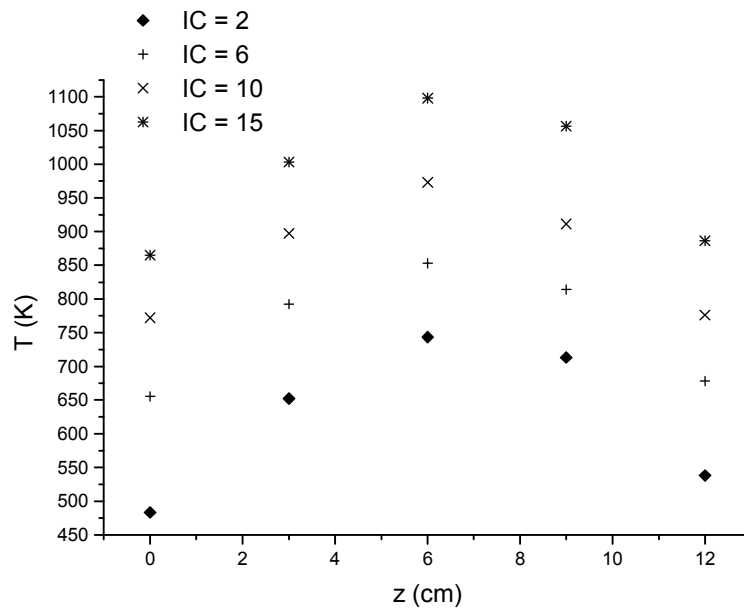


Figura 6.2 – Perfil de temperatura da seção de reação para diferentes intensidade de corrente

Desta forma, para cada uma das intensidade de corrente adotada, foi determinada a curva que melhor se ajustou aos dados experimentais, as equações obtidas estão apresentadas na Tabela 6.2.

Tabela 6.2. Equações da temperatura em função da posição para a seção de reação do forno.

Escala	Expressão	R ²	Eq.
2	$T_F = 482,88 + 66,74z - 2,70z^2 - 0,21z^3$	0,99990	(6.1)
6	$T_F = 654,76 + 58,77z - 3,96z^2 - 0,06z^3$	0,99966	(6.2)
10	$T_F = 769,95 + 57,67z - 3,89z^2 - 0,07z^3$	0,98920	(6.3)
15	$T_F = 863,15 + 54,57z - 1,25z^2 - 0,26z^3$	0,99642	(6.4)

T_F em K.

6.2. Determinação experimental do coeficiente global de troca térmica (U)

A vazão do ar, determinada por um gasômetro, foi de $5,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ ($\pm 1,5 \times 10^{-4}$). O ar comprimido a temperatura ambiente (297,15 K) entrava no tubo de 5,6 mm de diâmetro interno,

passando pela seção de aquecimento e em seguida pela seção de reação e ao final desta era medida a temperatura no interior do tubo e no forno. Para esta vazão, quando o forno apresentou uma temperatura média de 918,15 K ($\pm 14,9$) o ar atingiu na saída 798,15 K ($\pm 20,6$). Dado que temperaturas acima de 773 K são necessárias para se obter mirceno a partir do β -pineno e na saída do tubo foi possível obter 798,15 K com uma vazão de fluido elevada, foi possível concluir que o forno elétrico poderia ser adotado para o processo de isomerização do β -pineno e para o mesmo foi dimensionado um reator com diâmetro interno de 5,6 mm.

Com estes dados obteve-se ainda a temperatura média logarítmica de 578 K e o calor trocado foi determinado como sendo de $0,94 \text{ kJ}\cdot\text{s}^{-1}$, a área de troca térmica de $7,917 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ e o valor de $390 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ foi obtido para o coeficiente global de troca térmica (U). Para o dimensionamento foi considerado que o valor de U era constante para todo o sistema, o que na realidade não ocorre devido ao perfil de temperatura que o forno apresenta. Assim, na realidade o valor de U é uma função da posição e consequentemente da temperatura neste ponto.

6.3. Dimensionamento do sistema reacional experimental

Para uma vazão mássica de $5 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ de β -pineno e considerando que a reação ocorre em um PFR isotérmico a 773 K, foi dimensionado o sistema reacional.

O resumo do dimensionamento está apresentado na Tabela 6.3, e o memorial completo está apresentado no Apêndice 3.

Desta forma, para que o β -pineno atingisse a temperatura de reação, ou seja 773 K, e a reação seja processada isotermicamente, são necessários 15,5 cm. Aplicando-se um fator de segurança de 25% o reator deveria ser construído com no mínimo 20,0 cm. O forno apresentava um comprimento total de 47 cm e para poder manusear o equipamento com segurança o tubo foi construído com um comprimento total de 60 cm. Com estas dimensões o reator poderia processar até $18 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ de β -pineno. O reator foi construído de forma a ser instalado um conjunto de termopares para o acompanhamento da temperatura interna da seção de reação.

Para o resfriamento dos produtos de reação seriam necessários 4,5 cm e aplicando também um fator de segurança de 25% o condensador deveria ter no mínimo 6,0 cm. Como ocorre a formação de névoa na condensação do mirceno, optou-se por construir um condensador maior, ou seja, com 20,0 cm. A seção de aquecimento e reação foi construída com 8,0 mm de diâmetro externo e 6,0 mm de diâmetro interno e não com 5,6 mm como adotado na determinação de U. Tanto o reator como o condensador foram construídos pela Mastermetal do

Brasil. O material adotado para sua construção foi o aço inoxidável 304 polido. A forma como o sistema foi montado está mostrada na Figura 6.3, pela figura é possível observar que toda a seção tubular ficou no interior do forno. O trocador de calor seria resfriado com água a temperatura ambiente e ligado a um lavador de gases para evitar a perda de mirceno na forma de névoa (*fog*).

Tabela 6.3 – Dimensionamento do sistema para a síntese de mirceno

Seção	T _{Entrada} (K)	T _{Saída} (K)	Calor necessário (J/s)	Área de troca térmica (m ²)	Comprimento (m)
Aquecimento	291	438	25,87	1,21 x10 ⁻⁴	0,0069
Vaporização	438	438	28,51	1,52 x10 ⁻⁴	0,0066
Superaquecimento	438	773	70,17	6,43 x10 ⁻⁴	0,0280
Reação**	773	773	1,79	2,59 x10 ⁻³	0,1130
Resfriamento	773	440	-69,40	6,37 x10 ⁻⁴	0,0362
Condensação	440	440	-8,87	8,15 x10 ⁻⁵	0,0036
Subresfriamento	440	298	-25,30	1,19 x10 ⁻⁴	0,0052

* temperatura média em Curitiba no ano de 2004 (SIMEPAR, 2005)

** obtido para um tempo espacial de 0,1 s.

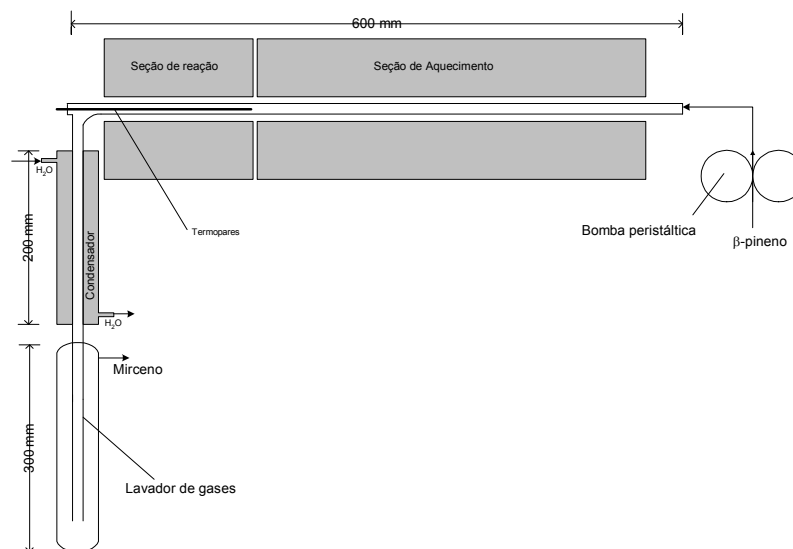


Figura 6.3 – Esquema da montagem do sistema de aquecimento-reação-resfriamento para a síntese do mirceno

Para o sistema montado foram realizados ensaios com alimentação de β-pineno puro para verificar o comportamento do sistema reacional. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 6.4.

Para vazões inferiores a 2,5 cm³.min⁻¹ ocorreu a deposição de coque no reator em quantidades elevadas, devido as elevadas temperaturas no interior do reator, que acabaram por entupir o mesmo. Quando se utilizou vazões superiores a 18 cm³.min⁻¹ não ocorreu a vaporização completa do β-pineno, devido ao sistema não atingir 473 K e, desta forma, a velocidade de reação ser muito baixa.

Tabela 6.4 – Produção de mirceno em diferentes vazões volumétricas

Vazão de β -pineno ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)	Temperatura na saída (K)	Composição na saída do sistema (% molar)				
		β -pineno	α -pineno	mirceno	limoneno	outros
2,71	845,15	1,146	0,000	84,140	9,721	4,993
4,03	809,15	0,781	0,000	83,242	9,4696	6,5074
5,39	783,15	13,593	0,000	33,150	5,383	47,874
8,42	724,15	63,083	0,732	29,870	3,566	2,749
13,5	618,15	93,961	1,723	2,661	0,287	1,368
17,6	535,15	96,823	1,846	0,794	0,051	0,486

Com estes resultados foi possível verificar que, para a produção de mirceno, deveria se trabalhar com o sistema operando com vazões ente 2,71 e 8,42 $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

6.4. Características hidrodinâmicas

Em uma análise hidrodinâmica do reator, as interações entre a cinética, o fluxo e o processo de mistura são consideradas, e as vazões a serem adotadas na etapa de modelagem podem ser analisadas de forma que o reator se aproxime da idealidade e melhores resultados sejam obtidos (RIBEIRO et al., 2002).

Para se analisar a hidrodinâmica de um reator, é preciso conhecer a distribuição dos tempos de residência (DTR) no interior do reator. A DTR diz por quanto tempo os vários elementos de fluido permanecem no reator, mas não diz nada a respeito de troca de material entre os elementos de fluido (ou seja, o grau de mistura a nível molecular). O grau de mistura de espécies reagentes é um dos principais fatores responsáveis pelo comportamento de reatores químicos, mas, para reações de primeira ordem, que é o caso da síntese do mirceno, o conhecimento de quanto tempo cada molécula permanece no reator é tudo que se precisa para se prever a conversão, de forma que o grau de mistura que ocorre com as moléculas vizinhas não é importante (FOGLER, 2002; LEVENSPIEL, 2000; WEN & FAN, 1975).

Para verificar o tipo de escoamento que o reator possuía, uma análise hidrodinâmica do reator experimental foi realizada de acordo com a metodologia apresentada no item 4.2.2.4. Nesta etapa se utilizou água como fluido de circulação no sistema reacional ao qual foi injetado em pulso o traçador (solução de ácido acético) e levou-se em consideração que para a entrada em pulso o tempo de injeção devia ser virtualmente instantâneo, ou seja, o período devia ser muito menor que o tempo espacial ($\tau = \frac{V}{v_0} = \frac{\text{volume}}{\text{vazão}}$) (LEVENSPIEL, 2000, WEN e FAN, 1975), o que na prática ocorreu pois o tempo de injeção de traçador foi inferior a 15 s e o tempo espacial foi

muito superior, como mostra a Tabela 6.5. As vazões adotadas nos ensaios foram escolhidas com base na produção de mirceno apresentada anteriormente.

Tabela 6.5 – Dados de escoamento em função da vazão volumétrica

Vazão ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)	Tempo espacial (min)	Velocidade ($\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$)	$Re = \frac{\rho v D_i}{\mu}$
2,71	5,66	0,18	1172
4,03	4,55	0,22	1457
5,39	3,77	0,26	1757

$L = 100,00 \text{ cm}$ $A = 0,42 \text{ cm}^2$ $V = 41,85 \text{ cm}^3$

Para as vazões estudadas o número de Reynolds obtido foi inferior a 2300, ou seja, o regime era laminar, porém os resultados apresentados de forma gráfica na Figura 6.4 e através dos momentos da DTR na Tabela 6.6 indicaram que o escoamento no reator experimental apresenta características de escoamento pistonado, provavelmente a alta temperatura, que forçava a movimentação das moléculas do fluido, e a presença dos três termopares, que produziam uma obstrução abrupta, podem ter sido a causa da observação do comportamento pistonado no sistema.

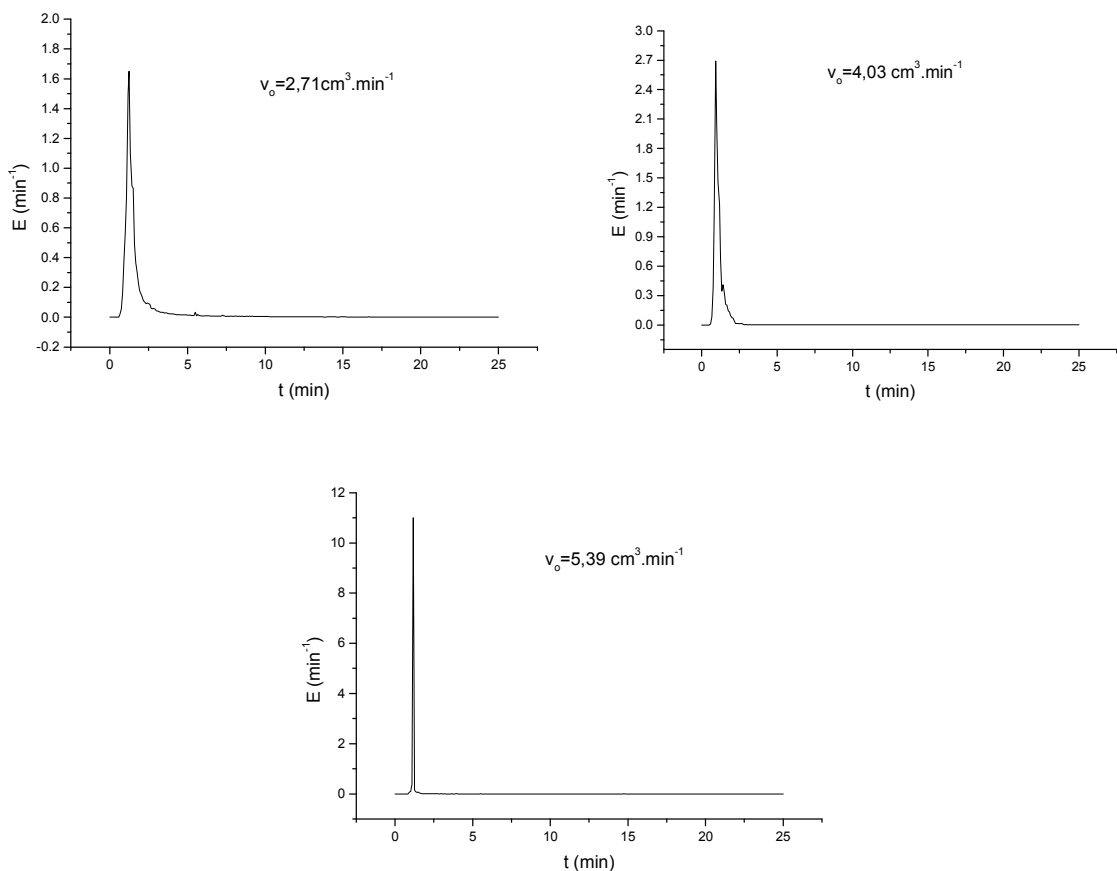


Figura 6.4 – Hidrodinâmica do reator experimental.

Tabela 6.6 – Momentos da DTR

Vazão volumétrica (cm ³ .min ⁻¹)	\bar{t} (min)	σ^2 (min ²)	s ³
2,71	2,04	4,99	15,12
4,03	1,27	3,20	19,56
5,39	1,22	0,66	14,81

Comparando as Tabelas 6.5 e 6.6 com relação ao tempo espacial e de permanência, foi possível observar que o tempo de permanência é sempre inferior ao tempo espacial, indicando uma antecipação do escoamento do reator experimental em relação ao projeto. Contudo este baixo tempo de permanência no reator é satisfatório visto que a reação se processa de forma rápida. Ainda analisando a Tabela 6.6, foi possível verificar que a variância obteve valores menores para vazões mais elevadas, como era esperado, contudo os valores foram baixos para as três vazões estudadas. Com relação a simetria, os valores obtidos foram elevados devido ao tempo de análise ser de 25 minutos o que causou uma cauda e conseqüentemente afetou a simetria das curvas obtidas.

Pela Figura 6.4 foi possível observar que o escoamento no sistema tem comportamento pistonado, para as três vazões estudadas. Porém, como já foi comentado, o tempo espacial não coincide com o pico das curvas, mostrando que a maior fração de partículas do traçador saem do sistema num tempo inferior ao tempo espacial.

As hipóteses de fluxo pistonado implicam num número de Reynolds superior a 10^4 e uma razão comprimento/diâmetro maior que 100 (ALBRIGHT et al., 1983, CHEN, 1983). O sistema apresentou uma razão L/D de 137, mas os números de Reynolds foram inferiores a 2×10^3 . Porém, com as DTRs obtidas, foi possível concluir que o sistema apresentou fluxo pistonado. Sendo assim o reator experimental foi considerado como um PFR e, com base nesta conclusão, foi realizada a modelagem do mesmo para determinação das expressões de velocidade de reação.

CAPÍTULO 7 – EQUILÍBRIO QUÍMICO DA PIRÓLISE DO β -PINENO PARA PRODUÇÃO DE MIRCENO

Mais importante do que o que a vida faz a nós é o que fazemos à vida! (Autor desconhecido)

No processo de pirólise em questão ocorre a isomerização do β -pineno em mirceno, limoneno e *p*-mentadieno como mostra a Figura 7.1.

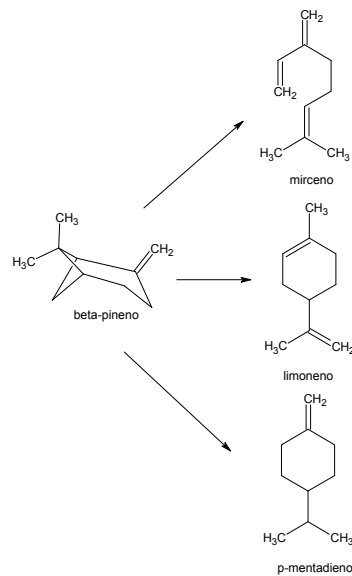


Figura 7.1. - Isomerização térmica do β -pineno

Porém os trabalhos sobre a produção de mirceno obtidos na literatura mostram a formação de produtos de decomposição, o que é natural em processos de pirólise (NIEHS, 2004; ZEHNER, BAIN, 1960; HAWKINS e VOGH, 1953; GOLDBLATT e SAVICH, 1950). Desta forma, este capítulo tem como objetivo analisar a síntese e decomposição do mirceno através do estudo do equilíbrio das reações envolvidas, considerando reações em série e em série-paralelo de forma teórica e assim verificar a melhor faixa de temperatura para se obter dados experimentais.

7.1. Modelagem da Síntese do Mirceno

Sendo a síntese do mirceno endotérmica (Goldblatt e Savich, 1950; Runckel e Goldblatt, 1946) e com variação de entropia positiva, temperaturas elevadas e reatores isotérmicos favorecem a sua formação. Entretanto a temperatura máxima a ser adotada no reator deve ser avaliada. Desta forma, com base nos dados apresentados na Tabela 5.6 e para cada uma das

reações envolvidas no processo (Apêndice 4), foram determinados as variações de entalpia, de energia livre de Gibbs e de entropia a 298K (Tabela 7.1).

Tabela 7.1 – Variação da energia livre de Gibbs , entalpia e entropia para as reações envolvidas na síntese do mirceno, a 298 K

Reação	ΔG_R° (kJ/gmol)	ΔH_R° (kJ/gmol)	ΔS_R° (kJ/gmol)
β – Pineno \longrightarrow Mirceno	89,52	129,90	0,14
β – Pineno \longrightarrow Limoneno	-40,19	-31,20	0,03
β – Pineno \longrightarrow <i>p</i> – Mentadieno	7,54	35,62	0,09

Com os valores da constante de equilíbrio, calculadas de acordo com o item 4.2.3.1 do capítulo de Matérias e Métodos, foi determinada a composição de equilíbrio para cada componente para a faixa de 473 a 1073 K, a qual está apresentada de forma gráfica na Figura 7.2.

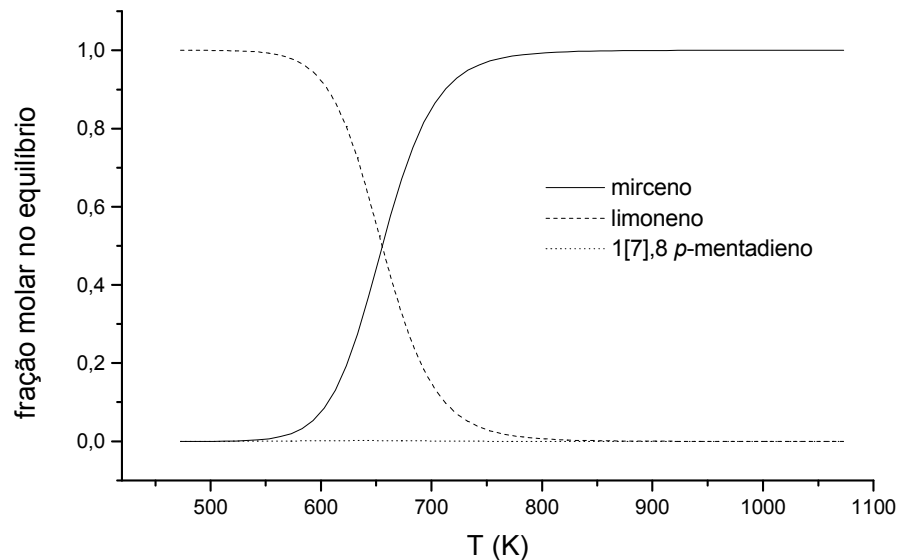


Figura 7.2 – Fração molar, no equilíbrio, para a síntese do mirceno

Por esta análise foi possível observar que a fração de *p*-mentadieno em relação aos outros produtos é insignificante. Este resultado é coerente com os dados obtidos por STEINBACH et al. (1964) e SCHEER et al. (2002).

Para a formação de limoneno a análise indica que a reação é exotérmica e portanto um aumento na temperatura faz com que a produção de limoneno diminua. Este comportamento não foi observado nos dados experimentais apresentados na literatura. De acordo com SCHEER et al. (2002), a fração de limoneno manteve-se entre 22 e 26% (molar) para a faixa de 779 K a 813 K, já as citações do produto de pirólise apresentados em NIEHS (2004) indicam que 9% do

pirolisado é constituído por limoneno, confirmando os dados de GOLDBLATT e SAVICH (1950). Desta forma, provavelmente, o limoneno não deve ser sintetizado a partir do β -pineno e sim a partir de algum isômero deste. Porém como o objetivo deste trabalho é a síntese do mirceno, este fato não foi investigado.

A análise sugere que a conversão é próxima de 100%, porém a máxima fração de mirceno no pirolisado obtida experimentalmente foi de 85% (GOLDBLATT e SAVICH, 1950), mostrando que a hipótese de reações somente em paralelo não condizem com os dados experimentais.

Nos resultados apresentados por SCHEER et al. (2002) a maior fração de mirceno no pirolisado obtida foi de 64% molar a 779,15 K, e a medida que se utilizavam temperaturas mais elevadas (784,15; 800,15 e 813,15 K) a fração de mirceno diminuiu (55, 50 e 46%, respectivamente), e a concentração de limoneno manteve-se na faixa de 22 a 26% (molar). Estes dados indicam a possibilidade das reações serem em série-paralelo, com polimerização ou decomposição do mirceno. A reação de polimerização do mirceno parece ser improvável, visto que este processo ocorre em temperaturas moderadas (ENCYCLOPEDIA.ORG, 2003) e a concentração de polímero diminui com o aumento da temperatura como indica a Tabela 7.2 (RUNCKEL e GOLDBLATT, 1946).

Tabela 7.2 – Concentração de polímeros na síntese do mirceno

Temperatura de operação (K)	Concentração de polímero (%)
865,15 – 1168,15	3,0
935,15	1,5
998,15 – 1023,15	0,8

GOLDBLATT e SAVICH (1950) e RUNCKEL e GOLDBLATT (1946) observaram a formação de isopreno e coque e, de acordo com ALBRIGHT et al. (1983), a formação de coque na pirólise de hidrocarbonetos é uma reação de importância, pois pode contribuir para a ineficiência do processo. A formação de coque confirma que a reação não ocorre simplesmente em paralelo.

7.2. Modelagem da Síntese e Decomposição do Mirceno

De acordo com ALLINGER (1978), os terpenos tem esqueleto carbônico constituído por unidades de isopreno (C_3H_8) ligadas pela regra do isopreno. Assumindo esta hipótese foi realizado uma modelagem do equilíbrio químico utilizando esta rota de decomposição, a qual

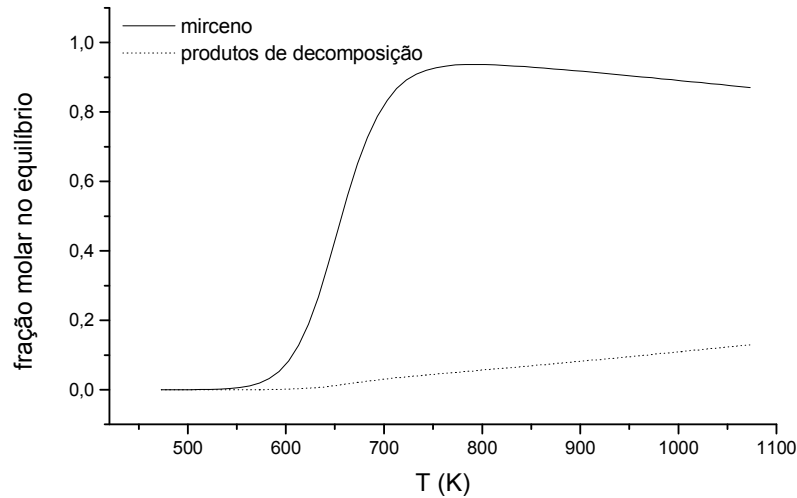


Figura 7.4 – Fração molar, no equilíbrio, para a síntese do mirceno, considerando a decomposição deste em subprodutos

7.3. Análise Experimental da Síntese e Decomposição do Mirceno

Após a análise teórica da síntese do mirceno foi escolhida a faixa de temperatura entre 623 K e 823 K para a obtenção de dados experimentais. Temperaturas superiores a 823 K a velocidade de formação de coque era elevada e o coque formado era depositado na parede do reator em grandes quantidades, reduzindo a vazão na saída do sistema e, conseqüentemente, fazendo com que a temperatura no interior do reator se tornasse instável, não permitindo a obtenção de dados confiáveis.

Nas condições estudadas ($4,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 623 K a 823 K) a formação de coque foi reduzida e não ocorreu alteração na velocidade do escoamento, permitindo a obtenção da composição na saída do reator em várias temperaturas. Os principais componentes foram identificados através da análise dos espectros de massa (CG-MS), comparados com a biblioteca NIST 98TM. Após identificação os principais compostos foram quantificados (CG-FID) e os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 7.3, 7.4 e 7.5 em função da temperatura no ponto central da seção de reação. Os cromatogramas obtidos no estudo da síntese e decomposição do mirceno estão apresentados no Anexo I.

O α -pineno presente na matéria-prima foi totalmente consumido para a produção isômeros como limoneno, *allo*-ocimeno, *Z*-neo-*allo*-ocimeno e ocimeno, como mostra a Tabela 7.3. Estes resultados são coerentes com a composição do pirolisado apresentada por COSTA et al. (1996) para a pirólise do α -pineno.

Tabela 7.3 – Consumo do α -pineno presente na matéria-prima – percentagem molar.

Espécie / Temp. (K)	623,15	673,15	725,15	773,15	783,15	794,15	803,15	815,15	823,15
α -pineno	1,55	1,02	0,37	0,11	0,10	0,10	0,08	0,00	0,00
<i>Allo</i> -ocimeno	0,10	0,33	0,60	0,54	0,55	0,43	0,34	0,19	0,25
Ocimeno	0,00	0,00	0,00	0,19	0,24	0,31	0,38	0,47	0,57
Z-neo- <i>allo</i> -ocimeno	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,15	0,15	0,15	0,15

A Tabela 7.4 apresenta os principais componentes identificados na pirólise do β -pineno com o objetivo de sintetizar o mirceno. Além do mirceno, limoneno e *p*-mentadieno, que eram produtos esperados, foram identificados, em quantidades significativas, o *i*-limoneno, β -felandreno e 4,8 *m*-mentadieno, que, provavelmente, foram produzidos por isomerização do β -pineno ou dos produtos obtidos.

Tabela 7.4 – Principais produtos identificados na síntese do mirceno para a faixa de 623 a 823 K – percentagem molar.

Espécie / Temp.(K)	623,15	673,15	725,15	743,15	753,15	763,15	773,15	783,15	794,15	803,15	815,15	823,15
β -pineno	92,20	73,44	44,57	35,11	28,00	23,76	14,74	10,72	10,93	9,24	5,26	4,32
Mirceno	4,20	20,37	43,54	49,63	54,29	56,61	62,32	63,00	60,87	60,12	59,73	54,01
Limoneno	0,72	2,67	5,58	6,59	7,34	7,76	8,86	9,20	9,43	9,42	9,65	10,22
<i>p</i> -mentadieno	0,40	1,08	2,34	2,85	3,19	3,41	3,92	4,12	4,24	4,45	4,70	4,88
β -felandreno	0,00	0,00	0,30	0,53	0,72	0,88	1,12	1,32	1,55	1,70	2,26	2,57
4,8 <i>m</i> -mentadieno	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15	0,22	0,34	0,46	0,59	0,82	1,01	3,20
<i>i</i> -limoneno	0,08	0,08	0,45	0,83	1,08	1,28	1,13	1,68	1,45	1,60	2,38	2,43
<i>i</i> -penteno	0,00	0,00	0,23	0,56	0,81	1,12	1,61	2,16	2,80	3,58	4,46	5,67
1-Penteno	0,00	0,00	0,08	0,19	0,28	0,40	0,60	0,83	1,11	1,44	1,88	2,36

Os pentenos obtidos mostram que a hipótese de GUENTHER (1952) é válida. Porém, para que sejam obtidos, é necessário a presença de H_2 no meio reacional. O H_2 estava presente pois, além dos compostos apresentados nas Tabelas 7.3 e 7.4, foram obtidos, em pequenas quantidades, produtos de desidrogenação como vereneno ($C_{10}H_{14}$), *p*-cimeno ($C_{10}H_{14}$), 1,3,8 *p*-mentatrieno ($C_{10}H_{14}$), 2,4 dimetilestireno ($C_{10}H_{12}$) e 1H-indeno, 1-metil ($C_{10}H_{10}$). A Tabela 7.5 apresenta os subprodutos obtidos de acordo com sua fórmula básica e em função da temperatura no ponto central da seção de reação.

A hipótese de decomposição do mirceno apresentada na Figura 7.3 se mostrou válida devido a identificação de dois isômeros do 4-metil-1,3-pentadieno, o 2-etil-1,3-butadieno e o 1,3-hexadieno, sendo a quantidade obtida de 0,70 %. O 1,3-butadieno não foi quantificado, mas, de acordo com ALBRIGHT et al. (1983), em presença de olefinas e temperatura elevada ocorre a transformação deste principalmente em benzeno (C_6H_6), xilenos (C_8H_{10}), etilbenzeno (C_8H_{10}), metilciclohexeno (C_7H_{12}) e vinilciclohexeno (C_8H_{12}). Destes, foram identificados o *p*- e *o*-xileno a partir de 723 K, o *m*-xileno e o 2-buteno a partir de 743 K, o benzeno a partir de 773 K e o

etilbenzeno a partir de 803 K. A quantidade total de isômeros do etilbenzeno e xilenos obtidos no pirolisado foi superior a 1,1% a 823,15 K, como indica a Tabela 7.5. Do vinilciclohexeno foram identificados dois isômeros, 1,3,6-octatrieno e 1,4-ciclohexadieno-1,5dimetil, a partir de 743 K. O metilciclohexeno não foi identificado. ALBRIGHT et al. (1983) mostra ainda, que produtos obtidos como buteno (C_4H_8) e estireno (C_8H_8) também podem ser formados a partir do 1,3-butadieno. Uma análise dos resultados mostrou que a quantidade total de produtos que poderiam ter sido obtidos do 1,3-butadieno seria de aproximadamente 4,4% a 82,15 K.

Tabela 7.5 – Produtos secundários identificados na síntese do mirceno para a faixa de 623 K a 823 K – percentagem molar.

Fórmula/T(K)	623,15	673,15	725,15	743,15	753,15	763,15	773,15	783,15	794,15	803,15	815,15	823,15
C_4H_8	0,00	0,00	0,00	0,08	0,12	0,15	0,19	0,25	0,28	0,36	0,45	0,53
C_6H_6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,19	0,24	0,38	0,46	0,70
C_6H_{10}	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,09	0,11	0,14	0,15	0,18
C_8H_8	0,00	0,17	0,42	0,55	0,61	0,66	0,75	0,86	0,77	0,69	0,76	0,63
C_8H_{10}	0,00	0,00	0,20	0,37	0,44	0,50	0,61	0,67	0,74	0,85	1,01	1,19
C_8H_{12}	0,00	0,00	0,00	0,07	0,10	0,21	0,31	0,39	0,52	0,67	0,84	1,17
C_8H_{14}	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,19	0,27	0,36	0,49	0,61	0,80	1,10
C_9H_8	0,00	0,00	0,00	0,11	0,15	0,21	0,30	0,37	0,46	0,55	0,64	0,77
$C_{10}H_{10}$	0,00	0,00	0,10	0,12	0,13	0,14	0,18	0,23	0,27	0,08	0,11	0,15
$C_{10}H_{12}$	0,19	0,14	0,10	0,09	0,08	0,08	0,00	0,09	0,11	0,14	0,14	0,17
$C_{10}H_{14}$	0,24	0,26	0,36	0,41	0,44	0,49	0,56	0,72	0,74	0,82	0,84	1,18
$C_{10}H_{16}$	0,31	0,44	0,79	0,92	1,00	1,06	1,21	1,28	1,33	1,39	1,67	1,58

Pela Tabela 7.5, verifica-se ainda que foram identificados indeno (C_9H_8), 3,5-dimetilciclohexeno (C_8H_{14}) e 5-metil-1,5-heptadieno (C_8H_{14}), além de alguns isômeros terpênicos como sabineno, α -fencheno, canfeno e 2,4,6 octatrieno-3,4 dimetil.

A Figura 7.5 compara a previsão do modelo de equilíbrio com decomposição do mirceno (Figura 7.4) com os resultados experimentais apresentados na Tabela 7.4. Esta comparação mostra que a hipótese de decomposição do mirceno em 1,3 butadieno e 4-metil-1,3-pentadieno é coerente, porém, apresenta algumas diferenças entre a previsão e os resultados experimentais obtidos. A máxima produção de mirceno foi obtida entre 783 K e 793 K, tanto na previsão como nos ensaios. Porém, pelo modelo, a fração de mirceno cai lentamente e os dados experimentais mostram uma queda mais significativa e conseqüentemente um aumento nos subprodutos. Com base nos resultados experimentais, a fração de mirceno foi de, no máximo, 60%, porém nas condições estudadas o equilíbrio não havia sido atingido pela impossibilidade de se trabalhar com vazões inferiores a $4,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Nestas condições o tempo de permanência na zona de alta temperatura era insuficiente para que o sistema tivesse atingido o equilíbrio químico.

Os resultados experimentais indicam que a hipótese apresentada é válida. Porém, para confirmar estes resultados foram realizados ensaios para verificar a composição em vazões mais

baixas. O ensaio foi realizado a 788,15 K e 2,71 cm³.min⁻¹ e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 7.6.

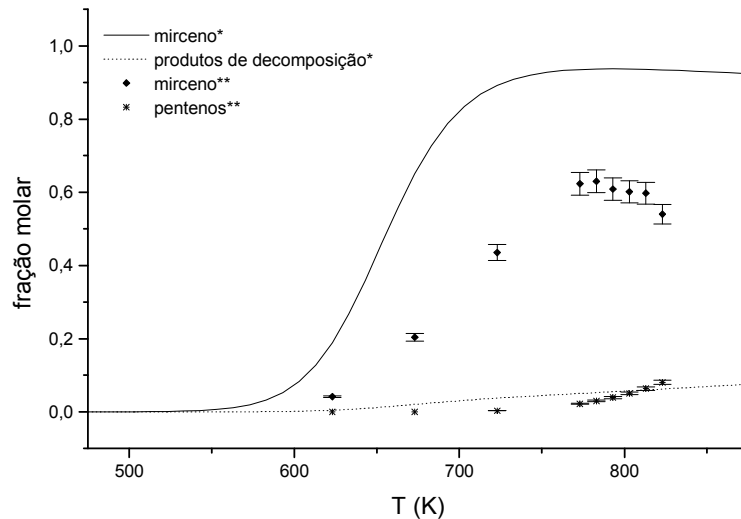


Figura 7.5 - Comparação entre a fração molar experimental e calculada para a síntese do mirceno em diferentes temperaturas. *dados obtidos por modelagem **dados experimentais

Tabela 7.6 – Produtos obtidos na pirólise do β -pineno. Vazão na entrada do sistema: 2,71cm³.min⁻¹. temperatura no ponto central da seção de reação: 788,15 K – percentagem molar.

Componente	Fórmula	Dados experimentais		Média
mirceno	C ₁₀ H ₁₆	80,91	80,88	80,89
β -pineno	C ₁₀ H ₁₆	1,10	1,25	1,18
limoneno	C ₁₀ H ₁₆	9,34	9,24	9,29
<i>p</i> -mentadieno	C ₁₀ H ₁₆	3,93	3,87	3,90
<i>p</i> -xileno	C ₈ H ₁₀	0,88	0,87	0,87
<i>o</i> -xileno	C ₈ H ₁₀	0,39	0,38	0,38
<i>m</i> -xileno	C ₈ H ₁₀	0,19	0,19	0,19
1H-indeno, 1-metil	C ₁₀ H ₁₀	0,61	0,68	0,64
estireno	C ₈ H ₈	0,59	0,58	0,59
canfeno	C ₁₀ H ₁₆	0,62	0,60	0,61
<i>i</i> -limoneno	C ₁₀ H ₁₆	0,33	0,40	0,37
sabineno	C ₁₀ H ₁₆	0,25	0,19	0,22
4,8 <i>m</i> -mentadieno	C ₁₀ H ₁₆	0,24	0,20	0,22
β -felandreno	C ₁₀ H ₁₆	0,18	0,18	0,18
verbeneno	C ₁₀ H ₁₄	0,17	0,20	0,19
<i>i</i> -penteno	C ₅ H ₁₀	0,21	0,21	0,21
1-penteno	C ₅ H ₁₀	0,07	0,07	0,07

Através de um balanço molar foi possível verificar que uma fração de limoneno (aproximadamente 8%) e os isômeros canfeno, β -felandreno e 4,8 *m*-mentadieno foram obtidos do α -pineno presente na matéria-prima.

Desta forma foi possível determinar que 98,7% do β -pineno alimentado foi consumido e o rendimento de mirceno em relação ao β -pineno foi superior a 84,8%. Estes resultados são coerentes com os apresentados por YIN et al. (1999) que obteve um pirolisado com 80,0% de mirceno, 4,0% de β -pineno, 4,9% de *p*-mentadieno e 11% de limoneno.

Uma análise dos compostos presentes no pirolisado permite verificar que provavelmente através da desidrogenação do β -pineno devem ter sido formados o verbeneno e o 1H-indeno, 1-metil e que a decomposição do mirceno provavelmente ocorra por duas rotas principais, ou seja, a quebra da molécula produzindo 1,3 butadieno e consequente decomposição deste em xilenos e estireno e quebra da molécula seguida da reação com H₂ produzindo pentenos, como indica a Figura 7.6.

Como até o momento não havia sido realizado nenhum estudo sobre a decomposição do mirceno durante a sua síntese, a partir do β -pineno, a simulação do processo trazia resultados superestimados com relação à fração de mirceno produzida. A apresentação destas rotas permite um melhor conhecimento das reações envolvidas na síntese do mirceno e facilita a simulação do processo para se otimizar a produção de mirceno.

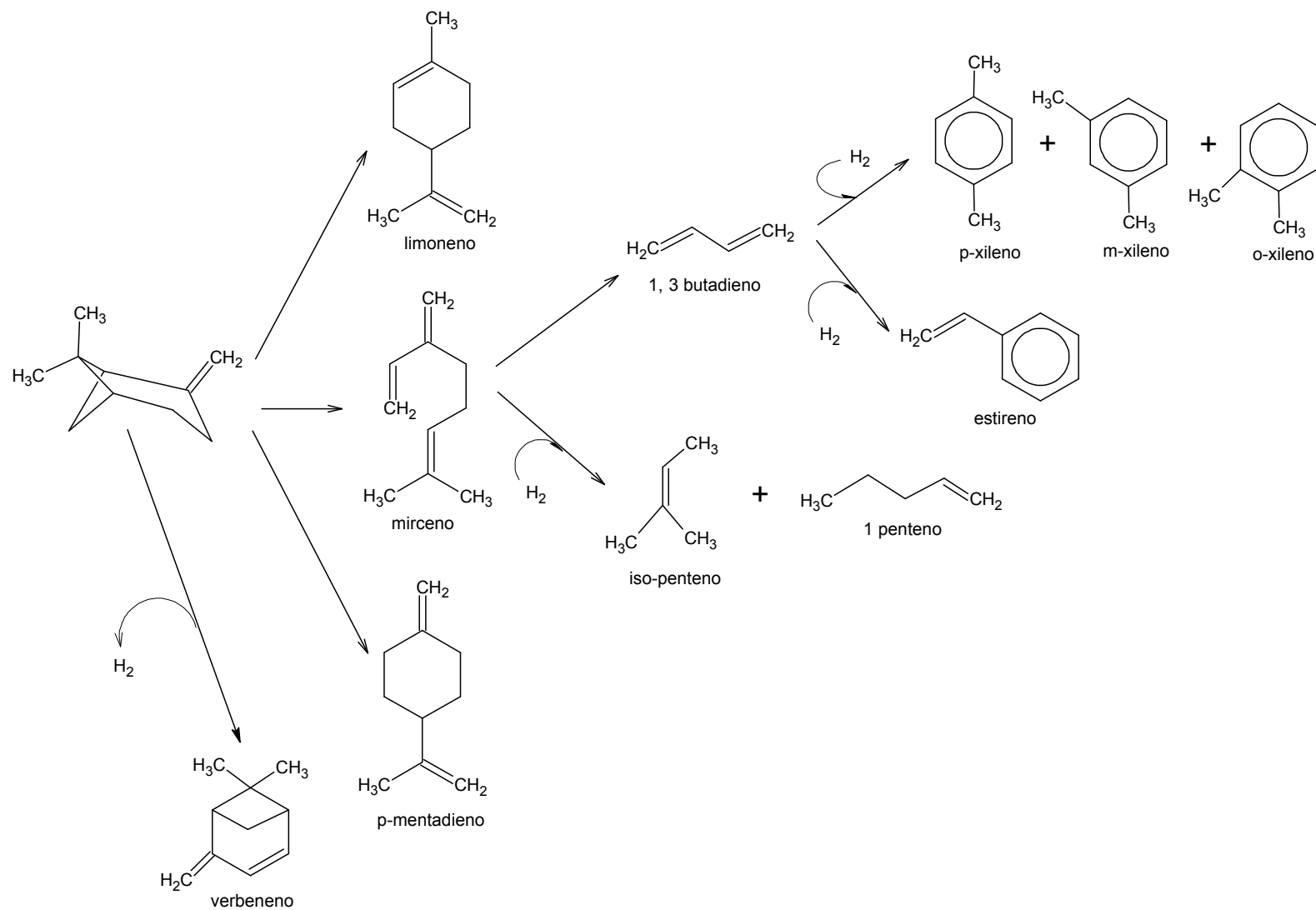


Figura 7.6 – Prováveis rotas de decomposição do mirceno na pirólise do β -pineno

CAPÍTULO 8 – ANÁLISE CINÉTICA

"Quando você pensa que sabe todas as respostas, vem a vida e muda todas as perguntas..." (Autor desconhecido)

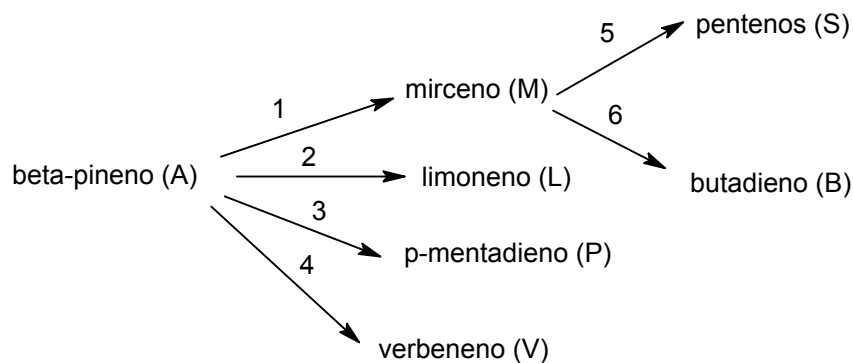
Os métodos de análise cinética diferem da análise de equilíbrio, pois na cinética as condições são dinâmicas, e portanto função do tempo, e desta forma são obtidos os dados necessários para se determinar a taxa de velocidade de reação. A forma para determinar as taxas de velocidade de reação depende do tipo de reação em estudo, ou seja, se é rápida ou lenta. A reação é geralmente considerada rápida se processa 50% da conversão em 10 s ou menos (SKOOG et al., 1996). De acordo com GOLDBLATT e SAVICH (1950) a pirólise de β -pineno deve ser processada em 0,10 segundos, preferencialmente, 0,01 segundos, desta forma a reação em questão é considerada rápida.

Métodos analíticos para reações rápidas são geralmente realizados em equipamentos especiais que permitam rápida mistura de reagentes e igualmente rápido recolhimento de dados (SKOOG et al., 1996).

Na pirólise, os dados obtidos em reatores isotérmicos (em espaço e tempo) apresentam menor incerteza do que reatores não isotérmicos, além da temperatura poder ser considerada variável independente (ALBRIGHT et al., 1983). No presente trabalho não foi possível adotar um reator isotérmico em espaço para a coleta de dados cinéticos.

8.1. Modelo Cinético

Para a análise dos dados foram consideradas as reações apresentadas na Figura 7.6, que de forma simplificada podem ser representadas como segue:



Para cada uma das espécies envolvidas foi estabelecida a expressão de velocidade de reação, pressupondo que cada reação é de primeira ordem:

$$r_A = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4)C_A \quad (8.1)$$

$$r_M = k_1C_A - (k_5 + k_6)C_M \quad (8.2)$$

$$r_L = k_2C_A \quad (8.3)$$

$$r_P = k_3C_A \quad (8.4)$$

$$r_V = k_4C_A \quad (8.5)$$

$$r_S = k_5C_M \quad (8.6)$$

$$r_B = k_6C_M \quad (8.7)$$

Onde:

r_j = velocidade de reação da espécie j (gmol.L⁻¹.s⁻¹),

k_i = constante de velocidade de reação para a reação i (s⁻¹),

C_j = concentração da espécie j (gmol.L⁻¹).

Sendo que:

$$k_i = k_{o_i} \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \quad (4.33)$$

Onde:

k_i = constante de velocidade de reação para a reação i (s⁻¹),

k_{o_i} = fator pré-exponencial para a reação i (s⁻¹),

E_i = energia de ativação para a reação i (J.mol⁻¹.K⁻¹).

Como os ensaios foram realizados em um PFR isobárico, porém não isotérmico, o uso da vazão molar seria mais indicado em relação a concentração. A vazão molar de cada espécie foi obtida a partir da equação 8.8.

$$C_i = \frac{F_i}{v_i} \frac{T_o}{T} \frac{F_{T_o}}{F_T} \quad (8.8)$$

Onde:

C_i = concentração da espécie i (gmol.cm⁻³),

F_i = vazão molar da espécie i na saída (gmol.min⁻¹),

v_i = vazão volumétrica da espécie i na saída (cm³.min⁻¹),

T_o = temperatura na entrada do reator (K),

T = temperatura na saída do reator (K),

F_{T_o} = vazão molar total na entrada (gmol.min⁻¹),

F_T = vazão molar total na saída (gmol.min⁻¹).

Por se tratar de isomerização: $F_{T_o} = F_T$ e como foi observado experimentalmente que a vazão volumétrica na saída era praticamente a mesma da entrada ($v_i \approx v_o$), com o uso da equação 8.8 as expressões 8.1 a 8.7 foram re-escritas resultando:

$$r_A = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4) \frac{F_A T_o}{T v_o} \quad (8.9)$$

$$r_M = \frac{T_o}{v_o} \left[k_1 \frac{F_A}{T} - (k_5 + k_6) \frac{F_M}{T} \right] \quad (8.10)$$

$$r_L = k_2 \frac{T_o F_A}{v_o T} \quad (8.11)$$

$$r_P = k_3 \frac{T_o F_A}{v_o T} \quad (8.12)$$

$$r_V = k_4 \frac{T_o F_A}{v_o T} \quad (8.13)$$

$$r_S = k_5 \frac{T_o F_M}{v_o T} \quad (8.14)$$

$$r_B = k_6 \frac{T_o F_M}{v_o T} \quad (8.15)$$

O balanço molar para cada espécie foi determinado adotando-se um PFR ideal não isotérmico, para o qual a equação 4.27 foi utilizada e a partir desta foram obtidas as equações que seguem:

$$\frac{dF_j}{dz} = Ar_j = A \sum_{i=1}^n r_{ij} \quad (4.27)$$

$$\frac{dF_A}{dz} = -\frac{AT_o}{v_o} (k_1 + k_2 + k_3 + k_4) \frac{F_A}{T} \quad (8.16)$$

$$\frac{dF_M}{dz} = \frac{AT_o}{v_o} \left[k_1 \frac{F_A}{T} - (k_5 + k_6) \frac{F_M}{T} \right] \quad (8.17)$$

$$\frac{dF_L}{dz} = k_2 \frac{AT_o}{v_o} \frac{F_A}{T} \quad (8.18)$$

$$\frac{dF_P}{dz} = k_3 \frac{AT_o}{v_o} \frac{F_A}{T} \quad (8.19)$$

$$\frac{dF_V}{dz} = k_4 \frac{AT_o}{v_o} \frac{F_A}{T} \quad (8.20)$$

$$\frac{dF_S}{dz} = k_5 \frac{AT_o}{v_o} \frac{F_M}{T} \quad (8.21)$$

$$\frac{dF_B}{dz} = k_6 \frac{T_o}{v_o} \frac{F_M}{T} \quad (8.22)$$

A área (A) da seção transversal de reator ($A = 28,27 \text{ mm}^2$) foi determinada com base no diâmetro interno do reator que era de 6,0 mm. O volume reacional foi determinado como $3302,44 \text{ mm}^3$, levando em consideração o volume ocupado pelos três termopares presentes no sistema.

O balanço de energia no sistema pôde ser generalizado pela equação 4.28:

$$\frac{dT}{dz} = A \left[\frac{Ua(T_p - T) + \sum_{i=0}^q (-r_{i_j})(-\Delta H_{R_i})}{\sum_{j=1}^m F_j C_{p_j}} \right] \quad (4.28)$$

Para a síntese e decomposição do mirceno cada um dos termos pode ser descrito como:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^q (r_{i_j})(-\Delta H_{R_{i_j}}) &= \\ &= (-r_{A_1})(-\Delta H_{R_1}) + (-r_{A_2})(-\Delta H_{R_2}) + (-r_{A_3})(-\Delta H_{R_3}) + (-r_{A_4})(-\Delta H_{R_4}) + (-r_{M_5})(-\Delta H_{R_5}) + (-r_{M_6})(-\Delta H_{R_6}) \end{aligned}$$

Sendo:

$$\Delta H_{R_i} = \Delta H_{R_i}^o + \int_{T_R}^T \Delta C_{p_{R_i}} dT \quad (8.23)$$

Onde:

ΔH_{R_i} = variação de entalpia da reação i na temperatura T (J.gmol⁻¹),

$\Delta H_{R_i}^o$ = variação de entalpia da reação i na temperatura de referência (J.gmol⁻¹),

$\Delta C_{p_{R_i}}$ = variação da capacidade calorífica para a reação i (J.gmol⁻¹.K⁻¹),

Considerando-se o gás ideal e adotando a temperatura de referência como 298K, as variações de entalpia para cada uma das reações foram obtidas a partir da equação 8.23 e com base nos dados estimados no capítulo 5 de forma que:

$$\begin{aligned}\Delta H_{R1} &= 129.200 + \int_{298}^T (107,82 - 0,456T^2 - 6,46 \times 10^{-4} T^3) dT \\ \Delta H_{R2} &= -31.200 + \int_{298}^T (77,27 - 0,4210T^2 - 7,47 \times 10^{-4} T^3) dT \\ \Delta H_{R3} &= 35.620 + \int_{298}^T (81,37 - 0,4520T^2 - 7,66 \times 10^{-4} T^3) dT \\ \Delta H_{R4} &= 57.780 + \int_{298}^T (7,78 - 0,05T^2 - 5,00 \times 10^{-5} T^3) dT \\ \Delta H_{R5} &= -162.280 + \int_{298}^T (37,42 - 0,15T^2 + 3,11 \times 10^{-4} T^3) dT \\ \Delta H_{R6} &= 91.890 + \int_{298}^T (-0,412 - 0,016T^2 - 2,42 \times 10^{-4} T^3) dT\end{aligned}$$

A entalpia da corrente de gás que alimentava o reator pode ser descrita, em cada ponto, pela relação:

$$\sum_{j=1}^m F_j C_{p_i} = F_A C_{p_A} + F_M C_{p_M} + F_L C_{p_L} + F_P C_{p_P} + F_I C_{p_I}$$

Onde:

C_{p_i} = capacidade calorífica para o componente i (J.gmol⁻¹.K⁻¹).

O termo de vazão molar indicado por F_I engloba as vazões molares de verbeneno, pentenos, 1,3 butadieno e dos demais compostos presentes na mistura reacional. Os valores da capacidade calorífica para estes compostos está apresentada na Tabela 5.6, onde o valor de C_{p_i} corresponde ao calor específico do α -pineno.

A temperatura da parede (T_p) foi considerada igual a temperatura no interior do forno, e foram utilizadas as equações 6.1 a 6.3 para determinar o valor da temperatura na parede do reator em cada posição. A equação foi escolhida em função da temperatura de entrada do gás no reator.

8.2. Análise cinética

Conhecidas as equações que representam o reator, foi realizado um conjunto de ensaios nos quais a temperatura no centro do reator foi mantida constante em 673,15 K, 723,15 K e 773,15 K. Como existia um perfil de temperatura ao longo do reator, ao manter constante a temperatura no centro do reator e não a de alimentação do gás, a diferença entre os pontos medidos era a mínima.

Como só foi possível obter dados confiáveis em duplicata devido a formação de coque e rompimento da mangueira de alimentação de β -pineno o que alterava as condições do reator de bancada, para verificar o comportamento dos dados e coletar os parâmetros cinéticos foram realizados ensaios nas vazões de 5,46 cm³.min⁻¹, 9,43 cm³.min⁻¹ e 10,36 cm³.min⁻¹.

Para a temperatura de 773,15 K e vazão de 10,36 cm³.min⁻¹ a temperatura no ponto central do reator não se manteve constante o tempo necessário para a coleta de amostra e conseqüentemente, a consideração de que $v_i \approx v_o$ não pode ser adotada. Desta forma estes dados foram desconsiderados. Assim, ao todo foram considerados 16 ensaios.

Os principais componentes foram quantificados por cromatografia gasosa (Anexo II) sendo que foram agrupados da seguinte forma:

como pentenos:

- *i* - penteno e
- 1 - penteno

como 1,3 butadieno:

- 2-buteno,
- 1-propeno - 2 metil,
- 1,3 butadieno - 2 etil,
- benzeno,
- 1,3,6 - octatrieno,
- 1,4 - ciclohexadieno - 1,5 dimetil,
- *m*-xileno,
- *p*-xileno e
- estireno

e como verbeneno:

- *p*-cimeno,
- 1,5,8 *p*-mentatrieno,

- 2,4 dimetilestireno e
- 1H indeno, 1 metil.

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 8.1, 8.2 e 8.3.

Tabela 8.1 – Resultados obtidos para a vazão de entrada de 5,46 cm³.min⁻¹ em diferentes temperaturas no ponto central

T _{central} (K)	673,15	673,15	723,15	723,15	773,15	773,15
T _{entrada} (K)	639,15	668,15	680,15	713,15	749,15	733,15
T _{saída} (K)	663,15	674,15	711,15	723,15	751,15	771,15
β-pineno (%)	71,6568	65,0375	38,3949	36,5258	3,0433	2,7561
Mirceno (%)	19,3992	22,6151	46,1093	48,8851	70,7596	71,9612
Limoneno (%)	3,4821	2,1634	5,7110	6,3419	9,3668	8,2286
p-mentadieno (%)	1,0486	0,9239	2,2284	2,5107	4,6033	3,9779
Verbeneno (%)	0,1621	0,1621	0,1651	0,1668	0,5928	0,5222
Pentenos (%)	0,0010	0,0011	0,4054	0,3722	3,3353	2,8263
1,3 Butadieno (%)	0,1688	0,1356	0,5527	0,6395	2,1120	1,9997
Outros (%)	4,0814	8,9613	6,4332	4,5580	6,1869	7,7280

Dados em percentagem molar

Tabela 8.2 – Resultados obtidos para a vazão de entrada de 9,43 cm³.min⁻¹ em diferentes temperaturas no ponto central

T _{central} (K)	673,15	673,15	723,15	723,15	773,15	773,15
T _{entrada} (K)	650,15	640,15	660,15*	678,15	685,15	670,15
T _{saída} (K)	685,15	667,15	689,15*	696,15	721,15	753,15
β-pineno (%)	72,6997	71,2803	43,8618*	42,4358	15,0433	15,7585
Mirceno (%)	18,3894	17,4408	42,1107*	43,4726	59,7596	50,0620
Limoneno (%)	3,0952	2,7963	5,3220*	6,1403	7,3668	6,6704
p-mentadieno (%)	1,0003	1,0285	2,3700*	2,3169	3,6033	3,4553
Verbeneno (%)	0,1639	0,1670	0,1695*	0,1686	0,4704	0,8749
Pentenos (%)	0,0000	0,0000	0,4054*	0,3943	2,3247	7,0977
1,3 Butadieno (%)	0,1517	0,1639	0,5527*	0,5823	1,9939	3,1273
Outros (%)	4,4998	7,1232	5,2079*	4,4892	9,4380	12,9539

Dados em percentagem molar

* Dados eliminados

Tabela 8.3 – Resultados obtidos para a vazão de entrada de 10,36 cm³.min⁻¹ em diferentes temperaturas no ponto central

T _{central} (K)	673,15	673,15	723,15	723,15
T _{entrada} (K)	587,15	608,15	639,15	647,15
T _{saída} (K)	673,15	643,15	723,15	693,15
β-pineno (%)	73,6611	74,1194	50,7925	49,7483
Mirceno (%)	18,8233	19,8589	35,2660	36,9770
Limoneno (%)	2,2415	2,0792	4,6179	4,9813
p-mentadieno (%)	1,0667	1,0077	2,4327	1,9876
Verbeneno (%)	0,1248	0,1640	0,7239	0,3163
Pentenos (%)	0,0000	0,0757	3,9816	0,5981
1,3 Butadieno (%)	0,5499	0,2239	1,9786	0,6737
Outros (%)	3,5327	2,4712	0,2068	4,7177

Dados em percentagem molar

Uma análise estatística (teste t), das temperaturas ao longo do reator foi realizada para os ensaios em duplicata. Os resultados que não apresentaram nível de significância de 95% de confiança foram eliminados, que foi o caso do primeiro ensaio com vazão inicial de $9,43 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ e com temperatura no ponto central de $723,15 \text{ K}$.

Analisando os dados obtidos, foi possível observar que o reator apresentou um comportamento adequado para a síntese do mirceno, limoneno e p -mentadieno em todas as vazões, ou seja, o aumento da vazão diminuiu a conversão do β -pineno em produtos. Porém para o verbeneno e produtos de decomposição do mirceno na vazão de $10,36 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ o reator apresentou um comportamento inverso. Os resultados mostram que a temperatura na saída, em dois ensaios, era superior a temperatura no ponto central. Outro fato observado foi a quantidade elevada de produtos de decomposição do mirceno (pentenos e 1,3 butadieno). Desmontando-se o reator observou-se que as paredes internas apresentavam-se coqueificadas, alterando de modo significativo todas as relações. Estes dados foram desconsiderados.

O valor da vazão molar na entrada e saída do reator para as vazões de entrada de $5,46 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ e $9,43 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, foi determinado através da equação 8.24. O reator operava a pressão atmosférica e foi adotada a média do período ($0,911 \text{ bar}$; $\sigma = \pm 0,024$) (SIMEPAR, 2006).

$$F_i = y_i C_T v_o = y_i \frac{P}{RT} v_o \quad (8.24)$$

Onde:

y_i = fração molar da espécie i (adimensional),

C_T = concentração total no sistema ($\text{gmol} \cdot \text{cm}^{-3}$),

P = pressão de operação do reator (atm),

$R = 83,14 \text{ cm}^3 \cdot \text{bar} \cdot \text{gmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Conhecidas as vazões molares de cada componente para os ensaios realizados, foi determinada a constante de velocidade de reação para cada uma das reações envolvidas na síntese e decomposição do mirceno. Para tal foi utilizado o método de Levenberg-Marquardt de acordo com a descrição apresentada no item 4.2.4.3 do capítulo de materiais e métodos. As constantes foram determinadas para cada um dos ensaios considerados válidos e os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 8.4 e 8.5.

Tabela 8.4 – Constantes de velocidade de reação para a vazão de entrada de 5,46 cm³.min⁻¹

T _m (K)	k ₁ (min ⁻¹)	k ₂ (min ⁻¹)	k ₃ (min ⁻¹)	k ₄ (min ⁻¹)	k ₅ (min ⁻¹)	k ₆ (min ⁻¹)
658,48	0,412153	0,066705	0,019672	0,003130	0,000165	0,027929
671,82	0,505100	0,042792	0,017927	0,003247	0,000153	0,018887
704,82	1,221196	0,131960	0,051025	0,003834	0,028901	0,039402
719,82	1,258377	0,140770	0,055270	0,003720	0,024385	0,041897
757,48	2,383630	0,257322	0,125946	0,016341	0,151810	0,096130
759,15	2,477364	0,229751	0,110532	0,014638	0,129549	0,091660

Tabela 8.5 – Constantes de velocidade de reação para a vazão de entrada de 9,43 cm³.min⁻¹

T _m (K)	k ₁ (min ⁻¹)	k ₂ (min ⁻¹)	k ₃ (min ⁻¹)	k ₄ (min ⁻¹)	k ₅ (min ⁻¹)	k ₆ (min ⁻¹)
669,82	0,694436	0,101015	0,031950	0,005398	0,000000	0,045632
660,15	0,644722	0,095015	0,034300	0,005729	0,000000	0,052036
699,48	1,890394	0,240358	0,089905	0,006631	0,051223	0,075645
726,48	3,486548	0,360907	0,175690	0,023137	0,226732	0,194468
732,15	3,467154	0,333459	0,171916	0,043930	0,849560	0,374322

A partir desses dados foi determinada a energia de ativação e o fator pré-exponencial por regressão linear, pela expressão de Arrhenius (4.33). Os resultados obtidos estão mostrados nas Figuras 8.1 a 8.6 e na Tabela 8.7.

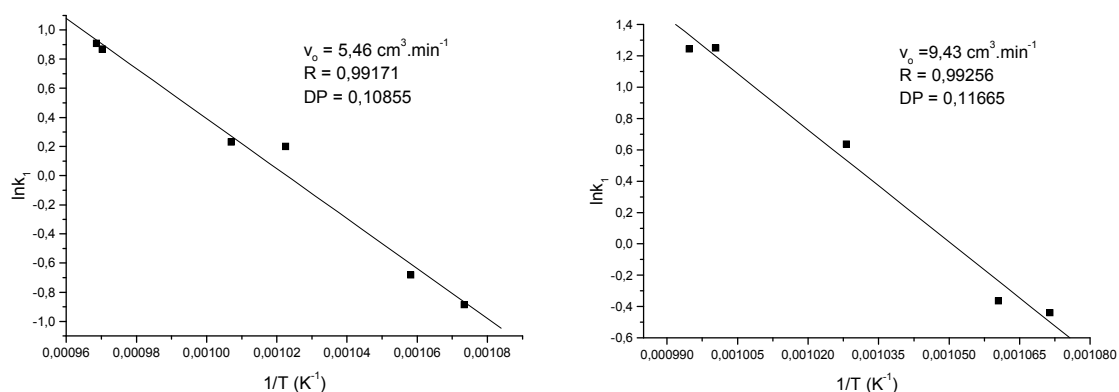


Figura 8.1 – Gráfico mostrando a equação de Arrhenius para a constante cinética k₁ nas duas vazões consideradas.

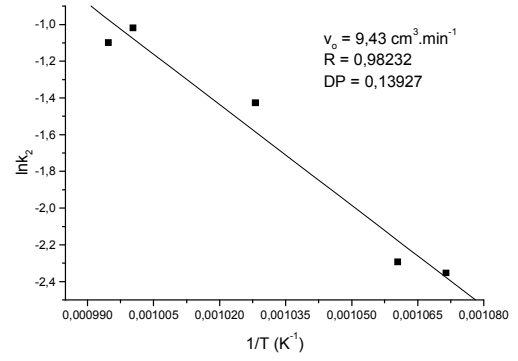
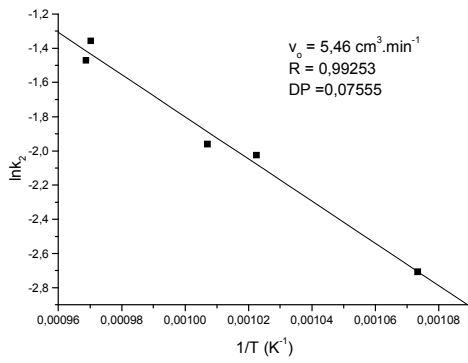


Figura 8.2 – Gráfico mostrando a equação de Arrhenius para a constante cinética k_2 nas duas vazões consideradas..

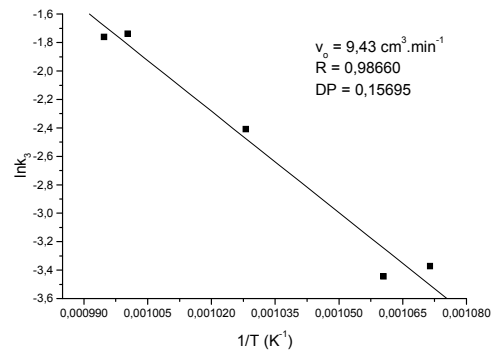
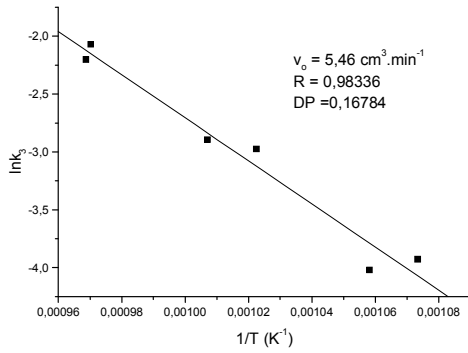


Figura 8.3 – Gráfico mostrando a equação de Arrhenius para a constante cinética k_3 nas duas vazões consideradas.

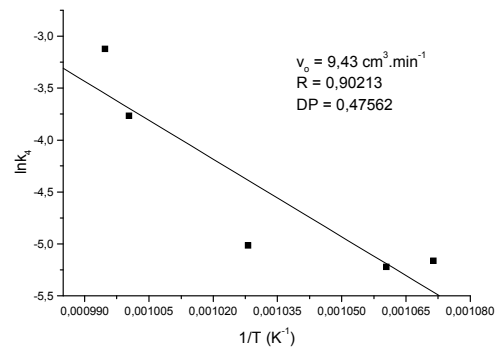
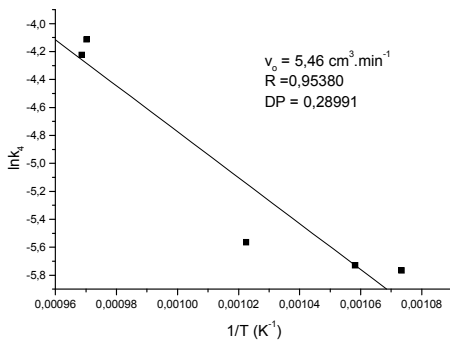


Figura 8.4 – Gráfico mostrando a equação de Arrhenius para a constante cinética k_4 nas duas vazões consideradas.

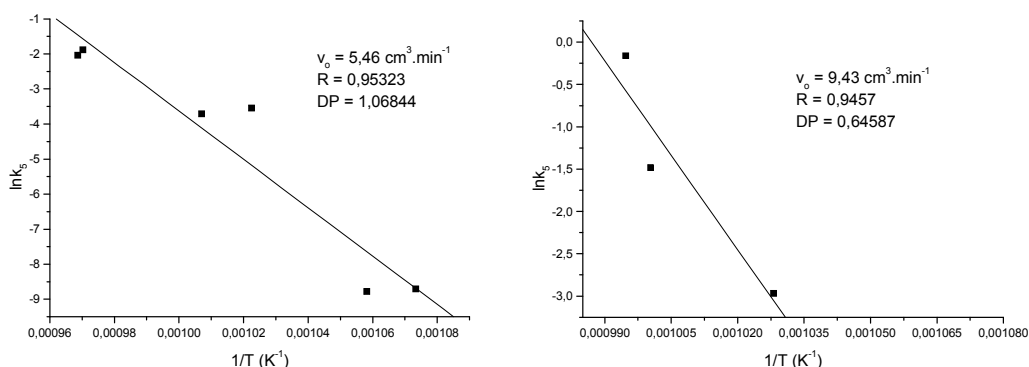


Figura 8.5 – Gráfico mostrando a equação de Arrhenius para a constante cinética k_5 nas duas vazões consideradas.

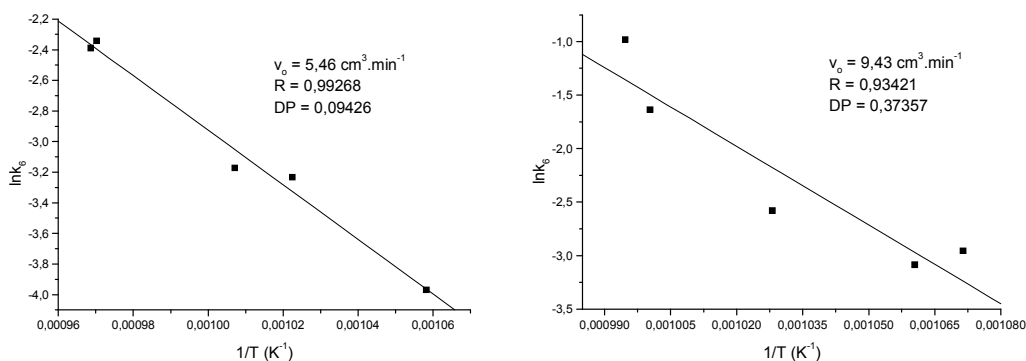


Figura 8.6 – Gráfico mostrando a equação de Arrhenius para a constante cinética k_6 nas duas vazões consideradas.

Tabela 8.6 – Valores da energia de ativação e fator pré-exponencial da equação de Arrhenius para cada uma das reações nas vazões de entrada consideradas

	5,46 cm ³ .min ⁻¹		9,43 cm ³ .min ⁻¹	
	k_0 (min ⁻¹)	E (J.gmol ⁻¹)	k_0 (min ⁻¹)	E (J.gmol ⁻¹)
Reação 1	4,25E+07	140760	7,67E+10	198351
Reação 2	3,73E+04	102500	3,13E+07	152372
Reação 3	8,13E+06	154777	3,57E+09	197882
Reação 4	1,16E+05	136619	1,71E+09	207364
Reação 5	2,61E+28	574150	7,06E+31	617722
Reação 6	2,95E+06	148181	1,03E+10	204015

Os parâmetros da equação de velocidade não dependem da vazão. Desta forma não deveria ter ocorrido a diferença observada na Tabela 8.7. Contudo, uma análise das Figuras 8.1 a 8.6 mostra que os dados se ajustaram melhor para a vazão de 5,46 cm³.min⁻¹. Com esta vazão a temperatura ficou estável por um intervalo de tempo maior possibilitando a obtenção de dados mais precisos. Para esta condição, a regressão foi superior a 0,98 para reações envolvidas na síntese e decomposição do mirceno através da pirólise do β -pineno com exceção da formação de

verbeneno (k_4) e decomposição do mirceno em pentenos (k_5) que foi superior a 0,95 que são as reações que envolvem H_2 no meio reacional. Porém este não foi quantificado por que a técnica adotada não permite sua quantificação.

Desta forma, os valores de energia de ativação e fator pré-exponencial obtidos para a vazão de alimentação de $5,46 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ foram usados para representar as expressões de velocidade, com exceção do valor da energia de ativação para a formação dos pentenos que assumiu-se o valor médio dos resultados apresentados na Tabela 8.7, assim:

$$k_1 = 4,25 \times 10^7 \exp\left(\frac{-140000}{RT}\right) \quad (8.25)$$

$$k_2 = 3,73 \times 10^4 \exp\left(\frac{-102000}{RT}\right) \quad (8.26)$$

$$k_3 = 8,13 \times 10^6 \exp\left(\frac{-154000}{RT}\right) \quad (8.27)$$

$$k_4 = 1,16 \times 10^5 \exp\left(\frac{-136000}{RT}\right) \quad (8.28)$$

$$k_5 = 2,61 \times 10^{28} \exp\left(\frac{-595500}{RT}\right) \quad (8.29)$$

$$k_6 = 2,95 \times 10^6 \exp\left(\frac{-148000}{RT}\right) \quad (8.30)$$

Onde:

k_i = constante de velocidade da reação i (min^{-1}),

E_i = energia de ativação para a reação i ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),

T = temperatura (K),

$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

A literatura apresenta somente as expressões para as constantes de velocidade de formação de mirceno e limoneno. Os estudos realizados por HUNT e HAWKINS (1950) foram em fase líquida o que não permite uma comparação dos resultados obtidos. Porém, as expressões apresentadas por SCHEER et al. (2002) foram obtidas em fase gasosa, e uma comparação destas expressões com os resultados obtidos está apresentada na Figura 8.7.

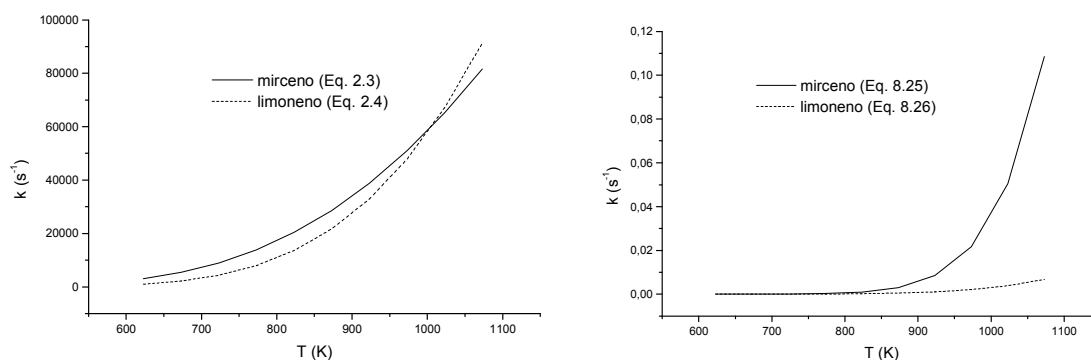


Figura 8.7 – Comparação dos valores das constantes de velocidade para a síntese do mirceno e do limoneno obtidos pelas equações apresentadas por SCHEER et al. (2002) e pelas equações obtidas nesta tese.

Através da Figura 8.7 observa-se que a ordem de grandeza das constantes de velocidade para a formação de mirceno e limoneno (Equações 2.3 e 2.4) é muito superior aos valores obtidos pelas expressões obtidas nesta tese (Equações 8.25 e 8.26). Também é possível verificar que com as expressões apresentadas por SCHEER et al. (2002) as velocidades de formação do mirceno e limoneno são significativas em temperaturas mais baixas.

Esta diferença no comportamento das constantes poderia ser explicada por uma possível catálise em virtude do material adotado no reator. O reator adotado por SCHEER et al. (2002) era de aço inoxidável 316 e o reator que foi construído para esta tese era de aço inoxidável 304. A composição destes dois tipos de aço difere no teor de níquel e na presença de molibdênio. O aço inoxidável 304 contém de 10 a 12 % de níquel e não apresenta molibdênio em sua composição, já o aço inoxidável 316 contém de 8 a 12 % de níquel e de 1,75 a 3,00% de molibdênio (CSSP, 1977). Assim, o tipo de material empregado na construção do reator por SCHEER et al. (2002) pode ter favorecido o fenômeno da catálise, porém esta possibilidade não foi investigada.

8.3. Validação e simulação do modelo cinético

Para a validação do modelo proposto simulou-se o comportamento do reator utilizando as expressões de velocidade obtidas e as condições de alimentação com base no modelo cinético proposto. O sistema de equações obtido foi resolvido pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem, utilizando-se o algoritmo apresentado no apêndice 2. Em cada ponto considerado foi determinada a temperatura na parede através das equações experimentais 6.1 a 6.3, e o valor do coeficiente global de troca térmica foi calculado a partir das equações 4.29 e 4.30, para os quais os valores de viscosidade, condutividade térmica e capacidade calorífica foram determinados através

dos valores estimados que estão apresentados nos itens 4.2.1.2, 4.2.1.3 e 4.2.1.4.3 do capítulo de estimativa de propriedades.

A composição de saída, obtida pela modelagem, foi comparada com dados experimentais obtidos na vazão de alimentação de $3,89 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ considerando-se a temperatura de entrada como 703,15 K, 793,15 K e 843,15 K. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 8.7.

Tabela 8.7. - Comparação da composição de saída do reator (percentagem molar) obtida pela modelagem do sistema com os dados experimentais na vazão de entrada de $3,89 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

Temperatura de entrada (K)	703,15		793,15		843,15	
	experimental	calculado	experimental	calculado	experimental	calculado
β -pineno (%)	74,7953	68,4885	0,1279	17,7174	0,0000	2,4610
Mirceno (%)	10,4592	25,2706	69,8063	68,8494	58,7312	60,8398
Limoneno (%)	1,5737	2,8965	7,9927	5,6163	9,4162	5,8753
<i>p</i> -mentadieno (%)	0,1029	0,8201	3,4293	2,6387	4,1954	3,3360
Verbeneno (%)	0,0000	0,1127	0,5386	0,3096	0,3626	0,3663
Pentenos (%)	0,0991	0,0003	2,8242	0,7136	3,0699	19,8002
1,3 Butadieno (%)	0,0000	0,1033	1,5806	1,8470	4,2200	5,0134

Analisando os dados da Tabela 8.7 é possível observar que ocorreu, para as temperaturas de 793,15 K e 843,15 K, um bom ajuste dos dados experimentais quando comparados com os dados obtidos pela modelagem para o mirceno, que é o composto de interesse. Uma comparação utilizando a fração molar de todos os componentes está apresentada na Figura 8.8. O desvio padrão médio obtido foi de $\pm 0,0254$, sendo que o erro maior se localiza para as frações molares inferiores a 0,15, o que provavelmente indica que a fonte do erro deve ser experimental.

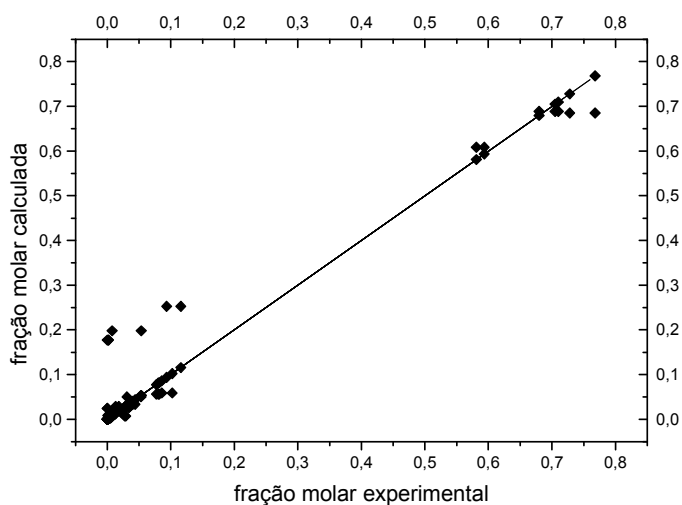


Figura 8.8 – Distribuição dos pontos experimentais em relação a reta de tendência.

Para cada uma destas temperaturas foi determinada a fração molar dos componentes ao longo do comprimento do reator. Os gráficos obtidos estão apresentados na Figura 8.9. Para as temperaturas de 703,15 K e 793,15 K, a fração de mirceno aumentou gradativamente ao longo do comprimento do reator até atingir o máximo na saída. Porém, para a temperatura de 843,15 K, a fração de mirceno apresentou um comportamento similar a temperatura de 843,15 K até a metade do reator, e a partir deste ponto ocorreu um decréscimo na fração de mirceno e um aumento na fração de pentenos.

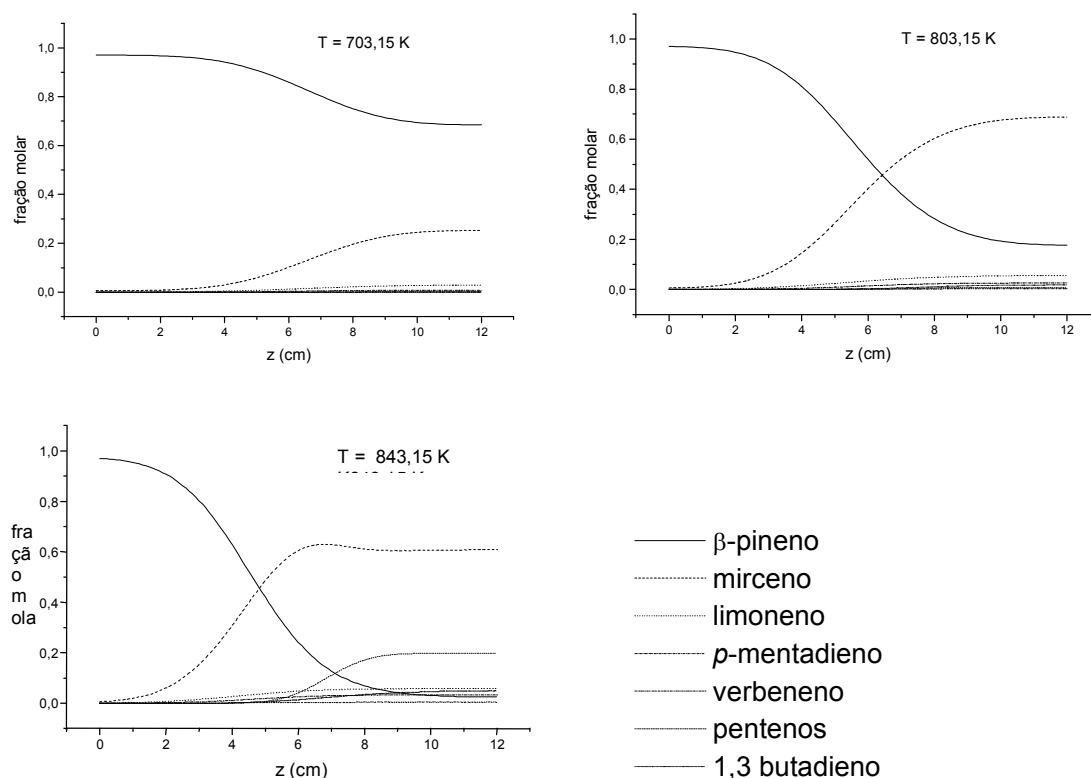


Figura 8.9 - Fração molar dos componentes ao longo do comprimento do reator

Estes resultados, tanto experimentais como de modelagem, foram obtidos para um PFR não isotérmico. Porém, o processo de pirólise, por ser endotérmico, apresenta melhores respostas quando as condições são isotérmicas (FOGLER, 2002; ALBRIGHT et al., 1983). Assim, foi realizada uma simulação para um PFR isotérmico, adotando as constantes cinéticas obtidas neste trabalho, admitindo-se que a temperatura na parede era de 1173 K. A fração molar de mirceno foi obtida em função do tempo de permanência no reator ($\bar{t}_{(z)} = \frac{z}{u_z}$) para diferentes temperaturas de entrada do β -pineno no reator. Com os resultados obtidos (Figura 8.10), observou-se que a maior fração de mirceno é formada entre 748 K e 798 K. Porém como o valor da temperatura na parede adotado era elevado, conseqüentemente a quantidade de produtos de decomposição é alta e a fração molar de mirceno no pirolisado inferior a 0,15.

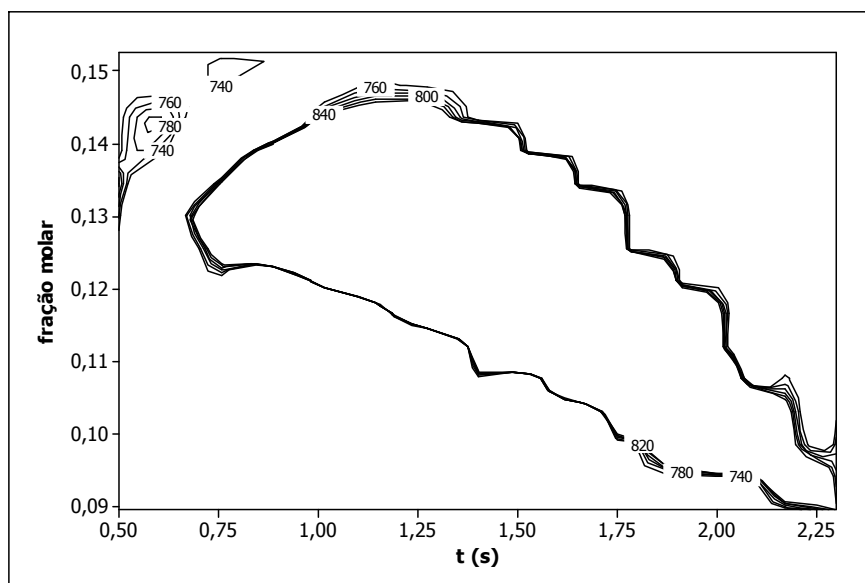


Figura 8.10 - Fração molar de mirceno em função da temperatura de entrada e tempo espacial ($T_{\text{parede}} = 1173$ K)

Com a faixa de temperatura mais estreita 750 K a 800 K e 753 K a 783 K, um tempo espacial maior e utilizando 1073 K para a temperatura na parede, foram obtidos os resultados apresentados na Figura 8.11. Nesta análise se obteve uma fração molar de mirceno superior (0,55) na temperatura de entrada de β -pineno na faixa de 768 K a 778 K.

O uso da temperatura de parede abaixo de 1073 K conduziu a uma fração molar em mirceno bem inferior a 0,55. Desta forma esta temperatura foi adotada para as análises subsequentes.

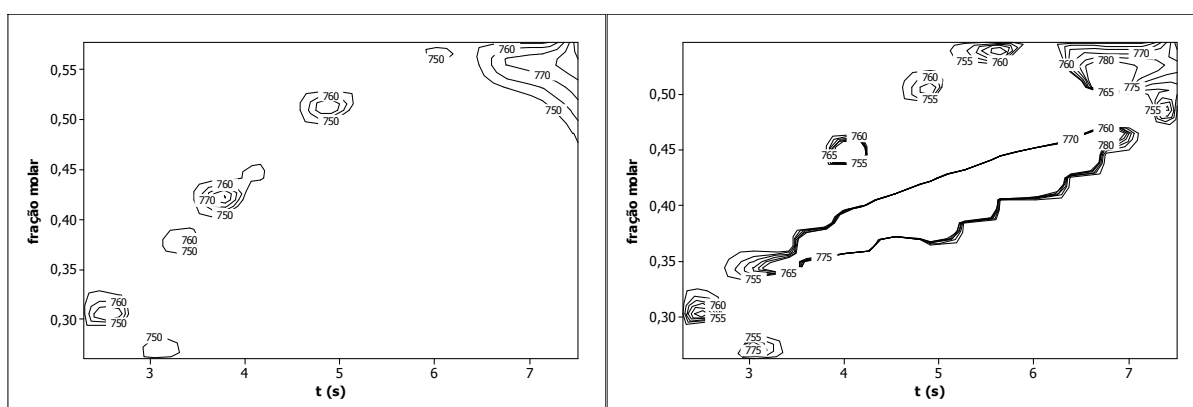


Figura 8.11 - Fração molar de mirceno em função da temperatura de entrada e tempo espacial ($T_{\text{parede}} = 1073$ K)

Na seqüência foi realizada uma nova simulação utilizando a faixa ótima (768 K a 778 K) e variando o tempo de permanência de 6,0 a 7,5 segundos (Figura 8.12), onde se observa que a

máxima fração de mirceno é obtida em 770,5 K a 775,5 K num tempo espacial entre 6,6 a 6,8 segundos.

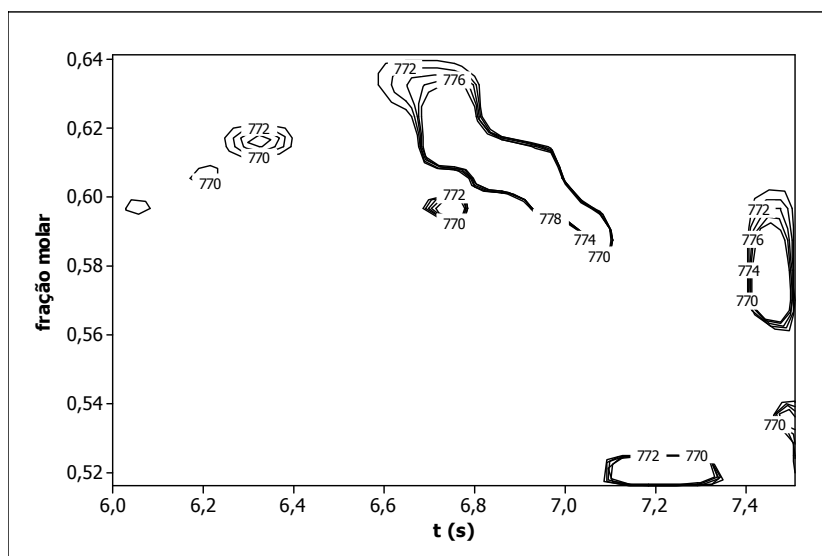


Figura 8.12 - Fração molar de mirceno em função da temperatura de entrada e tempo espacial

Nestas condições, $T = 772 \text{ K}$ a 776 K e $\bar{t} = 6,6$ a $6,8$ segundos, o perfil ao longo do reator está apresentado na Figura 8.13 e a composição de saída do reator deverá se a seguinte:

β -pineno	21,62%
mirceno	63,82%
limoneno	4,20%
<i>p</i> -mentadieno	2,76%
verbeneno	0,29%
pentenos	3,44%
1,3 butadieno	1,55%

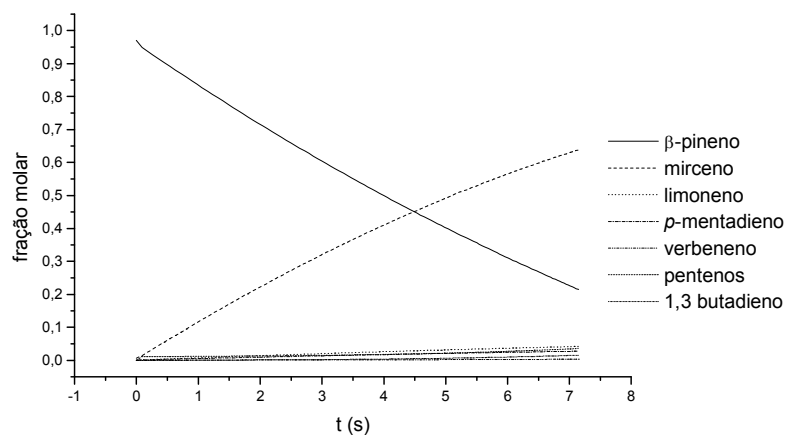


Figura 8.13 - Fração molar de mirceno em função tempo espacial para a temperatura de entrada de 769 K

Pela Figura 8.13 pode se observar que a fração de mirceno é sempre crescente, porém nas outras condições analisadas a fração de mirceno cai gerando uma maior quantidade de subprodutos.

Estes resultados, quando comparados com os dados que YIN et al. (1999) obtiveram a 723,15 K (80% mirceno, 11% de limoneno, 4,9% de *p*-mentadieno e 4% de β -pineno – percentagem molar), indicam que pela modelagem a temperatura ótima é superior e a quantidade de mirceno sintetizada inferior a obtida por estes autores. Porém, o modelo leva em consideração a formação de verbeneno, pentenos e 1,3 butadieno e apresenta uma boa aproximação da região ótima para a produção de mirceno de forma a evitar a decomposição deste no processo de pirólise. Fazendo uma normalização dos dados simulados, de forma a considerar a mesma percentagem residual de β -pineno apresentada por YIN et al. (1999), o pirolisado apresentaria a seguinte composição:

β -pineno	4,01%
mirceno	78,18%
limoneno	5,15%
<i>p</i> -mentadieno	3,38%
verbeneno	0,36%
pentenos	4,21%
1,3 butadieno	1,90%

Estes resultados mostram que, em relação ao mirceno e ao *p*-mentadieno, o modelo está representando de forma satisfatória a síntese e decomposição do mirceno. Assim, uma nova simulação foi realizada de forma a prever a fração molar de mirceno no pirolisado para a temperatura de entrada de 723 K e comparar com os dados obtidos por YIN et al (1999). A temperatura na parede adotada foi de 1073 K, as expressões apresentados por SCHEER et al. (2002) foram utilizadas, bem como as expressões apresentadas pelo modelo proposto.

Ao realizar a modelagem com as expressões apresentadas por SCHEER et al. (2002) o ótimo em mirceno, para a temperatura de entrada de 723 K e temperatura da parede de 1073 K, é obtido em um tempo espacial de 20 ms e o pirolisado deverá apresentar 60,2% de mirceno, 37,5% de limoneno e 2,3% de outros produtos. E com o modelo proposto o tempo espacial deverá ser de 550 ms e a composição do pirolisado composta por 4,0% de β -pineno, 78,0% de mirceno, 5,2% de limoneno, 3,4% de *p*-mentadieno, 0,4% de verbeneno, 4,4% de pentenos, 1,8% de 1,3 butadieno e 2,9% de outros produtos. Com base nestes dados é possível afirmar que o modelo proposto apresenta uma composição do pirolisado mais coerente com os dados obtidos por YIN et al. (1999), porém com relação ao tempo espacial as expressões apresentadas por

SCHEER et al. (2002) estão dentro da faixa ótima apresentada por GOLDBLATT e SAVICH (1950): 10 a 100 ms.

Estes resultados mostram que o modelo proposto é adequado. Porém considerou-se que todas as reações envolvidas eram de primeira ordem, e para as reações de formação de verbeneno e decomposição do mirceno em pentenos envolve a presença de hidrogênio. E estas reações apresentaram os piores ajustes com o uso do modelo. Desta forma, pode se supor que as reações não sejam realmente de primeira ordem e, assim, a ordem destas reações deveria ser investigada com mais atenção.

O processo adotado como foco de estudo foi a isomerização térmica não catalítica, porém, de acordo com STRUGO (2003), o uso de catalisadores metálicos, como o óxido de cobre, melhoram a seletividade da reação de formação do mirceno, de forma a se obter a mesma conversão com temperaturas mais baixas em relação ao processo não catalítico. Assim, a obtenção das expressões de velocidade na presença de catalisadores através do modelo proposto seria um tópico de estudo importante, bem como uma análise dos possíveis benefícios do uso de diferentes tipos de catalisadores.

Contudo, através do modelo proposto foi possível obter informações sobre a síntese e decomposição do mirceno a partir do β -pineno que ainda não haviam sido estudadas e verificar uma boa resposta do modelo em relação os dados obtidos experimentalmente.

CAPÍTULO 9 – CONCLUSÕES

*Deus pode lidar com qualquer problema que venhamos a colocar em suas mãos.
(Bill Hybels)*

Dentro do que foi proposto, foi possível verificar que para o processo de obtenção do mirceno, através da pirólise do β -pineno, as reações envolvidas não são apenas em paralelo, mas ocorre no meio reacional um conjunto de reações em série-paralelo. Através destas reações o mirceno é sintetizado e juntamente com ele são originados subprodutos como o limoneno e o *p*-mentadieno que já eram descritos na literatura, porém o β -pineno também forma outros isômeros e por desidrogenação, verbeneno e *p*-cimeno. Este fato ainda não havia sido citado. Além destes compostos, foi identificada a presença, em menor quantidade, de produtos de decomposição do mirceno, tanto por modelagem como experimentalmente.

A análise do processo de decomposição do mirceno permitiu prever que este ocorre, provavelmente, por duas reações principais. Na primeira ocorre a quebra da molécula de mirceno em presença de hidrogênio formando pentenos; na segunda a quebra da molécula forma 1,3 butadieno e 4-metil-1,3-pentadieno e na sequência ocorre a decomposição destes em xilenos e estireno, principalmente. Em altas temperaturas estes compostos podem sofrer decomposição até a formação de coque.

Em condições de equilíbrio e usando um reator de bancada do tipo PFR não isotérmico, construído em aço inoxidável 304 com diâmetro interno de 6,0 mm e 120 mm de comprimento, para uma temperatura de entrada de 763 K, foi obtido um pirolisado com 1,18% de β -pineno, 80,89% de mirceno, 9,29% de limoneno, 3,90% de *p*-mentadieno, 0,19% de verbeneno, 0,64% de 1H-indeno, 1-metil, 1,44% de xilenos, 0,59% de estireno, 0,28% de pentenos e 1,38% de isômeros do β -pineno. Foi também identificada a presença de coque, porém, esta não foi quantificada. A quantificação do pirolisado obtido experimentalmente foi importante para considerar que apenas seis reações principais poderiam estar ocorrendo no processo de pirólise, ou seja, a isomerização do β -pineno em mirceno, limoneno e *p*-mentadieno, a desidrogenação do β -pineno em verbeneno, a decomposição em presença de hidrogênio do mirceno e a decomposição do mirceno em 1,3 butadieno. Feita esta consideração, foi possível determinar as expressões de velocidade para cada uma das reações, as quais são de fundamental importância para a otimização do processo.

As expressões de velocidade foram obtidas considerando-se que as reações envolvidas eram de primeira ordem e o modelo apresentou um resultado satisfatório com relação as reações de formação de mirceno, limoneno e *p*-mentadieno e decomposição do mirceno em 1,3

butadieno. Porém, para a formação de verbeneno e decomposição do mirceno em pentenos o modelo não representou a realidade como esperado indicando a possibilidade destas reações não serem monomoleculares.

Com relação à simulação e otimização do processo, um breve estudo foi realizado. Este indicou que a obtenção máxima de mirceno pode ser obtida quando a temperatura de entrada está na faixa de 772 K a 776 K e o tempo espacial é de 6,6 a 6,8 segundos.

Alguns pontos não foram esclarecidos por esta tese ou não foram o foco da mesma, sendo assim algumas sugestões para trabalhos futuros são apresentadas na sequência:

- A síntese e decomposição do mirceno foi estudada apenas pelo processo de isomerização térmica. Contudo existe a possibilidade da isomerização catalítica do β -pineno. Desta forma poderiam ser realizados testes com diferentes tipos de catalisadores metálicos e adotar o modelo proposto de forma a verificar se os catalisadores testados melhoram a atividade e seletividade da síntese;
- Foi verificado que o tipo de material do reator pode alterar a velocidade de reação da formação de mirceno e limoneno. Porém esta constatação precisa ser confirmada. Poderia ser utilizado de um reator construído em aço inoxidável 316 e utilizado nas mesmas condições do reator adotado neste estudo, para a confirmar a hipótese de que a presença de molibdênio e níquel no material de construção do reator catalisa a síntese do mirceno;
- No modelo proposto todas as reações foram consideradas de primeira ordem. Porém as reações de formação de verbeneno e decomposição do mirceno em pentenos envolvem a presença de hidrogênio, e apresentaram um ajuste ruim, assim um novo modelo poderia ser proposto considerando que estas reações sejam de segunda ordem;
- No modelo apresentado ocorre a decomposição do mirceno em butenos e pentenos, estes compostos são extremamente voláteis, e como as análises não foram realizadas on-line parte do pirolisado pode ter sido perdida na névoa formada. Assim um novo estudo poderia ser realizado com o reator acoplado a instrumentos analíticos de forma a verificar se a perda destes subprodutos foi realmente significativa;
- Pelo estudo teórico da isomerização do β -pineno, se constatou que a reação de formação do limoneno é exotérmica, indicando assim que a formação direta do limoneno parece ser improvável. Testes poderiam ser realizados visando a formação de limoneno, nos quais poderiam ser investigados os possíveis intermediários para a formação do limoneno a partir do β -pineno.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALBRIGHT, L. F.; CRYNES, B. L.; CORCORAN, W. H. **Pyrolysis: Theory and Industrial Practice**. USA: Academic Press, 1983.
2. ALLINGER, N. L. **Química Orgânica**. 2ªed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978 p.673-676.
3. ALMEIDA, N. H. **Determinação de eficiência do recheio estruturado mellapak 500y na destilação da terebintina em coluna piloto. (Tese)** EPUSP: São Paulo, 1994.
4. ANDRADE, E. H. A.; MAIA, J. G. S.; ZOGHBI, M. G. B. Aroma volatile constituents of brazilian varieties of mango fruit. **Journal of Food Composition and Anaysis**. 13, p.27-33, 2000.
5. BAENA, E. S. **Análise da viabilidade econômica da resinagem em Pinus elliottii Engelm. Var. elliottii nas regiões sul do estado do Paraná e sul e sudoeste do estado de São Paulo. (Tese)** UFPR: Curitiba, 1994.
6. BERTOLINI, A. C.; SIANI, A. C.; GROSSO, C. R. F. Stability of Monoterpenes Encapsulated in Gum Arabic by Spray-Drying. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 49, p.780-785, 2001.
7. BRITO, J. O.; BARRICHELO, L. E. G.; GUTIERREZ, L. E. Qualidade do Breu e Terebintina de Pinheiros Tropicais. **IPEF**. n.21 dez. 55-63, 1980
8. BURWELL, R. L. JR. The mecanism of the pyrolises of pinenes. **J. Am. Chem. Soc.** v.73 p.4461-4462, 1952.
9. CHEMICAL LAND21. **Myrcene**. www.chemicaland21.com (Acessado em 15/06/2004).
10. CHEN, N. H. **Process Reactor Design**. USA: Allyn and Bacon, 1983.
11. COSTA, M. C. C.; JOHNSATONE, R. A. W.; WHITTAKER, D. Catalysis of gas and liquid phase ionic and radical rearrangements oh a- and b-pinenes by methal (IV) phosphate polymers. **J. Mol. Cat.** V.104. p.251-259,1996.
12. CRAVEIRO, A. A. e QUEIROZ, D.C. Óleos essenciais e química fina. **Química Nova**, 16(3) p.224-228, 1993.
13. CROSBY, J. Synthese of (-)-Menthol – Takasago Processes. **Tetrahedron**. 47, p.4785, 1991.
14. CSSP – Committee of Stainless Steel Producers. **Design Guidelines for the Selection and Use of Stainless Steel**. Committee of Stainless Steel Producers: Washington, 1977.
15. CUNHA, M. C. C.. **Métodos Numéricos**. 2ª ed. Revisada. UNICAMP: Campinas, 2000.

16. D'ANDREA PINTO, A. J. **Histórico da Associação Brasileira de Pesquisas sobre Plantas Aromáticas e Óleos Essenciais**. 1º Simpósio de Óleos Essenciais. Campinas: Fundação Cargil, 1985.
17. DELAGADO, I. F.; ALMEIDA NOGUEIRA, C. M.; SOUZA, C. A. M.; COSTA, A. M. N.; FIGUEIREDO, L. H.; MATTOS, A. P.; CHAHOUD, I. Peri- and Postnatal Developmental Toxicity of β -Myrcene in the Rat. **Fd. Chem. Toxic.** Vol.31, n.9, p.623-628, 1993.
18. DHANALAKSHMI, K. e VAULTIER, M. Rhodium catalysed coupling reaction of myrcene with ethyl acetoacetate in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium triflimide. **Tetrahedron.** 59, p.9907-9911, 2003.
19. DREW, J. **Sulfate Turpentine Recovery**. New York: Chemicals Association, 1971.
20. ENCYCLOPEDIA.ORG - The 1911 Edition Encyclopedia, **Terpenes**. <http://70.1922encyclopedia.org/T/TE/TERPENES.htm>, jan./2003.
21. EAFIT. **Aceites**. www.eafit.edu.co/processos/public.html/revistaproc.htm#aceites. (Acessado em 15/01/2003).
22. ELVERS, B.; HAWKINS, S.; RUSSEY, W. SCHULZ, G. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 5ª ed. Completely Revised Edition. New York: VHC, 1993.
23. FERREIRA, J. P. R. P. **Análise da Cadeia Produtiva e Estrutura de Custos do Setor Brasileiro de Produtos Resinosos. Dissertação de Mestrado**. São Paulo: USP, 2001.
24. FIGUEIREDO FILHO, A.; MACHADO, S. A.; HOSOKAWA, R. T.; KIKUTI, P. Avaliação Econômica da Resinagem em Florestas de *Pinus elliottii* engelm. var. *elliottii*. **IPEF**. N.45. jan/dez p.48-63, 1992.
25. FIOCRUZ. **Preclinical Toxicological Study of Beta-Myrcene, an Analgesic Substance Obtained from Lemongrass (*Cymbopogon Citratus*, Stapf)**. www.dbbm.fiocruz.br/biotech/tox2.html (Acessado em 20/11/2004).
26. FOCA, C. M.; GUSEVSKAYA, E. SANTOS; E. N. BAYÓN, J. C. **Novos aldeídos obtidos pela hidroformilação do mirceno catalisada por complexos de ródio**. www.s bq.org.br/ranteriores/23/resumos/1463 (Acessado em 10/03/2004).
27. FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 3ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
28. GARRIDO, M. A. O.; POZ, R.; FREITAS, J. A.; ROCHA, F. T.; GARRIDO, L. M. A. G. **Metodologia da Extração de Resina**. ARESB. www.aresb.com.br (Acessado em 10/08/2005).

29. GENAMAZ. **Estudo de Mercado de Matéria-Prima: Corantes Naturais, Conservantes e Aromatizantes, Bio-inseticidas e Óleos Vegetais e Essenciais.** www.genamaz.org.br (Acessado em 10/08/2005), 2005.
30. GOOD SCENTS. **Material Safety Data Sheet – Myrcene (RW 101947).** The Good Scents Company. www.thegoodscentscompany.com (Acessado 17/09/2004), 2004.
31. GOLDBLATT, L. A.; PALKIN, S. Vapor phase thermal isomerization of alfa and beta-pinene. **J. Am. Chem. Soc.** V.63. p.3517-3522, 1941.
32. GOLDBLATT, L. A.; SAVICH, T.R. Process for producing myrcene from beta-pinene. **Cl 260-677 US no 2,507,546**, USA, 16/05/1950.
33. GONÇALVES, J. A.; HOWARTH, O. W.; GUSEVSKAYA, E. V. Palladium catalyzed oxidation of monoterpenes: novel oxidation of myrcene with dioxygen. **Journal of Molecular Catalysis.** 185 p.97-104, 2002.
34. GUENTHER, E. **The Essential Oils.** New York: D. Van Nostrand, 1952.
35. GWYN, J. E. Universal yield models for the steam pyrolysis of hidrocarbons to olefins. **Fuel Processing Technology** 70, p.1-7, 2001.
36. HARTING. **Terpene.** www.harting.cl/terpene2.html (Acessado em 15/01/2003).
37. HAWKINS, J. E.; VOGH, J. W. The rate of thermal isomerization of α -pinene and β -pinene in the vapor phase. **Journal of the American Chemical Society.** V.57. p.902-905, 1935.
38. HALL N. **Neoquímica – A Química Moderna e suas Aplicações** Porto Alegre: Bookman, 2004.
39. HOLMAN, J. P. **Transferência de Calor.** São Paulo: McGraw Hill, 1983.
40. HUNT, H. G.; HAWKINS, J. E. . The rate of thermal isomerization of α -pinene and β -pinene in the liquid phase. **Journal of the American Chemical Society.** V.72. p.5618-5620, 1950.
41. IGARASHI, T. **Obtenção de Derivados de Óleos Essenciais.** 1º Simpósio de Óleos Essenciais. Campinas: Fundação Cargil, 1985.
42. IRANI. **Celulose IRANI S.A.** www.irani.com.br (Acessado em 10/08/2005).
43. KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. **Encyclopedia of Chemical Technology.** 3ª ed. Vol. 12, 16 e 22 New York: John Wiley and Sons, 1981.
44. LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas.** 3ª ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2000.
45. MATHUR, P.; KRISHNASAMY, V.; CHANDRASEKHARAN, K. Transformations of β -pinene over platinum-alumina catalyst. PartI: Influence of contact time, temperature and platinum concentration. **J. Indian Chem. Soc.** Vol LIX (august), 1982.

46. McGRATH, T.; SHARMA, R.; HAJALIGOL, M. An experimental investigation into the formation of polycyclic-aromatic hydrocarbons (PAH) from pyrolysis of biomass materials. **Fuel**. 80 p.1787-1797, 2001.
47. MERCK. **The Merck Index - Encyclopedia of Chemicals, Drugs and Biologicals**. 11th ed. Merck and CO: NJ, USA, 1989.
48. MILLENNIUM **Myrcene Supra – Product Data Sheet**. USA: Millennium Specialty Chemicals , 2003.
49. MILLENNIUM **Beta-Pinene – Product Data Sheet**. USA: Millennium Specialty Chemicals, 2002.
50. MINITAB **Minitab Release 14 – Statistical Software**. USA: Minitab Inc., 2003.
51. MISSEN et al. **Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics**. USA: John Wiley & Sons, 1999.
52. MIYAZAWA, M e MURATA, T. Biotransformation of b-myrcene by larvae of common cutworm (*Spodoptera litua*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. 48, p.123-125, 2000.
53. MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Química Orgânica**. 8^aed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1983.
54. MOURA, F. C. C. et al. Hidrogenação Seletiva do Mirceno catalisada por Complexos de Rutênio, Cromo, Irídio e Rodio. **12º Congresso Brasileiro de Catálise – Trabalhos Técnicos**. 2, p.799-802, 2003.
55. NAUMAN, E. B. **Chemical Reactor Desing** USA: Krieger, 1992.
56. NEVES, G. A. e RIBEIRO, P. C. Produção Nacional de Goma Resina de Pinus. **ARESB – Associação dos Resinadores do Brasil**. www.aresb.com.br (Acessado em 10/08/2005).
57. NIEHS. **National Toxicology Program** <http://ntp-server.niehs.nih.gov> (Acessado em 15/06/2004).
58. NIST. **National Institute of Standards and Technology – Database** www.nist.gov (Acessado em 20/08/2005).
59. NOTHEMBERG, M. **Industria pega o breu e anuncia investimentos**. *Quim. Derivados*. n. 248, p.12-18, 1987.
60. OPTUSHOME **Alpha-myrcene and Beta-myrcene** www.members.optushome.com.au (Acessado em 16/02/2005).
61. POLING, B. E; PRAUSNITZ, J. M. e O’CONNELL, J. D. **The Properties of Gases and Liquids**. 5^aed. New York: McGraw Hill, 2001.

62. REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases and Liquids**. 4^a ed. Singapore: Mc-Graw Hill, 1987.
63. RIBEIRO, J. A.; FERREIRA, E. I.; OLIVEIRA Jr., I. **Hidrodinâmica de uma coluna bifásica empregando a técnica de traçadores**. Anais do COBEQ XIV. COBEQ, 2002.
64. RUNCKEL, W. J.; GOLDBLATT, L. A. Inhibition of myrcene polymerization during storage. **Industrial and Engineering Chemistry**. V.38 n.7 p.749-751, 1946.
65. SAMPAIO, M. O. e NIETO de CASTRO, C. A. Heat Capacity of liquid terpenes. **Fluid Phase Equilibria** 150-151, p.789-796, 1998.
66. SCHEER, A. P., ALMEIDA, N. H.; WIEDMER, C. A.; KOLICHESKI, M. B. **Projeto de Forno de Pirólise do Beta-Pineno para obtenção de Mirceno**. Anais do COBEQ XIV. COBEQ, 2002.
67. SEMA -Secretaria de Estado do Meio Ambiente – Governo do Estado de São Paulo. **Pinus**. www.ambiente.sp.gov.br/destaque/pinus.htm(Acessado em 15/01/2005).
68. SHARMA, R. K.; HAJALIGOL, M. R. Effect of pyrolysis conditions on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from polyphenolic compounds. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**. 66 p.123-144, 2003.
69. SKOOG, D. A., WEST, D. M. e HOLLER, F. J. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 7^a ed. USA: Saunders, 1996.
70. SMITH, J. M. e VAN NESS, H. C. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 3^a ed. Guanabara Dois: Rio de Janeiro, 1980.
71. SISSOM, L. E.; PITTS, D. R. **Fenômenos de Transporte**. Rio de Janeiro: Guanabara, 1972.
72. SIMEPAR. **Temperatura média de Curitiba – 2004**. On-line: www.simepar.br (Acessado em 26/01/05).
73. SIMEPAR. **Pressão atmosférica de Curitiba – 2006**. On-line: www.simepar.br (Acessado em 15/05/06).
74. STEINBACH, L.; THEIMER, E. T.; MITZNER, B. M. **1(7),8-p-Menthadiene ex pyrolysis of β -pinene**. Canadian Journal of Chemistry. V.42 p.959-60, 1964.
75. STRUGO, M. C. A. **Estudo da Cinética da Reação de Isomerização Catalítica de β -Pineno em Fase Vapor**. Dissertação. Curitiba: UFPR, 2003.
76. UFBA. **Prevenção e controle de emissão de odor na indústria de celulose – O caso Bacell**. www.teclim.ufba.br/curso/monografias/caso_bacell/35.htm (Acessado em 04/02/2003).

77. VALENTINI, A.; FOLETTO, E. L.; PORTO, L. M.; PROBST, L. F. D. **Isomerização do beta-pineno catalisada por argila esmectita ativada.** www.sbq.org.br/ranteriores/23/resumos/1227-2 (Acessado em 10/03/2004).
78. VIG, O. P.; VIG, A. K.; KUMAR, S. D. New Synthesis of β -Myrcene and β -Farnesene. **Indian Journal of Chemistry** 13(dec) p. 1244-1246, 1977.
79. WEN, C. Y.; FAN, L. T. **Models for flow systems and chemical reactors.** New York: Marcel Dekker, 1975.
80. YIN, D.; YIN, D.; FU, Z.; LI, Q. The regioselectivity of Diels-Alder Reaction of Myrcene with Carbonyl-Containing Dienophiles Catalysed by Lewis Acids. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.** 148, p.87-95, 1999.
81. YODOERVAS. **Melissa.** www.yodoervas.com.br/opctec0202.htm (Acessado em 10/03/2004).
82. ZEHNER, R.C.; BAIN, J.P. Glidden aromatics. **Drugs and Cosm. Ind.** v.86 n.3 p332-333, 1960.

APÊNDICE 1 – ALGORITMO PARA DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE DE REAÇÃO PELO MÉTODO DE LEVENBERG-MARQUARDT

Dados:

Dimensões do reator: D_i, z

Condições de alimentação: T_o, v_o

Condições na saída: $F_A, F_M, F_L, F_P, F_V, F_S, F_B, T$

Adotar:

Critério de convergência: ε

Valor inicial do escalar: λ_n

Estimar:

Valor inicial para as constantes de velocidade para cada uma das i reações: k_i

1. Área: $\frac{\pi D_i^2}{4}$
2. Considerando $F_j = F_A, F_M, F_L, F_P, F_V, F_S, F_B$
3. Calcular: $\frac{\Delta F_j}{z}$ e $F_j = \frac{|F_j - F_{jo}|}{2}$
4. Para $n = 0, 1, \dots, 6$; faça:
5. Calcular $f_i(k^n)$:

$$f_1(k^n) = \frac{AT_o}{v_o} (k_1 + k_2 + k_3 + k_4) \frac{\overline{F_A}}{T} - \frac{\Delta F_A}{z}$$

$$f_2(k^n) = \frac{AT_o}{v_o} \left[k_1 \frac{\overline{F_A}}{T} (k_5 + k_6) \frac{\overline{F_M}}{T} \right] - \frac{\Delta F_A}{z}$$

$$f_3(k^n) = \frac{AT_o}{v_o} k_2 \frac{\overline{F_A}}{T} - \frac{\Delta F_L}{z}$$

$$f_4(k^n) = \frac{AT_o}{v_o} k_3 \frac{\overline{F_A}}{T} - \frac{\Delta F_P}{z}$$

$$f_5(k^n) = \frac{AT_o}{v_o} k_4 \frac{\overline{F_A}}{T} - \frac{\Delta F_V}{z}$$

$$f_6(k^n) = \frac{AT_o}{v_o} k_5 \frac{\overline{F_M}}{T} - \frac{\Delta F_S}{z}$$

6. Calcular $\mathbf{J} = \mathbf{J}(k^n)$:

$$\mathbf{J}(k^n) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial k_1} & \frac{\partial f_1}{\partial k_2} & \frac{\partial f_1}{\partial k_3} & \frac{\partial f_1}{\partial k_4} & \frac{\partial f_1}{\partial k_5} & \frac{\partial f_1}{\partial k_6} \\ \frac{\partial f_2}{\partial k_1} & \frac{\partial f_2}{\partial k_2} & \frac{\partial f_2}{\partial k_3} & \frac{\partial f_2}{\partial k_4} & \frac{\partial f_2}{\partial k_5} & \frac{\partial f_2}{\partial k_6} \\ \frac{\partial f_3}{\partial k_1} & \frac{\partial f_3}{\partial k_2} & \frac{\partial f_3}{\partial k_3} & \frac{\partial f_3}{\partial k_4} & \frac{\partial f_3}{\partial k_5} & \frac{\partial f_3}{\partial k_6} \\ \frac{\partial f_4}{\partial k_1} & \frac{\partial f_4}{\partial k_2} & \frac{\partial f_4}{\partial k_3} & \frac{\partial f_4}{\partial k_4} & \frac{\partial f_4}{\partial k_5} & \frac{\partial f_4}{\partial k_6} \\ \frac{\partial f_5}{\partial k_1} & \frac{\partial f_5}{\partial k_2} & \frac{\partial f_5}{\partial k_3} & \frac{\partial f_5}{\partial k_4} & \frac{\partial f_5}{\partial k_5} & \frac{\partial f_5}{\partial k_6} \\ \frac{\partial f_6}{\partial k_1} & \frac{\partial f_6}{\partial k_2} & \frac{\partial f_6}{\partial k_3} & \frac{\partial f_6}{\partial k_4} & \frac{\partial f_6}{\partial k_5} & \frac{\partial f_6}{\partial k_6} \end{bmatrix}$$

7. Calcular $\mathbf{J}^T \mathbf{J}$ e $\mathbf{J}^T \mathbf{f}$
8. Resolver o sistema: $(\mathbf{J}^T \mathbf{J} + \lambda \mathbf{I}) \mathbf{p} = -\mathbf{J}^T \mathbf{f}$
9. Calcular $k_i^{n+1} = k_i^n + \mathbf{p}$
10. $f_i^{n+1} < f_i^n$? Se verdadeiro ir para 11. Se falso ir para 12.
11. Calcular $\lambda^{n+1} = \frac{1}{4} \lambda^n$. Ir para 6
12. Calcular $\lambda^{n+1} = 2\lambda^n$. Ir para 8.
13. Calcular $\varepsilon = |f_i^{n+1} - f_i^n|$. Se verdadeiro ir para 14. Se falso ir para 4.

Saída com $k_i = k^{n+1}$

APÊNDICE 2 – ALGORITMO PARA SIMULAÇÃO DO REATOR PELO MÉTODO DE RUNGE-KUTTA DE QUARTA ORDEM

Dados:

Dimensões do reator: r_i, r_e, z

Condições de operação: T_o, v_o, P

Condições de alimentação: $y_{Ao}, y_{Mo}, y_{Lo}, y_{Po}, y_{Vo}, y_{So}, y_{Bo}$

Constantes cinéticas: $k_{o1}, k_{o2}, k_{o3}, k_{o4}, k_{o5}, k_{o6}, E_1, E_2, E_3, E_4, E_5, E_6$

Constante dos gases ideais em $\text{cm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{gmol}^{-1} / \text{K}^{-1}$: $R = 82,06$

Constante dos gases ideais em $\text{J} \cdot \text{gmol}^{-1} / \text{K}^{-1}$: $R' = 8,314$

Funções:

$$\frac{dF_A}{dz} = -\frac{AT_o}{v_o} (k_1 + k_2 + k_3 + k_4) \frac{F_A}{T}$$

$$\frac{dF_M}{dz} = \frac{AT_o}{v_o} \left[k_1 \frac{F_A}{T} - (k_5 + k_6) \frac{F_M}{T} \right]$$

$$\frac{dF_M}{dz} = \frac{AT_o}{v_o} \left[k_1 \frac{F_A}{T} - (k_5 + k_6) \frac{F_M}{T} \right]$$

$$\frac{dF_L}{dz} = k_2 \frac{AT_o}{v_o} \frac{F_A}{T}$$

$$\frac{dF_P}{dz} = k_3 \frac{AT_o}{v_o} \frac{F_A}{T}$$

$$\frac{dF_V}{dz} = k_4 \frac{AT_o}{v_o} \frac{F_A}{T}$$

$$\frac{dF_S}{dz} = k_5 \frac{AT_o}{v_o} \frac{F_M}{T}$$

$$\frac{dF_B}{dz} = k_6 \frac{T_o}{v_o} \frac{F_M}{T}$$

$$\frac{dT}{dz} = A \left[\frac{Ua(T_p - T) + \sum_{i=0}^q (-r_{i_j})(-\Delta H_{Ri})}{\sum_{j=1}^m F_j Cp_j} \right] = A \left[\frac{2U(T_p - T) + Q}{r_i E} \right]$$

Adotar:

Passo: h

1. Calcular: $A = \frac{\pi(2r_i)^2}{4}$

2. Calcular: $u = \frac{A}{v_o}$
 3. Considerando $F_k = F_A, F_M, F_L, F_P, F_V, F_S, F_B, T$
 4. Calcular: $F_{k_o} = y_{k_o} \frac{P}{RT_o} v_o$
 5. Para $i = 0, 1, \dots, i$: faça
 6. $T_{p_i} = (T_o + 66,74z_i - 2,70z_i^2 - 0,21z_i^3) + 273,15$
 7. $T_{f_i} = \frac{T_{p_i} + T_i}{2}$
 8. $k_{aço_i} = 16,47 - 3,67 \times 10^{-3} T + 1,2 \times 10^{-5} T_i^2$
 9. $\rho_i = \frac{136P}{RT_i}$
 10. $C_{p_i} = -133,78 + 1,4T_i - 1,31 \times 10^{-3} T_i^2 + 5,26 \times 10^{-7} T_i^3$
 11. $k_{g_i} = 1,081 \times 10^{-10} T_i^3 - 2,219 \times 10^{-7} T_i^2 + 2,697 \times 10^{-4} - 0,052$
 12. $\mu_i = 1,483 \times 10^{-8} T_i + 6,227 \times 10^{-6}$
 13. $\mu_{p_i} = 1,483 \times 10^{-8} T_{p_i} + 6,227 \times 10^{-6}$
 14. $h_i = \frac{k_{g_i}}{2r_i} 1,86 \left(\frac{\rho_i u 2r_i}{\mu_i} \frac{C_{p_i} \mu_i}{k_{g_i}} \frac{2r_i}{z_i} \right)^{1/3} \left(\frac{\mu_i}{\mu_{p_i}} \right)^{0,14}$
 15. $U_i = \frac{1}{\frac{1}{h_i} + \frac{A \ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right)}{2\pi k_{aço_i} z_i}}$
- Sendo $j = 1, 2, \dots, 6$
16. Calcular: $k_{j_i} = k_{o_j} \exp\left(\frac{-E_j}{RT_i}\right)$
 17. $m_o = hF_{k_i}$
 18. $m_1 = hF_{k_i} \left(z_i + \frac{h}{2}, F_{k_i} + \frac{m_o}{2} \right)$
 19. $m_2 = hF_{k_i} \left(z_i + \frac{h}{2}, F_{k_i} + \frac{m_1}{2} \right)$
 20. $m_3 = hF_{k_i} \left(z_{i+1}, F_{k_i} + m_2 \right)$

$$21. F_{k(i+1)} = F_{k_i} + \frac{1}{6}(m_o + 2m_1 + 2m_2 + m_3)$$

$$22. -r_{A_i} = (k_1 + k_2 + k_3 + k_4) \frac{F_A}{T} \frac{T_o}{v_o}$$

$$23. r_{M_i} = \frac{T_o}{v_o} \left[k_1 \frac{F_A}{T} - (k_5 + k_6) \frac{F_M}{T} \right]$$

$$24. r_{L_i} = k_2 \frac{T_o}{v_o} \frac{F_A}{T}$$

$$25. r_{P_i} = k_3 \frac{T_o}{v_o} \frac{F_A}{T}$$

$$26. r_{V_i} = k_4 \frac{T_o}{v_o} \frac{F_A}{T}$$

$$27. r_{S_i} = k_5 \frac{T_o}{v_o} \frac{F_M}{T}$$

$$28. r_{B_i} = k_6 \frac{T_o}{v_o} \frac{F_M}{T}$$

$$29. \Delta H_{R1_i} = 129.200 + \int_{298}^T (107,82 - 0,456T^2 - 6,46 \times 10^{-4} T^3) dT$$

$$30. \Delta H_{R2_i} = -31.200 + \int_{298}^T (77,27 - 0,4210T^2 - 7,47 \times 10^{-4} T^3) dT$$

$$31. \Delta H_{R3_i} = 35.620 + \int_{298}^T (81,37 - 0,4520T^2 - 7,66 \times 10^{-4} T^3) dT$$

$$32. \Delta H_{R4_i} = 57.780 + \int_{298}^T (7,78 - 0,05T^2 - 5,00 \times 10^{-5} T^3) dT$$

$$33. \Delta H_{R5_i} = -162.280 + \int_{298}^T (37,42 - 0,15T^2 + 3,11 \times 10^{-4} T^3) dT$$

$$34. \Delta H_{R6_i} = 91.890 + \int_{298}^T (-0,412 - 0,016T^2 - 2,42 \times 10^{-4} T^3) dT$$

$$35. Q_i = (-r_{A_1})(-\Delta H_{R_1}) + (-r_{A_2})(-\Delta H_{R_2}) + (-r_{A_3})(-\Delta H_{R_3}) + (-r_{A_4})(-\Delta H_{R_4}) + (-r_{M_5})(-\Delta H_{R_5}) + (-r_{M_6})(-\Delta H_{R_6})$$

$$36. Cp_{A_i} = -133,57 + 1,39T - 1,30 \times 10^{-3} T^3 + 5,15 \times 10^{-7} T^4$$

$$37. Cp_{M_i} = -25,75 + 9,34 \times 10^{-1} T - 6,54 \times 10^{-4} T^3 + 1,94 \times 10^{-7} T^4$$

$$38. Cp_{L_i} = -56,30 + 9,69 \times 10^{-1} T - 5,53 \times 10^{-4} T^3 + 1,14 \times 10^{-7} T^4$$

$$39. Cp_{P_i} = -52,20 + 9,38 \times 10^{-1} T - 5,34 \times 10^{-4} T^3 + 1,08 \times 10^{-7} T^4$$

$$40. E_i = F_{ji} Cp_{ji}$$

$$41. t_o = hT_{k_i}$$

$$42. t_1 = hT_{k_i} \left(z_i + \frac{h}{2}, T_{k_i} + \frac{t_o}{2} \right)$$

$$43. t_2 = hT_{k_i} \left(z_i + \frac{h}{2}, T_{k_i} + \frac{t_1}{2} \right)$$

$$44. t_3 = hT_{k_i} (z_{i+1}, T_{k_i} + T_2)$$

$$45. T_{k(i+1)} = T_{k_i} + \frac{1}{6}(t_o + 2t_1 + 2t_2 + t_3)$$

$$46. y_{ji} = \frac{F_{ji} R T_i}{v_o P}$$

$$47. z_{i+1} = z_i + h$$

48. $z_{i+1} = 12$. Se verdadeiro ir para 49. Se falso ir para 5.

49. Saída com $y_{ji} = y_{ij}^{n+1}$

APÊNDICE 3 – MEMORIAL DE CÁLCULO DO DIMENSIONAMENTO DO REATOR EXPERIMENTAL

I - Aquecimento do β -pineno

$$m = 5 \text{ g/min} \quad (\text{suposição})$$

$$T = 17,77 \text{ }^\circ\text{C} = 290,92 \text{ K}$$

$$T_{\text{eb}} = 165 \text{ }^\circ\text{C} = 438,15 \text{ K}$$

$$T_{\text{parede}} = 645 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$C_{p\beta\text{-pineno}} = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (\text{J/gK}) \quad (\text{SAMPAIO e CASTRO, 1998})$$

$$a = 4,244$$

$$b = -1,62\text{E-}02$$

$$c = 2,79\text{E-}05$$

$$Q = m \int C_p dT$$

$$Q = 1552,048 \text{ J/min} = 25,87 \text{ J/s}$$

$$\Delta T_1 = 627,23 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_2 = 480,00 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_m = 550,34 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$A = 1,21\text{E-}04 \text{ m}^2$$

$$A = \pi D_i L$$

$$L = 0,0069 \text{ m}$$

II - Vaporização do β -pineno

$$\Delta H_v = 46.610 \text{ J/mol} \quad (\text{NIST, 2005})$$

$$PM = 136,234 \text{ g/gmol}$$

$$Q = m \Delta H_v$$

$$Q = 1710,660 \text{ J/min} = 28,51 \text{ J/s}$$

$$\Delta T_m = 480,00 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$A = 1,52\text{E-}04 \text{ m}^2$$

$$L = 0,0066 \text{ m}$$

III - Superaquecimento do β -pineno

$$T = 500 \text{ }^\circ\text{C} = 773,15 \text{ K}$$

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (\text{J/gmol.K}) \quad (\text{estimado})$$

$$a = -133,57$$

$$b = 1,39\text{E+}00$$

$$c = -1,30\text{E-}03$$

$$d = 5,15\text{E-}07$$

$$Q = 573576,2 \text{ J/min} = 70,17 \text{ J/s}$$

$$\Delta T_1 = 480 \text{ }^\circ\text{C}$$

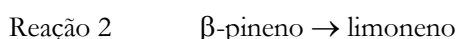
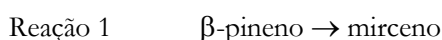
$$\begin{aligned}\Delta T_2 &= 145,00 \text{ }^\circ\text{C} \\ \Delta T_m &= 279,85 \text{ }^\circ\text{C} \\ A &= 6,43\text{E-}04 \text{ m}^2\end{aligned}$$

$$L = 0,0280 \text{ m}$$

IV - Pirólise

$$T_{\text{isotermico}} = 500 \text{ }^\circ\text{C} = 773,15 \text{ K} \quad P = 1 \text{ atm}$$

$$R = 0,08206 \text{ L.atm/gmol.K} = 1,987 \text{ cal/gmol.K}$$



$$-r_A = (k_1+k_2)C_A \quad k = k_0 \exp(-E_{ATV}/RT)$$

$$C_{A_0} = 0,015762 \text{ gmol/L}$$

$$d_{\text{vapor}} = 4,7 \text{ (} d_{Ar}=1 \text{) (MILLENNIUM)}$$

$$d = \frac{\rho}{\rho_{AR}}$$

$$\rho_{AR} = \alpha T^3 + \beta T^2 + \chi T + \delta \quad (\text{SISSOM e PITTS, 1972})$$

T em Celsius

(válida para a faixa de 150 a 800°C)

$$\alpha = -1,36\text{E-}09$$

$$\beta = 2,80\text{E-}06$$

$$\chi = -2,22\text{E-}03$$

$$\delta = 9,57\text{E-}01$$

$$\rho_{AR} = 0,37480 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_{b\text{-Pineno}} = 1,76156 \text{ kg/m}^3$$

$$\tau = 0,1 \text{ s} \quad (\text{GOLDBLATT e SAVICH, 1950})$$

$$\tau = \frac{V}{v_o} = \int \frac{dX_i}{(-r_i)}$$

$$v_o = 2,838393 \text{ L/min}$$

$$V = 0,0047 \text{ L} = 4,73\text{E-}06 \text{ m}^3$$

$$Q = 146,59 \text{ J/s} \text{ Necessário para a troca térmica}$$

$$A = 2,46\text{E-}05 \text{ cm}^2$$

$$L = 0,1130 \text{ m}$$

	ΔC_p (J/mol.K)			ΔH (J/mol)	ΔH (J/mol)
	Δa	Δb	Δc	298K	773,16K
reação 1	107,82	-0,46	6,46E-04	129920	158929,16
reação 2	77,27	-0,42	7,47E-04	-31200	6867,53
reação 3	81,37	-0,45	7,66E-04	35620	70506,22

$$Q = 144,79 \text{ J/s} \quad \text{Gerado na Reação}$$

$Q = 1,79 \text{ J/s}$ Diferença entre reação e troca térmica
V - Resfriamento do mirceno

$$T = 500 \text{ }^\circ\text{C} = 773,15 \text{ K}$$

$$T_{\text{cond}} = 167 \text{ }^\circ\text{C} = 440,15 \text{ K}$$

$$C_{p_{\text{mirceno}}} = a+bT+cT^2+dT^3 \text{ (J/gmol.K)} \quad (\text{estimado})$$

$$a = -25,75$$

$$b = 9,34\text{E-}01$$

$$c = -6,54\text{E-}04$$

$$d = 1,94\text{E-}07$$

$$Q = -567274 \text{ J/min} = -69,40 \text{ J/s}$$

$$\Delta T_1 = 145 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_2 = 478,00 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_m = 279,16 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$A = 6,37\text{E-}04 \text{ m}^2$$

$$L = 0,0362 \text{ m}$$

VI - Condensação do mirceno

$$\Delta H_v = 14500 \text{ J/mol} \quad (\text{NIST, 2005})$$

$$PM = 136,234 \text{ g/gmol}$$

$$Q = -532,170 \text{ J/min} = -8,87 \text{ J/s}$$

$$\Delta T_m = -812,00 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$A = 8,15\text{E-}05 \text{ m}^2$$

$$L = 0,0036 \text{ m}$$

VI - Subresfriamento do Mirceno

$$T = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298,16 \text{ K}$$

$$C_{p_{\text{Limoneno}}} = a+bT+cT^2+dT^3 \text{ (J/gK)} \quad (\text{SAMPAIO e CASTRO, 1998})$$

$$a = 1,583$$

$$b = -1,27\text{E-}03$$

$$c = 7,43\text{E-}06$$

$$Q = -1584,89 \text{ J/min} = -26,41 \text{ J/s}$$

$$\Delta T_1 = 478 \text{ }^\circ\text{C}$$

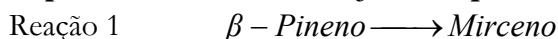
$$\Delta T_2 = 627,23 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_m = 549,24 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$A = 1,19\text{E-}04 \text{ m}^2$$

$$L = 0,0052 \text{ m}$$

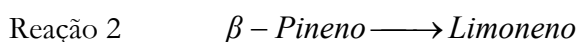
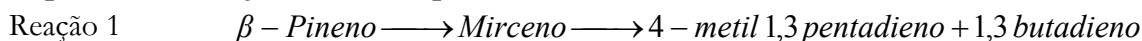
APÊNDICE 4 – DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE EQUILÍBRIO DO SISTEMA REACIONAL

Hipótese 1 – Somente reações em paralelo**Propriedades termodinâmicas dos compostos**

	ΔG (J/mol)	ΔH (J/mol)	ΔS (J/mol)	C_p (J/mol.K)		
				a	b	c
β -Pineno	182600	-31150	-717	-133,57	1,3900	-1,30E-03
Mirceno	272120	98770	-582	-25,75	0,9340	-6,54E-04
Limoneno	142410	-62350	-687	-56,30	0,9690	-5,53E-04
p-Mentadieno	190140	4470	-623	-52,20	0,9380	-5,34E-04

Propriedades termodinâmicas das reações

	ΔG (J/mol)	ΔH (J/mol)	ΔS (J/mol)	ΔC_p (J/mol.K)		
				Δa	Δb	Δc
Reação 1	89520	129920	136	107,82	-0,4560	6,46E-04
Reação 2	-40190	-31200	30	77,27	-0,4210	7,47E-04
Reação 3	7540	35620	94	81,37	-0,4520	7,66E-04

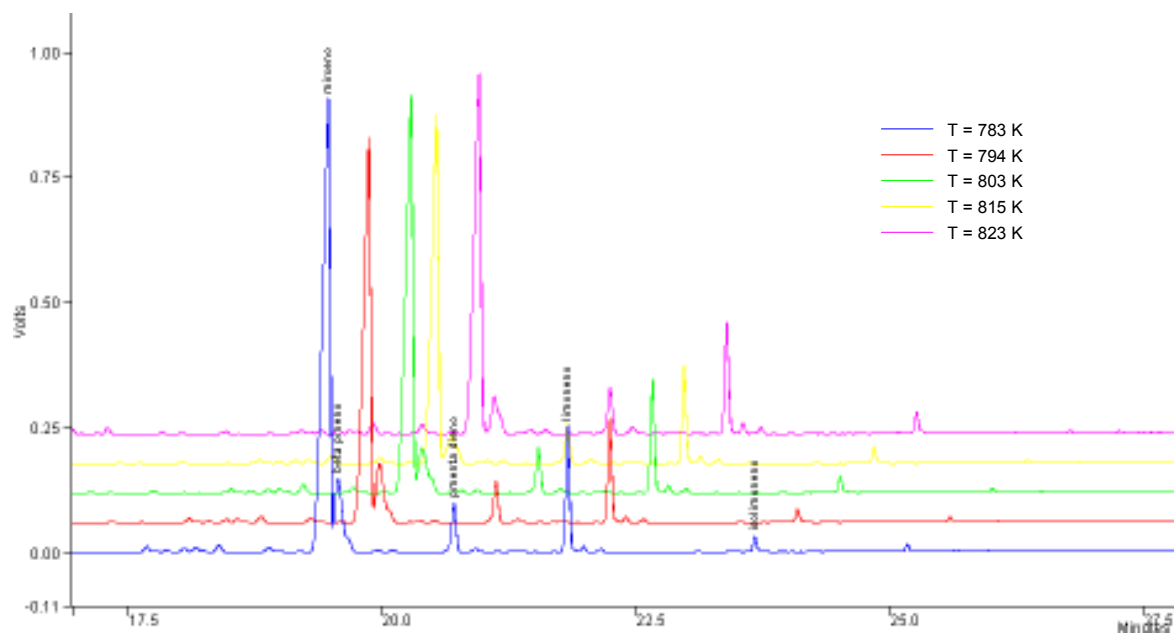
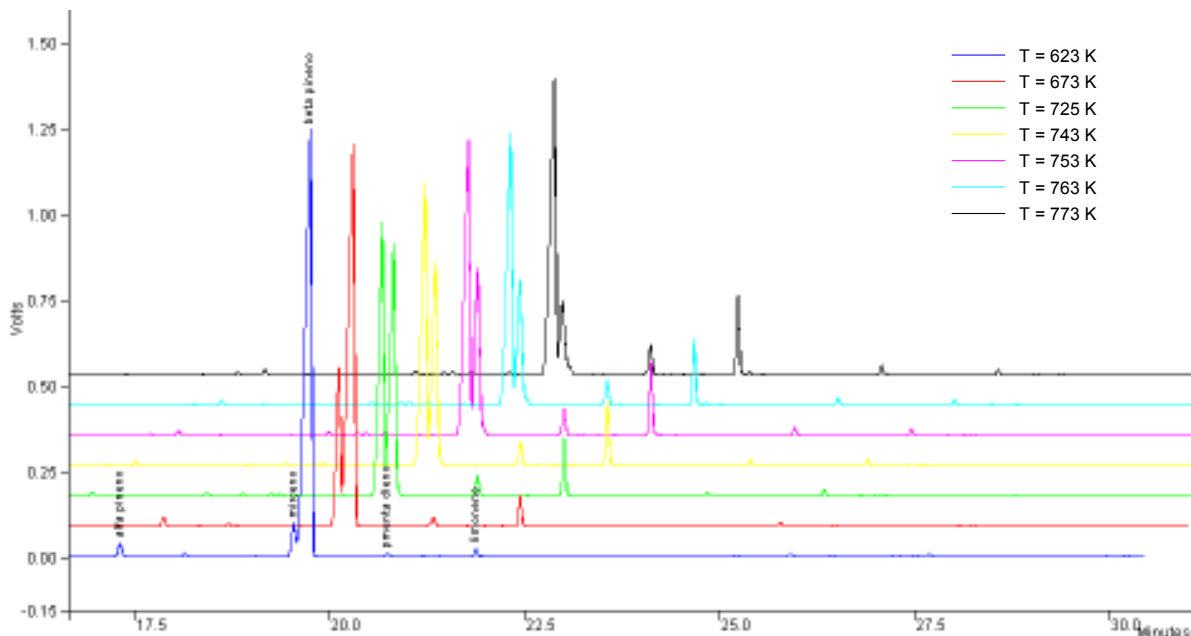
Hipótese 2 – Reações em série-paralelo**Propriedades termodinâmicas dos compostos**

	ΔG (J/mol)	ΔH (J/mol)	ΔS (J/mol)	C_p (J/mol.K)		
				a	b	c
β -Pineno	182600	-31150	-717	-133,57	1,3900	-1,30E-03
Mirceno	272120	98770	-582	-25,75	0,9340	-6,54E-04
Limoneno	142410	-62350	-687	-56,30	0,9690	-5,53E-04
p-Mentadieno	190140	4470	-623	-52,20	0,9380	-5,34E-04
Metilpentadieno	159150	65690	-314	-19,43	5,74E-01	-4,12E-04
Butadieno	158350	124970	-112	-6,73	3,44E-01	-1,03E-04

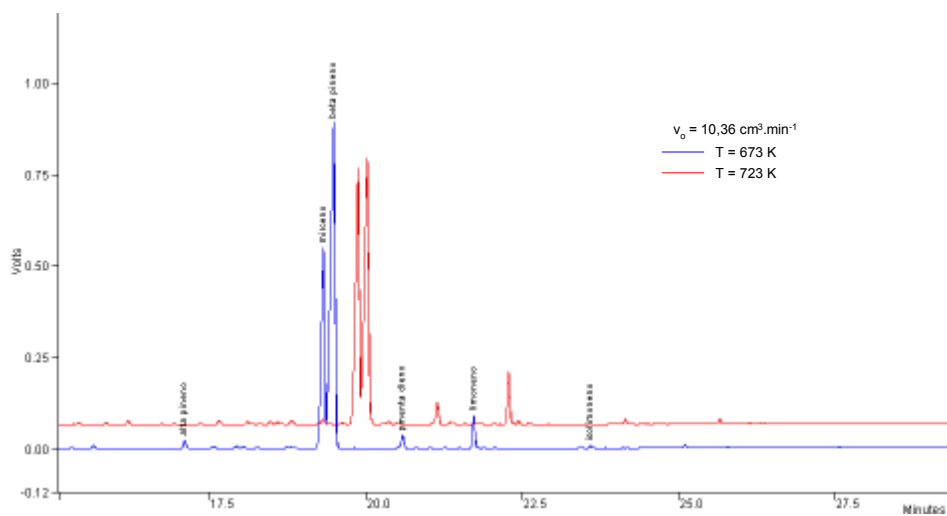
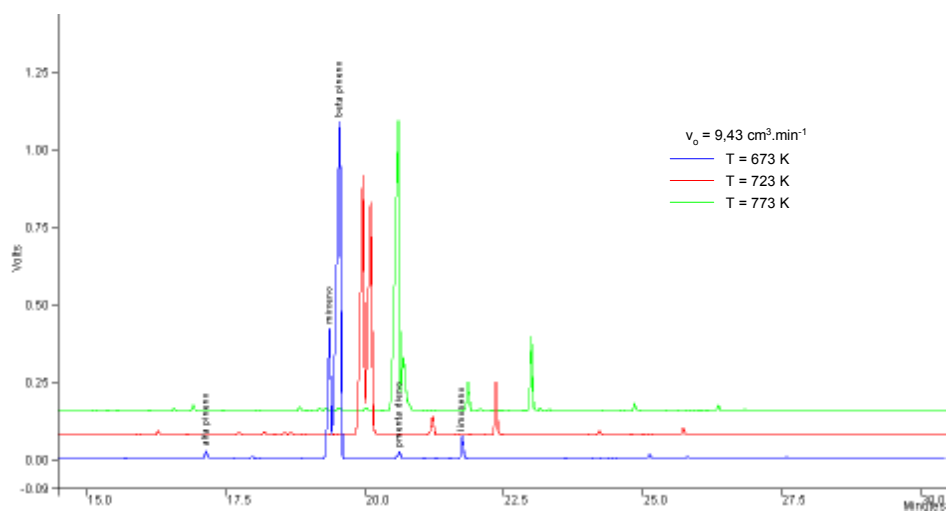
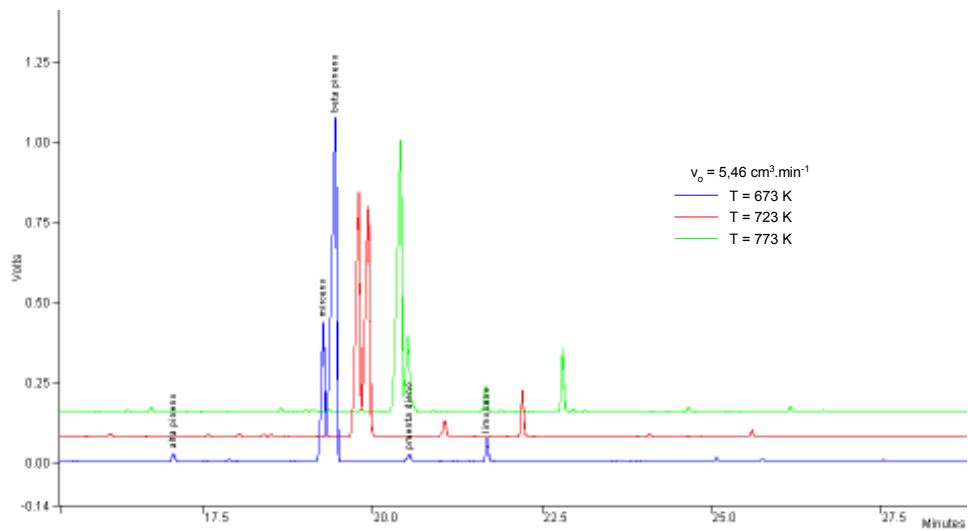
Propriedades termodinâmicas das reações

	ΔG (J/mol)	ΔH (J/mol)	ΔS (J/mol)	ΔC_p (J/mol.K)		
				Δa	Δb	Δc
Reação 1	89520	129920	136	107,82	-0,4560	6,46E-04
Reação 2	-40190	-31200	30	77,27	-0,4210	7,47E-04
Reação 3	7540	35620	94	81,37	-0,4520	7,66E-04
Reação 4	45380	91890	156	-0,412	-0,016	2,42E-04

ANEXO I – CROMATOGRAMAS OBTIDOS NA SÍNTESE E DECOMPOSIÇÃO DO MIRCENO – EQUILÍBRIO QUÍMICO



ANEXO II – CROMATOGRAMAS OBTIDOS NO ESTUDO CINÉTICO DA SÍNTESE E DECOMPOSIÇÃO DO MIRCENO



ANEXO III – FICHAS DE DADOS DE SEGURANÇA DO MIRCENO

- Millenium Specialty Chemicals
- Chemical Land21.com
- The Good Scents Company
- Niehs - The National Institute of Environmental Health Sciences