

MARIA CRISTINA ANDRADE STRUGO



ESTUDO DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE ISOMERIZAÇÃO CATALÍTICA DO β -PINENO EM FASE VAPOR

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia, Área de concentração: Engenharia de Processos Térmicos e Químicos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Regina Weinschutz

CURITIBA

2003

MARIA CRISTINA ANDRADE STRUGO

**ESTUDO DA CINÉTICA DA REAÇÃO DE ISOMERIZAÇÃO CATALÍTICA DO
β-PINENO EM FASE VAPOR**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia, Área de concentração: Engenharia de Processos Térmicos e Químicos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Regina Weinschutz

CURITIBA

2003



RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos trinta dias do mês de junho de 2003, no Auditório do Cesec no Centro Politécnico, foi instalada pelo Prof. Oscar Felipe von Meien, coordenador do PIPE – Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, a Banca Examinadora para a quadragésima sexta defesa de mestrado área de concentração: Processos Químicos. Estiveram presentes no Ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo determinação do Colegiado do Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, ficou constituída pelos professores doutores Emerson Martim (PUC-PR), Agnes de Paula Scheer (UFPR), Regina Weinschutz (UFPR). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a(a) candidata(a) **Maria Cristina Andrade Strugo** fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**Estudo da Cinética da Reação de Isomerização Catalítica do β -Pineno em fase Vapor**”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes.

Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca atribuiu as seguintes notas: Prof. Dr. Emerson Martim Nota: 85, Profa. Dra. Agnes de Paula Scheer, Nota: 85.

A média obtida: 85, resulta na APROVAÇÃO da candidata, (de acordo com a determinação dos Artigos 61,62,63,64 da Resolução 38/96 de 14.06.96), e corresponde ao conceito A/B/C/D.

Curitiba, 30 de junho de 2003.

Prof. Dr. Emerson Martim

Profa. Dra. Regina Weinschutz

Profa. Dra. Agnes de Paula Scheer

AGRADECIMENTOS

Considero esta seção uma complementação da capa, pois relaciona os co-autores deste trabalho; aqueles que, mesmo sem saber, ajudaram a compor cada linha desta dissertação. Expresso aqui os meus mais sinceros agradecimentos:

- Primeiramente a Deus.
- À minha orientadora, Prof^a. Dra. Regina Weinschutz, com muita admiração e respeito pelo senso prático e objetivo com que orientou este trabalho, pelo crescimento pessoal e intelectual que me proporcionou; por sua compreensão e amizade.
- À minha família pelo incondicional apoio.
- Ao Eng^o Eduardo Planellis e ao Eng^o Jurandir, da Empresa Geroma do Brasil, pela gentileza em ceder a matéria-prima e em realizar todas as análises no laboratório da empresa.
- Ao Prof. Dr. Oscar F.V.Méier pelo incentivo ao meu ingresso na atividade científica e encorajamento nos momentos de dúvida .
- Ao Prof. Dr. Emerson Martim pelas enriquecedoras observações e a Prof^a Dr^a Agnes de Paula Scheer pelas enriquecedoras observações e discussões, sobretudo no que diz respeito à análise dos resultados desta pesquisa.
- Ao programa Interdisciplinar de Pós-Graduação (PIPE) incluindo secretárias, professores e alunos com os quais tive a oportunidade de conviver em especial a amiga Mônica e colegas Washington e Thiago pelo apoio e amizade.
- Ao Engenheiro Adolfo e ao amigo Arley pelo auxílio e dicas durante a montagem e operação da unidade experimental.
- À Universidade Federal do Paraná e ao Departamento de Tecnologia Química pela infra-estrutura concedida para a realização da pesquisa.
- À CAPES pela concessão de bolsa de mestrado.

Todas as coisas contribuem
para o bem daqueles que amam a Deus

Romanos 8.28

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE GRÁFICOS	viii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE NOMENCLATURA	xi
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
<u>1 INTRODUÇÃO</u>	<u>1</u>
<u>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>	<u>4</u>
2.1 GOMA-RESINA	4
2.2 TEREBINTINA	6
2.2.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA TEREBINTINA	8
2.2.2 PROCESSAMENTO DA TEREBINTINA EM ESCALA INDUSTRIAL	10
2.3 α-PINENO	10
2.3.1 ISOMERIZAÇÃO NÃO CATALÍTICA	12
2.3.2 ISOMERIZAÇÃO CATALÍTICA	13
2.4 β-PINENO	16
2.4.1 ISOMERIZAÇÃO DO β -PINENO	18
2.5 MIRCENO	20
2.6 LIMONENO	23
2.7 CATALISADOR	24
2.8 ANÁLISE DOS TERPENOS	24
2.8.1 CROMATOGRAFIA	25
2.9 REAÇÕES CATALÍTICAS HETEROGÊNEAS	27
2.10 ANÁLISE MATEMÁTICA DE REAÇÕES QUÍMICAS	28
2.10.1 MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA A DETERMINAÇÃO DE TAXAS DE REAÇÕES QUÍMICAS	28

2.10.2 SISTEMAS CONTÍNUOS EM ESTADO ESTACIONÁRIO	29
2.10.3 MÉTODOS DE ANÁLISE	30
2.10.4 EQUAÇÕES PARA A TAXA DE UMA REAÇÃO QUÍMICA	32
2.10.5 MÉTODOS DE AJUSTE DE CURVAS	37
2.11 COLETA DOS DADOS CINÉTICOS	38
3 MATERIAIS E MÉTODOS	42
<hr/>	
3.2 MÉTODOS	42
3.2.1 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DO REAGENTE	43
3.2.2 SISTEMA DE REAÇÃO	45
3.2.3 SISTEMA DE ANÁLISE	46
3.3 OBTENÇÃO DOS DADOS CINÉTICOS	49
3.3.1 CONDIÇÕES OPERACIONAIS	49
3.3.2 MONTAGEM DO LEITO CATALÍTICO	49
3.3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	50
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
<hr/>	
4.1 TESTES PRELIMINARES	52
4.1.1 TESTES SEM CATALISADOR	52
4.1.2 DEFINIÇÃO DAS FAIXAS DE OPERAÇÃO DAS VARIÁVEIS NA UNIDADE DE TESTE CATALÍTICO	53
4.1.2.1 Temperatura	53
4.1.2.2 Tempo espacial modificado (W/F)	54
4.2 CONDIÇÕES OPERACIONAIS	54
4.3 ATIVIDADE DO CATALISADOR	55
4.4 EFEITO DA TEMPERATURA E DO TEMPO ESPACIAL MODIFICADO	56
4.5 SELETIVIDADE	61
4.6 MODELO DA TAXA DA REAÇÃO	63
4.6.1 MODELO EMPÍRICO – LEI DAS POTÊNCIAS	63
4.4.2 MODELO CINÉTICO HOUGEN-WATSON	67
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	70
<hr/>	
5.1 CONCLUSÕES	70
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES	72

6 REFERÊNCIAS	73
APÊNDICE A	77
A.1 CONVERSÕES MOLARES E SELETIVIDADE	78
A.2 RESULTADOS DOS TESTES CATALÍTICOS	79
APÊNDICE B	87
B.1 OBTENÇÃO DAS CURVAS CINÉTICAS	88
B.2 CÁLCULO DA TAXA DE CONSUMO DE β-PINENO	95
B.3 CÁLCULO DAS PRESSÕES PARCIAIS	95
B.4 COMPOSIÇÃO MOLAR DA REAÇÃO DE ISOMERIZAÇÃO CATALISADA DO β-PINENO SOBRE ÓXIDO CÚPRICO	97
APÊNDICE C	99
C.1 DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS	100

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Diagrama de blocos do processo de separação do breu e da terebintina	5
Figura 2.2	Terpenos acíclicos que obedecem a regra do isopreno	7
Figura 2.3	Comparativo entre estruturas de compostos monoterpenos	8
Figura 2.4	Diagrama de blocos do processo de separação do α e β -pineno.....	10
Figura 2.5	Reações do α -pineno	11
Figura 2.6	Isomerização não catalítica do α -pineno em fase líquida ou vapor	13
Figura 2.7	Isomerização do α -pineno com catalisador ácido	14
Figura 2.8	Isomerização com catalisador ácido para o α e β -pineno	15
Figura 2.9	Reações de desidrogenação do α -pineno	17
Figura 2.10	Reação de isomerização do β -pineno.....	19
Figura 2.11	Mecanismo da reação de pirólise do β -pineno.....	19
Figura 2.12	Reações do mirceno.....	22
Figura 2.13	Seqüência dos eventos no processo cromatográfico	25
Figura 2.14	Diagrama de blocos de um cromatógrafo genérico.....	26
Figura 2.15	Balanco material para o reator tubular	29
Figura 3.1	Fluxograma da unidade de teste catalítico	43
Figura 3.2	Vaporizador	44
Figura 3.3	Reator tubular de leito fixo.....	46
Figura 3.4	Cromatograma da reação de isomerização catalítica do β -pineno.....	48

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 4.1 Conversão do β -pineno em função do tempo espacial modificado e temperatura	56
Gráfico 4.2 Conversão do β -pineno em função da temperatura e tempo espacial modificado	57
Gráfico 4.3 Influência da temperatura e tempo espacial modificado na formação de mirceno em %	58
Gráfico 4.4 Influência dos parâmetros temperatura e tempo espacial modificado separadamente na conversão do β -pineno para mirceno	59
Gráfico 4.5 Fração molar dos compostos da reação de pirólise catalisada do β -pineno para $W/F= 1,22 \text{ gcat min (NI)}^{-1}$	60
Gráfico 4.6 Seletividade para mirceno.....	61
Gráfico 4.7 Influência da temperatura sobre o parâmetro k	65
Gráfico 4.8 Ordem da reação em função da temperatura	66
Gráfico 4.9 Influência da temperatura sobre o parâmetro k	68
Gráfico A.1 Resíduos vs. conversão total de β -pineno (%).....	84
Gráfico A.2 Resíduos vs. conversão em mirceno (%)	84
Gráfico A.3 Resíduos vs. n° do ensaio em função da conversão em mirceno(%).....	85
Gráfico A.4 Distribuição dos resíduos	86
Gráfico B.1 Conversão total de β -pineno em % para temperatura de 573 K	90
Gráfico B.2 Conversão total de β -pineno em % para temperatura de 623 K	91
Gráfico B.3 Conversão total de β -pineno em % para temperatura de 673 K	92
Gráfico B.4 Conversão total de β -pineno em % para temperatura de 723 K	93
Gráfico B.5 Conversão total de β -pineno em % para temperatura de 773 K	94
Gráfico B.6 Composição molar da reação de isomerização catalisada de β -pineno para $W/F=3,04 \text{ gcat min (NI)}^{-1}$	97
Gráfico B.7 Composição molar da reação de isomerização catalisada de β -pineno para $W/F=2,03 \text{ gcat.min (NI)}^{-1}$	97

Gráfico B.8 Composição molar da reação de isomerização catalisada de β -pineno para $W/F=1,22 \text{ gcat min (NI)}^{-1}$	98
Gráfico B.9 Composição molar da reação de isomerização catalisada de β -pineno para $W/F=0,87 \text{ gcat min (NI)}^{-1}$	98
Gráfico C.1 Resíduos entre valores experimentais e preditos pelo modelo para temperatura de 573 K	100
Gráfico C.2 Resíduos entre valores experimentais e preditos pelo modelo para temperatura de 623 K	101
Gráfico C.3 Resíduos entre valores experimentais e preditos pelo modelo para temperatura de 673 K	102
Gráfico C.4 Resíduos entre valores experimentais e preditos pelo modelo para temperatura de 723 K	103
Gráfico C.5 Resíduos entre valores experimentais e preditos pelo modelo para temperatura de 773 K	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Temperatura Normal de Ebulição dos Principais Componentes da Terebintina.....	9
Tabela 2.2 Propriedades Físicas do β -Pinoeno	16
Tabela 2.3 Propriedades Físicas do Mirceno	21
Tabela 2.4 Propriedades Físicas do Limoneno	23
Tabela 2.5 Características dos Fenômenos de Adsorção	28
Tabela 3.1 Dados do Cromatógrafo Usado nas Análises.....	47
Tabela 3.2 Condições de Operação da Unidade de Teste Catalítico	49
Tabela 3.3 Resultados sem Catalisador para a Reação de Isomerização do β -Pinoeno para Tempo Espacial igual a 1,63 minutos.....	53
Tabela 3.4 Temperatura Média no Leito Catalítico	54
Tabela 3.5 Valores de Conversões (X), nas condições de $T=773\text{ K}$ e $W/F=2,03\text{ gcat min (NI)}^{-1}$	55
Tabela 4.1 Isomerização do β -pinoeno em Fase Vapor com e sem Catalisador	62
Tabela 4.2 Isomerização do β -Pinoeno em Fase Gás sobre Polímeros Fosfatados.....	63
Tabela 4.3 Resultados dos Testes Catalíticos	64
Tabela 4.4 Parâmetros Cinéticos k e n obtidos para a Lei de Potências.....	65
Tabela 4.5 Parâmetros Cinéticos k' , K , KB e KM obtidos para a Teoria de Hougen-Watson	68
Tabela A.1 Resultados do Teste Catalítico	79
Tabela B.1 Resultados dos Testes Catalíticos.....	88
Tabela B.2 Conversão Total de β -Pinoeno	89
Tabela B.3 Coeficientes dos Polinômios de 2º Grau para $X=f(W/F)$	89
Tabela B.4 Valores das Derivadas da Função para Condições Experimentais Estudadas	95
Tabela B.5 Dados de Pressão Parcial do β -Pinoeno e Mirceno nas Condições Experimentais	96

NOMENCLATURA

a	ordem cinética em relação ao componente A
b	ordem cinética em relação ao componente B
C_{Af}	concentração do reagente limite na saída
C_{Ao}	concentração do reagente limite na entrada referido a conversão zero
cat	catalisador
C_B	concentração do β -pineno
d	dextrógero
d^{20}_{20}	densidade
dF_A	variação diferencial do fluxo molar do reagente limite
dl	racêmico
dW	elemento diferencial de massa de catalisador
dX_A	variação diferencial da conversão do reagente limite
E	energia de ativação na equação de Arrhenius
f	função
F	vazão volumétrica do reagente limite
F_A	fluxo molar do reagente limite na saída
F_{Ao}	fluxo molar do reagente limite na entrada referido a conversão zero
F_{Bo}	vazão volumétrica do β -pineno na alimentação a conversão zero
k	constante cinética na equação de Arrhenius
K	constante de equilíbrio da reação global
k'	constante cinética
K_B	constante de equilíbrio de adsorção de β -pineno
K_i	constante de equilíbrio de adsorção do componente i
K_M	constante de dessorção de mirceno

k_0	fator de frequência na equação de Arrhenius
L	litro
l	levógero
m	expoente para designação do tipo de adsorção na equação da taxa do tipo Hougen-Watson
n	número de sítios ativos envolvidos na equação da taxa do tipo Hougen-Watson
$n_{\beta\text{-pineno}}$	número de mol de β -pineno
n_{20}^D	índice de rotação
NI	normal litro
n_m	número de moles de mirceno
$n_{\beta\text{-pineno}}^0$	número de moles inicial de β -pineno
P	pressão do sistema
P_B	pressão parcial do β -pineno
P_i	pressão parcial do componente i
P_M	pressão parcial do mirceno
R	constante do gás ideal
r^2	fator de correlação
r_A	taxa de consumo do reagente limite A
r_B	taxa de consumo do β -pineno
r_i	taxa de reação do reagente i
S	seletividade
S_{mirceno}	seletividade para mirceno
T	temperatura
V	volume
V_0	vazão de alimentação
V_f	vazão volumétrica do reagente limite na saída
V_o	vazão volumétrica do reagente limite na entrada

W	massa de catalisador
W/F	tempo espacial modificado
$X_{\beta\text{-pineno}}$	conversão molar de β -pineno
X_A	conversão do reagente limite
X_m	conversão de β -pineno em mirceno
X_o	conversão de β -pineno em outros compostos
X_t	conversão global do β -pineno

Letra Grega

δ_i	ordem de reação com relação ao componente i
$[\alpha]_D^{20}$	rotação ótica
θ	fração

RESUMO

A reação de isomerização do β -pineno em fase vapor sobre o catalisador de cobre (óxido cúprico) foi estudada em um microrreator tubular de leito fixo. O objetivo principal foi verificar principalmente a formação de mirceno nas condições operacionais estudadas e avaliar como os parâmetros temperatura e tempo espacial modificados influenciam na taxa da reação, determinando um modelo cinético que represente com precisão os dados experimentais obtidos. As condições estudadas foram temperatura de 573 a 773 K e tempo espacial modificado de 0,87 a 3,04 gcat min (NI)⁻¹. A conversão do β -pineno cresce com o aumento da temperatura atingindo uma conversão de β -pineno de 97% a 773 K com uma seletividade de 74% em mirceno. A máxima seletividade para mirceno atingida foi de 85% na temperatura de 723 K com uma conversão de β -pineno de 44%. Dois modelos foram estudados o da lei de potências e o da teoria de Hougen-Watson, sendo este último considerado o mais provável. Os parâmetros da expressão foram ajustados aos dados experimentais com precisão, sendo $K_0=0,57 \times 10^7 \text{ gmol (gcat min atm)}^{-1}$ e $E_A=73.500 \text{ J gmol}^{-1}$.

Palavras chaves: β -pineno, mirceno, isomerização catalítica, pirólise, cinética, óxido cúprico.

ABSTRACT

The reaction of the isomerization of the β -pinene in phase vapor on the copper catalyser (cupric oxide) has been studied in a microreactor of fixed stream bed, with the objective to mainly verify the formation of myrcene in the studied conditions, to how evaluate as the parameters temperature and modified space time influence the rate of the reaction and to determine a kinetic model represents the with gotten experimental data. The studied conditions are temperature in the range of 573 - 773 K and better the space time modified from 0,87-3,04 gcat min (NI)⁻¹. The conversion of the β -pinene grow with the increase of the temperature reaching a conversion the 773 K β -pinene 97% with a selectivity 74% in myrcene. The maximum myrcene selectivity was 85% in the temperature of 723 K with a β -pineno conversion of 44%. Two models are studied of the law of powers and of the theory of Hougen -Watson, having been the this last one considered. Parameters of the expression are adjusted to the experimental data with precision, being $K_0 = 0,57 \times 10^7 \text{ gmol (gcat min atm)}^{-1}$ and $E_A = 73.500 \text{ J gmol}^{-1}$.

Words keys: β -pinene, myrcene, catalytic isomerization, pyrolysis, kinetic, cupric oxide.

1 INTRODUÇÃO

O setor brasileiro de produção de goma-resina de *Pinus elliottii* ocupa uma posição de destaque no mercado mundial. A resinagem no Brasil teve início na década de 70, evoluindo de tal forma que em 1989, o país passou da condição de importador para a de exportador deste produto e de seus derivados. Atualmente o Brasil é o segundo maior produtor da matéria-prima no mundo, com a extração de 80 mil ton ano⁻¹, tendo à frente apenas a China com a extração de 400 mil ton ano⁻¹ (BRITO, 2002).

No Brasil, a exploração de mais de 45 milhões de árvores implica no emprego direto de 12 a 15 mil pessoas, além de outros indiretos, lotados nas indústrias de transformação da goma-resina. Atualmente, das 80 mil ton ano⁻¹ de goma-resina produzida, 55 mil são destinadas a exportação, representando a movimentação financeira de cerca de 25 milhões de dólares (CARNEIRO, 2003).

Essa resina é composta basicamente por duas frações: uma volátil a vapor, a terebintina, representando 20% e outra fixa, o breu, representando 80% (ASSUMPÇÃO e JORDÃO, 1983).

As empresas que se dedicam à industrialização e utilização da goma-resina oferecem pelo menos 30 destintos usos para o breu e 40 para a terebintina. Dentre as aplicações para o breu destacam-se a elaboração de tintas, vernizes, sabões, colas, graxas, esmaltes, ceras, adesivos e desinfetantes. Já a terebintina é usada na elaboração de tintas, vernizes, corantes, vedantes para madeira, reagentes químicos, cânfora sintética, óleos, desodorantes, inseticidas, germicidas e líquidos de limpeza (BRITO,2002).

Como reagente químico a terebintina produzida no Brasil é na sua maioria exportada para outros países, para síntese de produtos de grande interesse para as indústrias farmacêuticas, alimentícias e de perfumaria. Dentro dessa gama de produtos podemos destacar o β -pineno. A partir da pirólise do β -pineno obtém-se

industrialmente o mirceno.

O mirceno é importante na síntese de vários compostos como o geraniol, o linalol e as iononas, que são compostos intermediários para a síntese de vitamina A e E.

Desta forma, existe a necessidade de desenvolver no país tecnologias apropriadas para a obtenção de produtos de alto valor agregado a partir da terebintina. Além disso, tem aumentado o interesse industrial em utilizar catalisadores sólidos em reações de síntese orgânica, para melhorar a seletividade do processo para um produto específico.

Com esse objetivo, neste trabalho, verifica-se a utilização de óxido cúprico como catalisador para a reação de isomerização do β -pineno em fase vapor, para obtenção do mirceno como principal produto. Além de estudar como os fatores, temperatura e tempo espacial modificados afetam a taxa dessa reação, é proposto um modelo cinético que represente os pontos experimentais obtidos. O conhecimento da cinética da reação possibilitará a simulação e projeto de reator em trabalhos futuros.

A revisão bibliográfica descreve a separação da terebintina a partir da goma-resina para obtenção do β -pineno e trata das propriedades, produção e uso do reagente e produtos envolvidos na reação de isomerização do β -pineno. Informações sobre a análise dos terpenos, reações catalisadas por sólidos e o tratamento matemático para determinar a equação da taxa são encontrados na referida revisão. O método de coleta de dados e o tipo de reator indicado para a realização desse trabalho são abordados nessa revisão.

A instalação experimental montada em escala de laboratório é discutida com o auxílio de fluxogramas e desenhos no capítulo Materiais e Métodos onde também são apresentados os materiais utilizados e as características do sistema de análise empregado e as condições experimentais escolhidas para a realização desse trabalho.

A reação de isomerização catalisada do β -pineno, foi realizada em um microrreator tubular de leito fixo, mantendo-se constante a massa de catalisador igual a 0,5 g de óxido cúprico durante todos os testes.

No capítulo denominado Resultados e Discussões são apresentados os resultados dos ensaios preliminares, dos testes de isothermicidade do leito catalítico e da estabilidade do catalisador. As conversões obtidas para mirceno e outros compostos são discutidas. Dois modelos da taxa de reação são propostos e discutidos, assim como os valores dos parâmetros cinéticos encontrados.

As conclusões obtidas e as sugestões propostas para trabalhos futuros finalizam esse estudo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nessa revisão é feita uma breve explanação de alguns tópicos necessários à compreensão do trabalho realizado, iniciando com a descrição da goma-resina e da terebintina que são os precursores da matéria-prima utilizada (β -pineno). Em seguida são descritos os principais compostos envolvidos na reação de isomerização do β -pineno, bem como as reações envolvidas para melhor compreender o comportamento dessa mistura reacional.

Informações sobre a análise dos terpenos via cromatografia gasosa e os principais conceitos sobre o método são apresentados na seqüência.

Descreve-se em seguida o tratamento matemático utilizado para a determinação da equação da taxa de uma reação catalítica heterogênea.

Finalmente são revistos os requisitos necessários para coletar dados cinéticos adequados para obtenção da taxa.

2.1 GOMA-RESINA

A goma-resina ou óleo-resina é extraída da espécie do gênero *Pinus*. O termo goma-resina é aplicado ao líquido viscoso segregado pelas células que rodeiam os canais resiníferos, enquanto o termo óleo-resina é mais usado para produtos das espécies do gênero *Pinus*.

Os dois principais componentes da resina são a terebintina e o breu. O teor de terebintina varia de 5 a 20%, o de breu, composto basicamente por ácidos resinosos, varia de 77 a 91% (NOTHENBERG, 1987).

A goma resina pode ser obtida através de três métodos resinagem, extração e destilação do "tall oil." No Brasil utiliza-se principalmente o método de resinagem, que consiste na retirada da resina através de cortes horizontais feitos na árvore. O rendimento por árvore varia de 3 a 4 kg ano⁻¹. O breu obtido por esse processo é

considerado de alta qualidade. Esse método, devido ao alto custo de mão de obra não é mais utilizado nos países desenvolvidos (SANDERMAN, 1974).

A goma-resina obtida através da resinagem é então processada. No diagrama de blocos, Figura 2.1, podem ser vistas as etapas envolvidas no processo para a separação do breu e da terebintina.

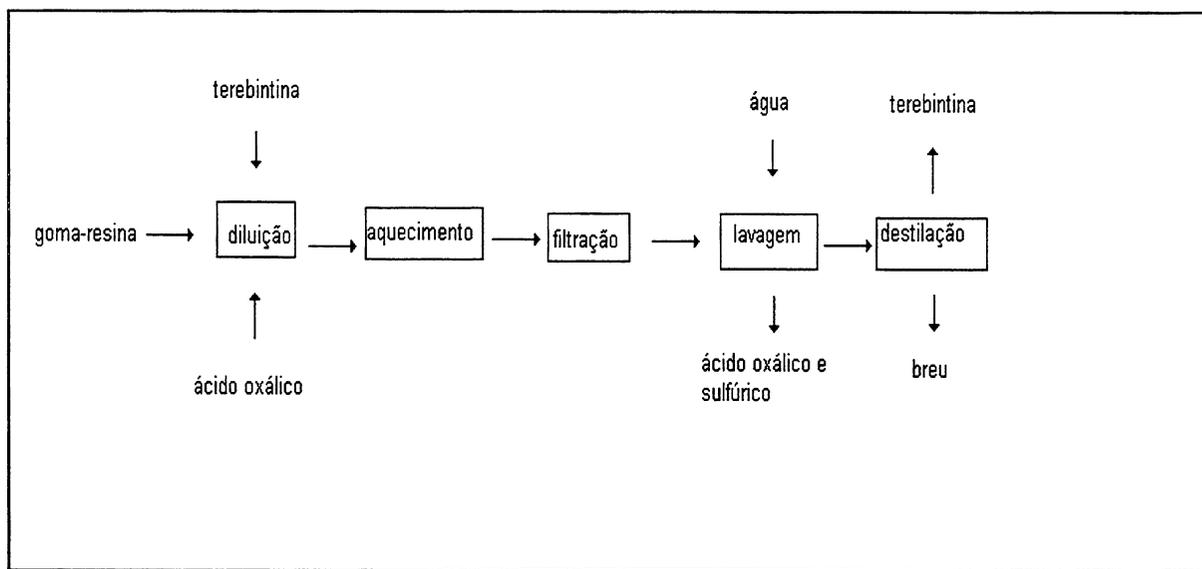


FIGURA 2.1 DIAGRAMA DE BLOCOS DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DO BREU E DA TEREBINTINA

O primeiro passo do processamento da goma-resina, compreende na diluição com terebintina, para redução de viscosidade, e adição de pequena quantidade de ácido oxálico destinado a precipitar o ferro, na forma de oxalatos insolúveis. Segue-se um aquecimento a 453-473 K, posteriormente filtração e lavagem com água, para extração dos ácidos oxálico e sulfúrico, além de outras impurezas hidrossolúveis. A etapa final é a destilação onde ocorre a separação da terebintina e do breu, conhecido por breu vivo (NOTHENBERG, 1987).

O método de extração utilizado nos Estados Unidos e outros países, onde o pinus é nativo, utiliza as raízes de pinheiros velhos com teor de resina superior a 20%. A resina é extraída com solventes a quente, a partir de cavacos de madeira para posterior purificação por destilação (NOTHENBERG, 1987).

O outro método é o chamado breu de “tall oil”, um subproduto da indústria de

papel originado do sabão de ácidos resínicos que se formam no cozimento de cavacos de pinus com a lixívia. Os sais sobrenadam à lixívia e são removidos e tratados com ácidos minerais para regeneração dos ácidos resínicos. Em etapa posterior, estes são separados dos ácidos graxos também presentes no “tall oil”, por destilação à pressão reduzida (NOTHENBERG, 1987).

Esse método gera uma fonte mais barata para obtenção da terebintina. O preço de mercado da terebintina pelo processo tradicional de resinagem é em média 0,38 dólares kg^{-1} enquanto o obtido por esse método é de 0,15 a 0,21 dólares kg^{-1} . No entanto, para sua utilização, a alta concentração de enxofre deve ser reduzida. É necessário um tratamento de limpeza que consiste na lavagem com uma solução aquosa de hipoclorito de sódio para a redução do conteúdo de enxofre, seguido de uma destilação para remoção de produtos pesados (ROBERGE et al., 2001).

2.2 TEREBINTINA

A terebintina apresenta-se como um óleo amarelado opaco, com sabor e odor característicos, insolúvel em água e solúvel em álcool, clorofórmio, éter e ácido acético glacial. Nos últimos anos a terebintina vem sendo utilizada basicamente como matéria-prima da indústria química, a sua aplicação direta como solvente vem declinando sensivelmente. O uso como solvente é observado, basicamente na indústria de tintas e vernizes. No Brasil, o produto é conhecido como aguarrás vegetal (ASSUMPCÃO e JORDÃO, 1983).

A essência de terebintina faz parte do grupo de fármacos aromáticos, pois contém predominantemente hidrocarbonetos, em particular terpênicos (COSTA, 1986).

Sabe-se, desde a antiguidade, que os constituintes odoríferos de uma planta podem ser concentrados na forma de um óleo essencial pelo aquecimento brando da matéria vegetal. Posteriormente descobriu-se que a extração a vapor é um método eficaz de obtenção destes óleos e por volta de 1592 já se conheciam cerca de 60

diferentes óleos essenciais. A investigação da composição química destes óleos foi iniciada no século XIX e levou à descoberta de alguns hidrocarbonetos isoméricos de fórmula $C_{10}H_{16}$ chamados terpenos. Descobriu-se, ainda, alguns terpenos oxigenados, geralmente álcoois ou cetonas, assim como outros constituintes menos voláteis, com esqueletos de 15, 20 ou 30 átomos de carbono. Considerando-se a unidade terpênica como sendo de 10 carbonos têm-se a nomenclatura:

- Monoterpenos: 10 carbonos
- Sesquiterpenos: 15 carbonos
- Diterpenos: 20 carbonos
- Triterpenos: 30 carbonos

Quando a estrutura de alguns terpenos foi determinada, ficou claro que eles poderiam, em princípio, ser considerados como múltiplos de uma unidade estrutural básica, a do hidrocarboneto isopreno (C_5H_8). Esta observação levou à formulação da chamada regra do isopreno, isto é, todos os terpenos devem ser formalmente divisíveis em unidades isopreno. Alguns exemplos de terpenos acíclicos simples que obedecem esta regra são mostrados na Figura 2.2.

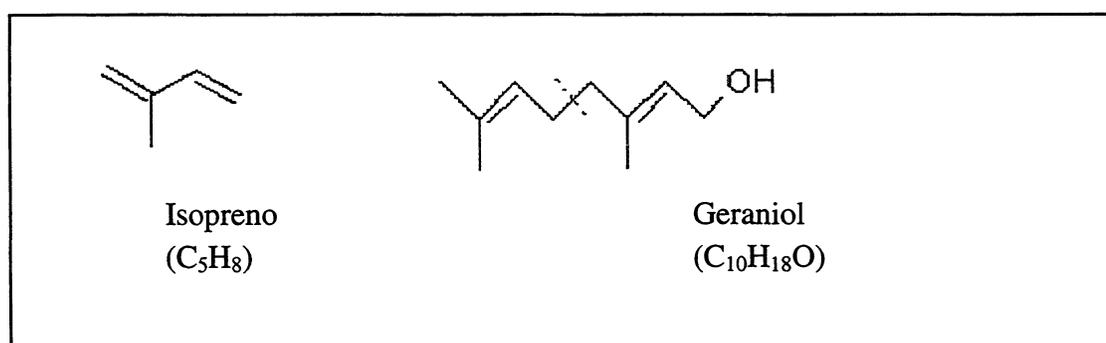


FIGURA 2.2 TERPENOS ACÍCLICOS QUE OBEDECEM A REGRA DO ISOPRENO

FONTE: (ALLINGER, 1978)

Muitos dos terpenos conhecidos são compostos cíclicos. A estrutura do mirceno sendo um terpeno acíclico, por exemplo, pode ser comparada com a estrutura do limoneno, do α -pineno e do β -pineno que são terpenos cíclicos. As estruturas são

mostradas na Figura 2.3 (ALLINGER, 1978).

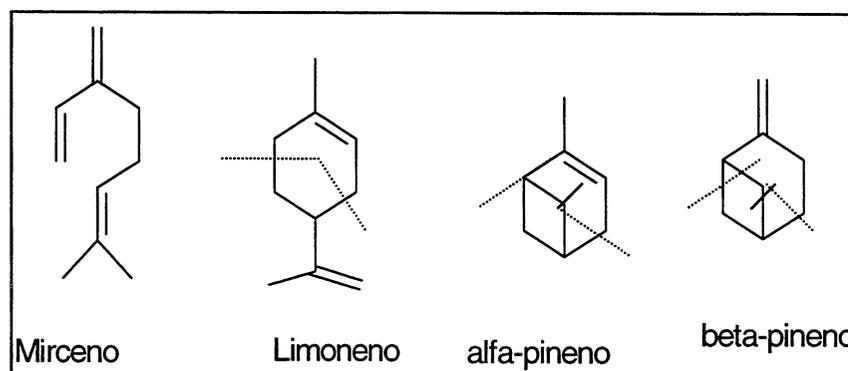


FIGURA 2.3 COMPARATIVO ENTRE ESTRUTURAS DE COMPOSTOS MONOTERPENOS

FONTE: (ALLINGER, 1978)

Os monoterpenos cujo ponto de ebulição está entre 428 K e 438 K, são chamados monoterpenos bicíclicos, e os monoterpenos monocíclicos são os que possuem ponto de ebulição entre 448 K e 458 K (COSTA, 1986).

2.2.1 Composição Química da Terebintina

A composição química da terebintina é uma característica genética das espécies. O seu valor industrial, para obtenção de derivados, está relacionado com a quantidade de pinenos (α -pineno e β -pineno). A terebintina oriunda do *Pinus elliottii* possui um bom equilíbrio entre os pinenos, algo como, 50 a 55% de α -pineno e de 35 a 40% de β -pineno. Já a terebintina oriunda dos *Pinus tropicais* possui em sua composição um desequilíbrio entre as quantidades de pinenos e também outros constituintes que as indústrias ainda precisam desenvolver tecnologia para agregar valor (SOARES, 2003).

A Tabela 2.1 apresenta os componentes da terebintina e a sua temperatura normal de ebulição.

TABELA 2.1 TEMPERATURA NORMAL DE EBULIÇÃO DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DA TEREBINTINA

Componentes Principais	Temperatura Normal de Ebulição °C
α -pineno	155-156
Canfeno	158,5-159,5
β -pineno	165-166
β -mirceno	167
Limoneno	175,5-176
β -felandreno	178-179
Metil chavicol	216
α -terpineol	218,8-219,4 a 752 mm Hg

FONTE: (ALMEIDA, 1994)

A mistura terpênica que compõe a terebintina, contendo na sua maioria α -pineno e β -pineno, é uma mistura de difícil separação, pois os componentes apresentam pontos de ebulição próximos (ALMEIDA, 1994).

O α -pineno e o β -pineno são compostos monoterpênicos bicíclicos e têm uma tendência de sofrer rearranjo molecular, com o deslocamento das ligações duplas, podendo ocorrer reações de oxidação, desidrogenação e hidrogenação. As reações em geral são muito semelhantes tanto para o α -pineno quanto para o β -pineno (GUENTER, 1949).

O método convencional para separação dos isômeros α e β -pineno é por destilação fracionada onde ocorre a completa separação (LIN et al., 1987). Esse mesmo método foi utilizado a partir de terebintina de origem francesa em uma coluna de 2 m de altura onde obteve β -pineno com alto teor de pureza. A maior fração de α -pineno foi obtida nas condições de temperatura de 429 K e pressão 760 mm Hg (GUENTHER, 1949).

2.2.2 Processamento da Terebintina em Escala Industrial

A mistura terpênica é inicialmente destilada em uma primeira coluna onde no topo é retirado α e β -pineno e pelo fundo uma mistura rica em limoneno, β -felandreno, terpinoleno e α -terpineol entre outros.

A mistura de α -pineno e β -pineno é encaminhada para outra coluna obtendo-se no topo α -pineno em torno de 60% e no fundo β -pineno em torno de 38%, como pode ser visto pelo diagrama de blocos na Figura 2.4.

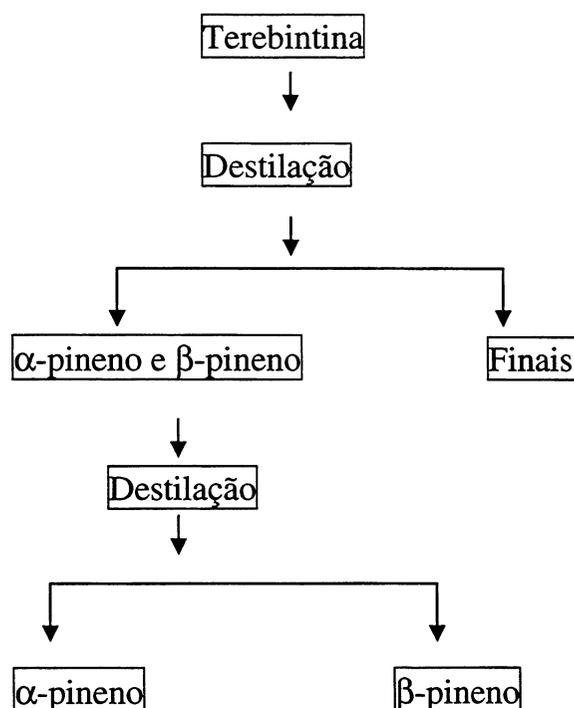


FIGURA 2.4 DIAGRAMA DE BLOCOS DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DO α E β -PINENO

2.3 α -PINENO

O α -pineno é normalmente o principal constituinte da terebintina. É utilizado, principalmente, na fabricação de óleo de pinho sintético, através da conversão do α -pineno a α -terpineol, pode ser hidratado com ácidos minerais aquosos, sendo aplicado na flotação de minérios, na indústria têxtil, como desinfetante, solvente, agente

bactericida e aromatizante. Pode ser utilizado também para a produção de canfeno por isomerização. Outras aplicações do α -pineno incluem a fabricação de hidrato de terpina ou terpina hidratada e de resinas terpênicas (PINTO et al., 1985).

O α -pineno é um substrato muito reativo, participando de reações de isomerização em fase líquida ou vapor, com ou sem a presença de catalisador. As reações podem ser vistas na Figura 2.5.

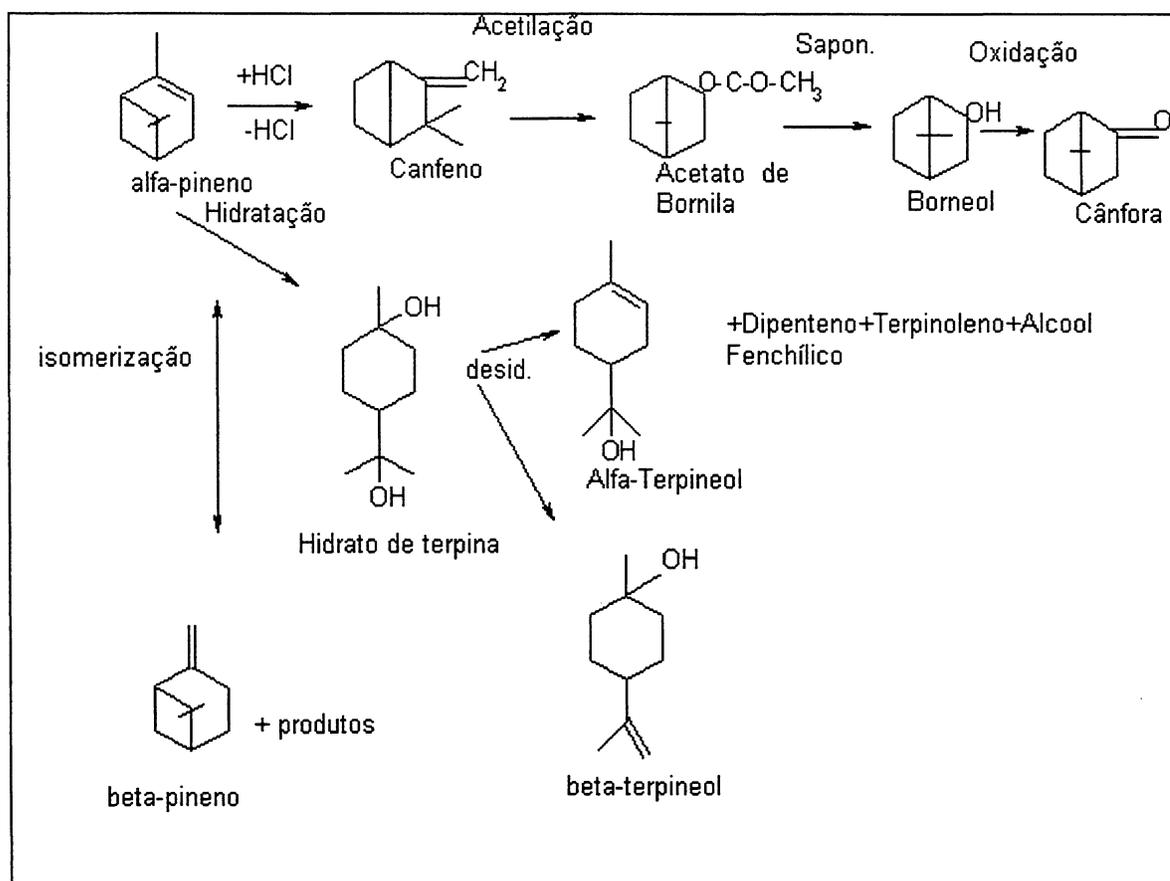


FIGURA 2.5 REAÇÕES DO α -PINENO

FONTE: (PINTO et al., 1985)

2.3.1 Isomerização Não Catalítica

A isomerização não catalítica já foi muito estudada principalmente até meados do século passado. Os principais produtos obtidos a partir do α -pineno são o limoneno e allo-ocimeno (FUGUITT e HAWKINS, 1947; SAVICH e GOLBLATT, 1945; GOLBLATT e PALKIN, 1941; COSTA et al., 1996) através de reações de primeira ordem (FUGUITT e HAWKINS, 1947; ALLAHVERDIEV et al., 1999).

Segundo os autores (COSTA et al., 1996), o rearranjo do α -pineno pode ocorrer por um mecanismo via biradical ou carbocátion.

A partir do biradical ocorrem as reações de isomerização para limoneno e allo-ocimeno, isomerização do allo-ocimeno para pironenos, dimerização e a racemização do α -pineno, o que evita a sua completa conversão.

A seletividade do processo varia com a temperatura, e a produção do allo-ocimeno é favorecida por temperaturas acima de 623 K. A isomerização do α -pineno gera os mesmos produtos tanto na fase líquida ou vapor (COSTA et al., 1996). Os produtos podem ser vistos na Figura 2.6.

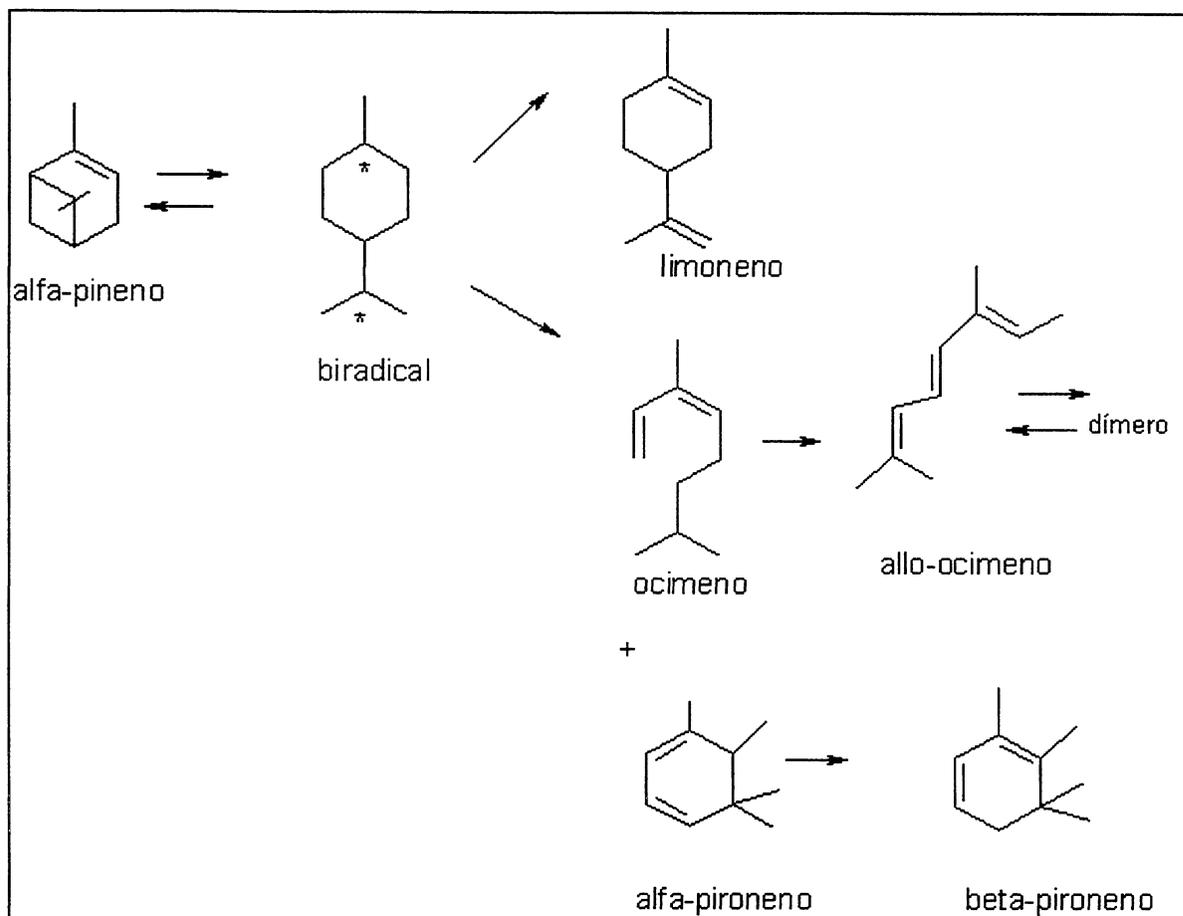


FIGURA 2.6 ISOMERIZAÇÃO NÃO CATALÍTICA DO α -PINENO EM FASE LÍQUIDA OU VAPOR

FONTE: (COSTA et al., 1996)

2.3.2 Isomerização Catalítica

O estudo da isomerização catalítica do α -pineno teve início nas duas últimas décadas do século XIX. Na época, observou-se que o α -pineno era facilmente convertido em terpenos monocíclicos (limoneno, terpinoleno), álcoois terpênicos além de dímeros a polímeros (MOSHER, 1947; KHARASCH e REYNOLDS, 1944) quando tratado com ácidos minerais.

Ácido mineral anidro produz canfeno e como subproduto terpenos monocíclicos. Ácidos orgânicos também produzem terpenos monocíclicos e ésteres do ácido utilizado (MOSHER, 1947).

Além dos ácidos minerais e orgânicos utilizados na forma anidro ou diluída

podem ser empregados outros catalisadores, entre eles as argilas, carvão ativado, sílica-alumina, óxido de titânio que são classificados como catalisadores sólidos. (OHNISHI et al., 1973; ALLAHVERDIEV et al., 1999).

Vários trabalhos foram desenvolvidos usando zeólitas como catalisador, os principais produtos obtidos são canfeno e limoneno e como subprodutos triciclono e os produtos de isomerização do limoneno (COSTA et al., 1996; MOSHER,1947; ALLAHVERDIEV et al., 1999).

A Figura 2.7 apresenta os diversos produtos obtidos pela isomerização do α -pineno sobre zeólitas .

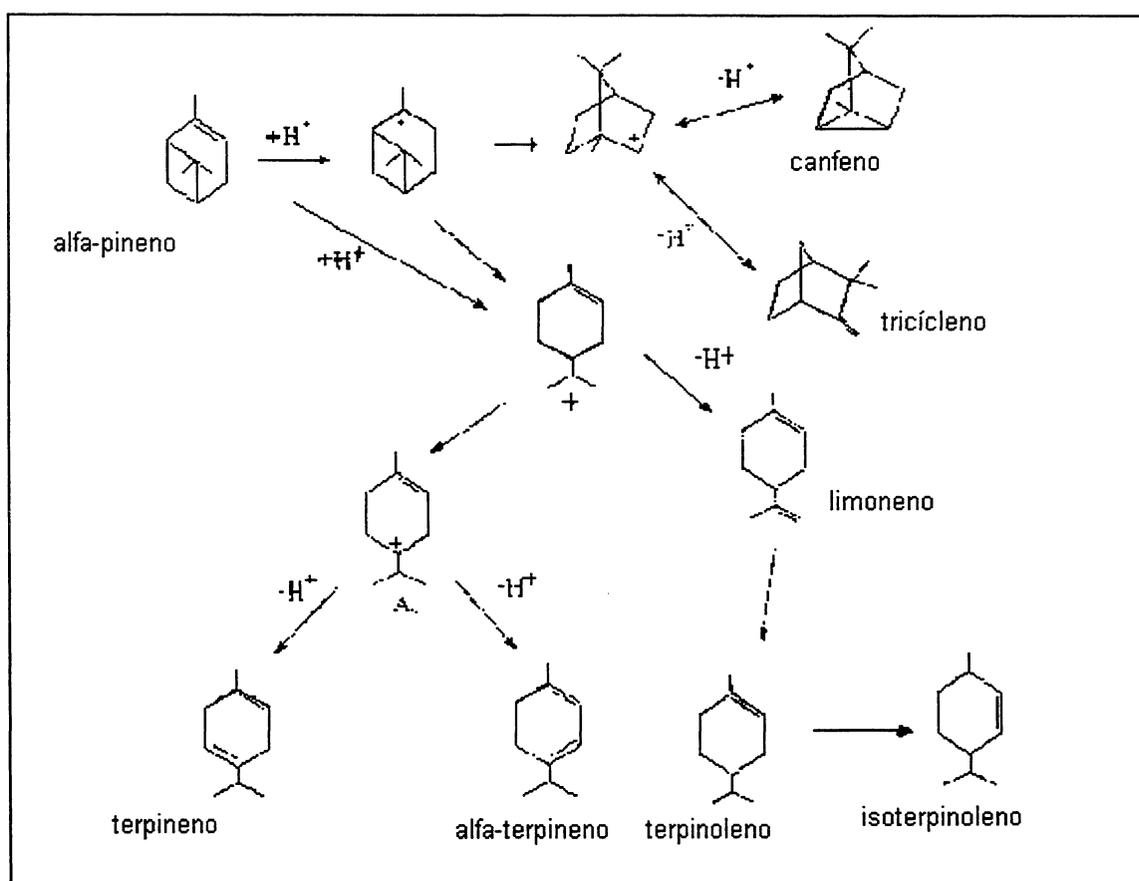


FIGURA 2.7 ISOMERIZAÇÃO DO α -PINENO COM CATALISADOR ÁCIDO

FONTE: (ALLAHVERDIEV et al., 1999)

Foi realizada a isomerização do α -pineno em fase vapor sobre um polímero metálico fosfatado resultando na formação de α -fencheno, canfeno, α -pironeno, limoneno, β -pironeno, α -terpineno, γ -terpineno, α -terpineno, terpinoleno e isoterpinoleno (COSTA et al., 1996). As reações podem ser vistas na Figura 2.8.

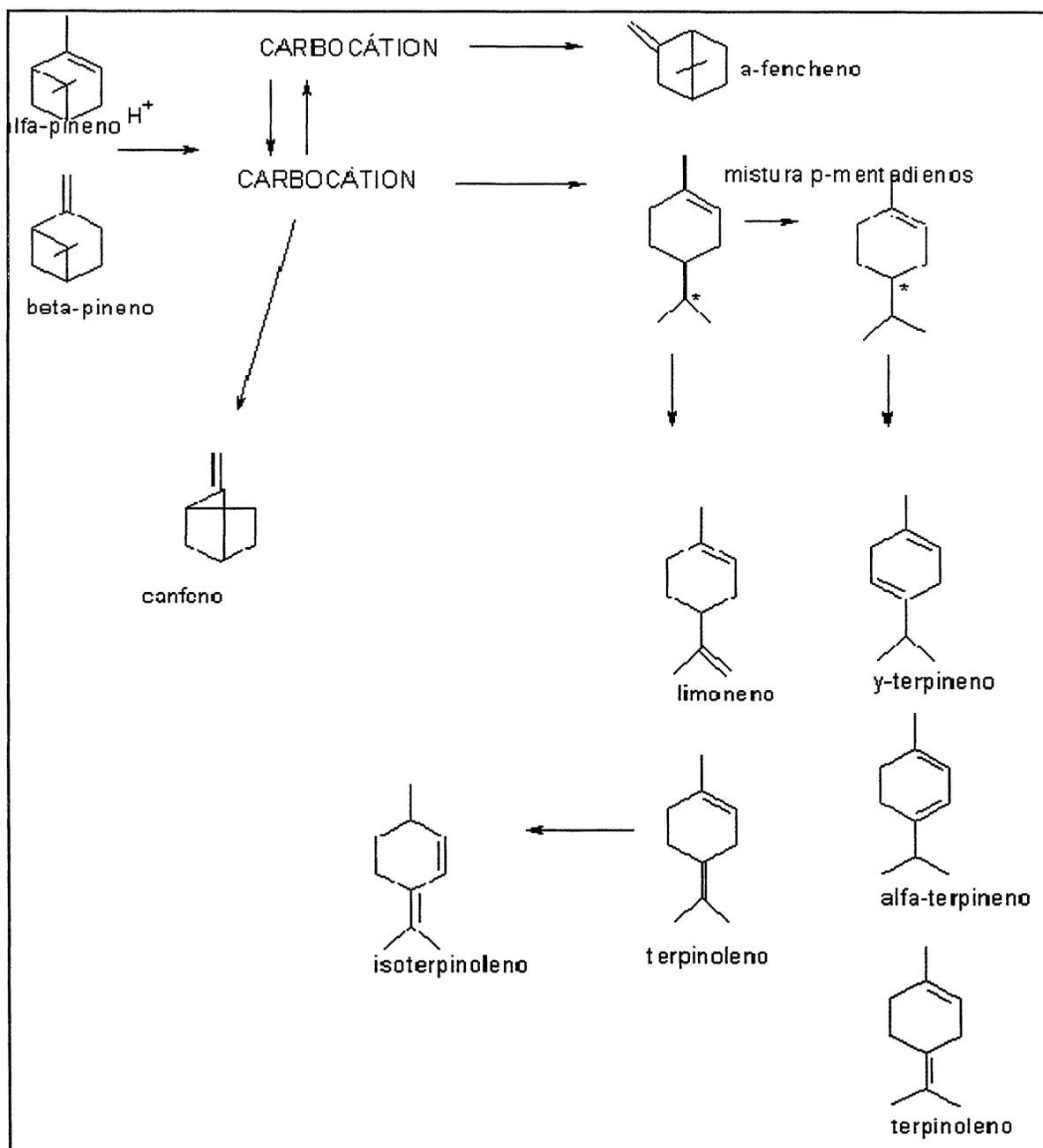


FIGURA 2.8 ISOMERIZAÇÃO COM CATALISADOR ÁCIDO PARA O α E β -PINENO

FONTE: (COSTA et al., 1996)

Outra reação do α -pineno que foi estudada recentemente é a sua desidrogenação para formação do p-cimeno sob suportes saturados com Pd (ROBERGE et al., 2001). Nesta reação o catalisador tem uma dual funcionalidade, como carga ácida na isomerização e os locais metálicos são responsáveis pela hidrogenação e desidrogenação. As reações podem ser vistas na Figura 2.9.

2.4 β -PINENO

O β -pineno faz parte do grupo do pinano, sendo um hidrocarboneto bicíclico, como citado anteriormente participa em média com 30% na mistura terpênica da terebintina. (MERK INDEX, 1983). Existem três formas para o β -pineno, dextrógero (d- β -pineno), levógero (l- β -pineno) e racêmico (dl- β -pineno), variando conforme a origem do pinus (GUENTHER, 1949).

Pode ser obtido também a partir do pinano sob um complexo catalítico (LIN et al., 1987).

Na Tabela 2.2 encontram-se algumas propriedades físicas do β -pineno.

TABELA 2.2 PROPRIEDADES FÍSICAS DO β -PINENO

β -pineno	l	d	dl
ponto de ebulição (°C)	162-163	164-166	165-166
d_{20}^{20} (densidade)	0,874 (d_{15})	0,8662	0,8654
α_D (rotação ótica)	-22,4	+20,75°	+28,59°
n_D^{20} (índice de refração)	1,4872	1,4745	1,4739

FONTE: (GUENTHER, 1949)

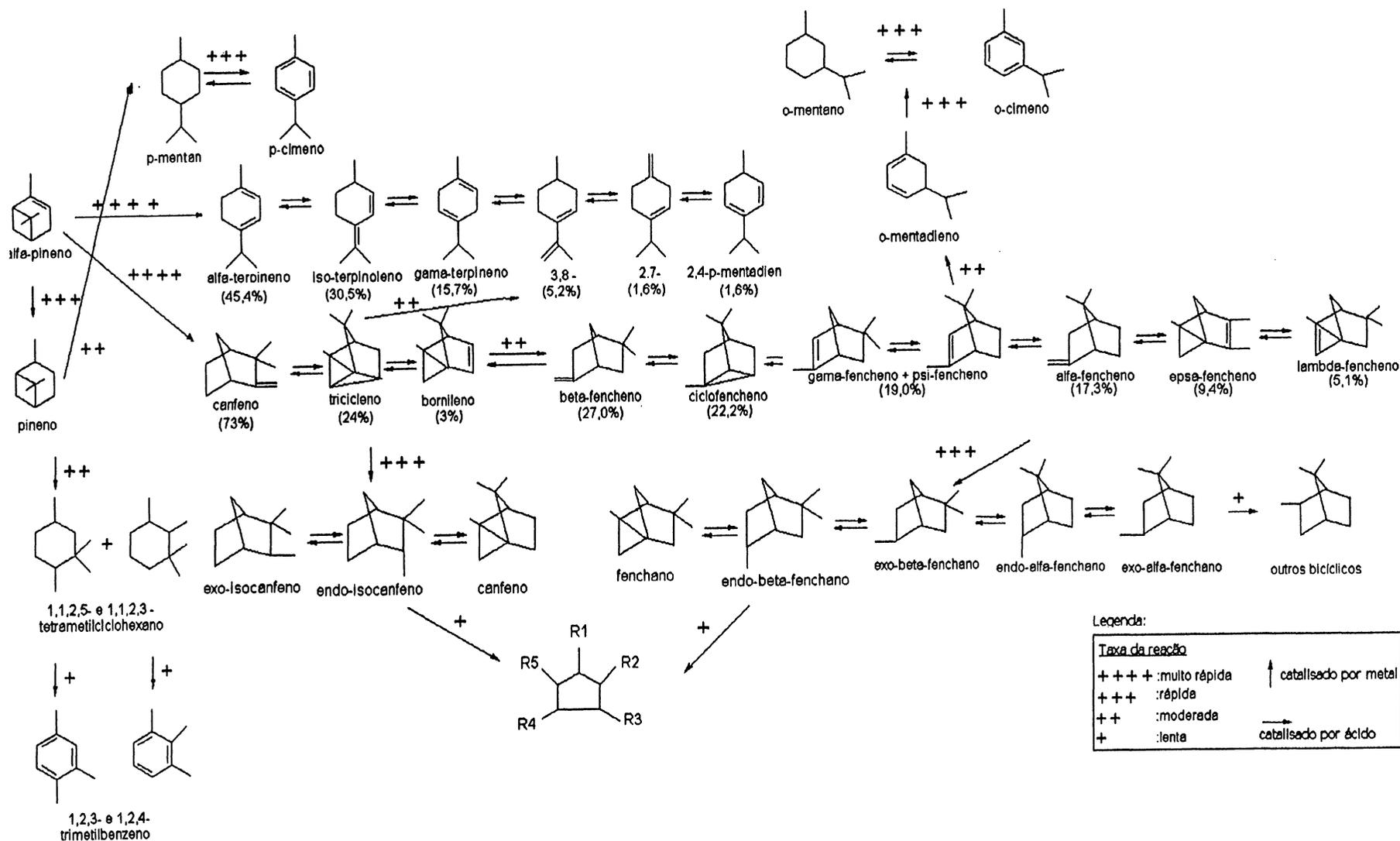


FIGURA 2.9 REAÇÕES DE DESIDROGENAÇÃO DO α -PINENO

FONTE: (ROBERGE et al., 2001)

O β -pineno oficialmente conhecido como 4 metileno-7,7-dimetil-1,7,5-biciclohexano ou 6,6-dimetil,2-metileno (3.1.1) heptano (IUPAC), é utilizado como matéria-prima para a formação de resinas terpênicas, na fabricação de adesivos, solventes, e principalmente na produção de mirceno e outros compostos obtidos através de sua pirólise (COSTA, 1986).

2.4.1 Isomerização do β -Pineno

O β -pineno participa de uma série de reações, entre elas a isomerização térmica (pirólise) e a isomerização catalítica.

a) Isomerização Térmica-Pirólise

A pirólise consiste na decomposição ou rearranjo de um composto por ação exclusiva do calor. Os principais produtos obtidos são mirceno e limoneno e como subprodutos dímeros de mirceno e mentadienos (GOLDBLATT e PALKIN, 1941; BURWELL, 1951; STEINBACH et al., 1964; SAVICH e GOLBLATT, 1950; COSTA et al., 1996; LES DERIVES RESINIQUES ET TERPENIQUES, 1976).

O rendimento do mirceno aumenta com a temperatura e com a diminuição do tempo de contato, podendo chegar a 85% (SAVICH e GOLDBLATT, 1950; LES DERIVES RESINIQUES ET TERPENIQUES, 1976). As reações podem ser vistas na Figura 2.10.

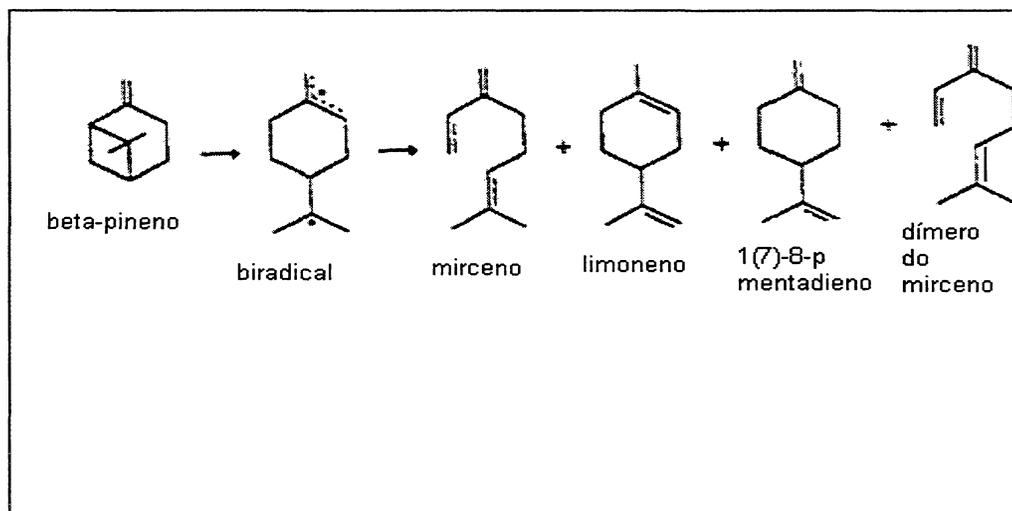


FIGURA 2.10 REAÇÃO DE ISOMERIZAÇÃO DO β -PINENO

FONTE: (COSTA et al., 1996)

O mecanismo da pirólise foi proposto por Burwell (BURWELL, 1951; STEINBACH et al., 1964) e consiste na formação de um biradical conforme visto na Figura 2.11.

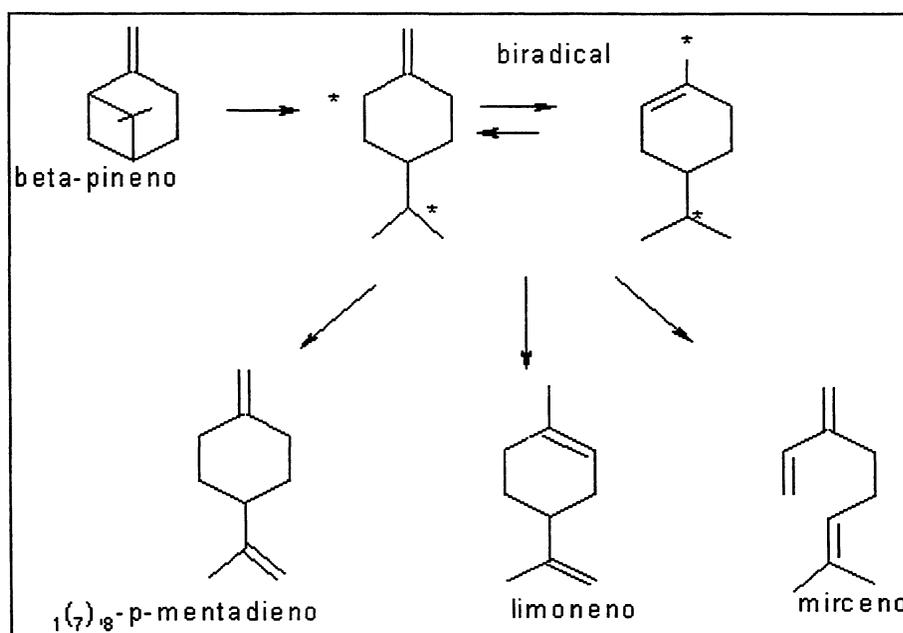


FIGURA 2.11 MECANISMO DA REAÇÃO DE PIRÓLISE DO β -PINENO

FONTE: (BURWELL, 1951)

b) Isomerização Catalítica

Muitos catalisadores podem ser utilizados para isomerização do β -pineno entre eles, sais de zircônio e platina suportados em alumina. Os produtos obtidos usando sais de zircônio são α -pineno, canfeno, α -terpineno, limoneno, γ -terpineno, p-cimeno, terpinoleno, isoterpinoleno conforme visto anteriormente na Figura 2.8 (COSTA et al., 1996).

Usando platina-alumina a isomerização ocorre em duas etapas. Na primeira etapa são formados compostos bi e tricíclicos como o canfeno, α -pineno, bornileno, triciclono. Na segunda etapa compostos monocíclicos como o dipenteno, terpinoleno, α e γ -terpinenos. Os terpinenos são os precursores para formação do cimeno (MATHUR et al., 1982).

O catalisador de platina-alumina inicia sua desativação na temperatura de 400°C, ocorrendo acima dessa temperatura reações de craqueamento e polimerização, formando coque e desativando o catalisador (MATHUR et al., 1982).

2.5 MIRCENO

O mirceno pode ser encontrado em óleos de louro, verbena e flores secas de lúpulo e capim-limão entre outros (MERCK INDEX, 1983) e ser sinteticamente produzido a partir do β -pineno. É um hidrocarboneto monoterpênico acíclico com a estrutura fundamental do 2,6-dimetil-octano com três duplas ligações.

É praticamente insolúvel em água, solúvel em álcool, clorofórmio, éter e ácido acético glacial (MERCK INDEX, 1983). Algumas propriedades podem ser vistas na Tabela 2.3.

TABELA 2.3 PROPRIEDADES FÍSICAS DO MIRCENO

Propriedade física	
d_4^{20} (densidade)	0,791
n_D^{20} (índice de refração)	1,4650
ponto de ebulição (°C)	166-167

FONTE: (GUENTHER,1949)

O mirceno é um produto intermediário na síntese de compostos aromáticos mais complexos. Dentre as suas aplicações destaca-se a síntese de novas fragrâncias a partir da sua oxidação resultando na formação de dois isômeros 3-(1-acetóxi-1-metil etil)-1-vinil ciclopenteno e 4-(1-acetóxi-1-metil etil)-1-vinil ciclopenteno que possuem aromas semelhantes a flores e frutas sendo potencialmente aplicáveis na composição de perfumes sintéticos e sabões (GONÇALVES e GUSSEVSKAYA, 2003).

O mirceno pode ser hidratado produzindo álcoois de grande importância como o geraniol, linalol e nerol os quais podem ser transformados a partir de uma série de reações em citral e hidroxicitronelal, todos muito importantes na indústria de perfumaria (ZEHNER e BAIN, 1960).

A importância comercial da condensação do citral com a acetona e da posterior ciclização dos produtos de condensação está relacionada à síntese das iononas (a e b), as quais são compostos intermediários na síntese da vitamina A (CUNHA, 2003). Além dessas aplicações o mirceno também pode ser substituto para o butadieno usado na manufatura de borracha sintética, ou pode reagir com o ácido anidrido maleico dibásico formando resinas (SAVICH e GOLDBLATT, 1950). Algumas dessas reações podem ser vistas na Figura 2.12.

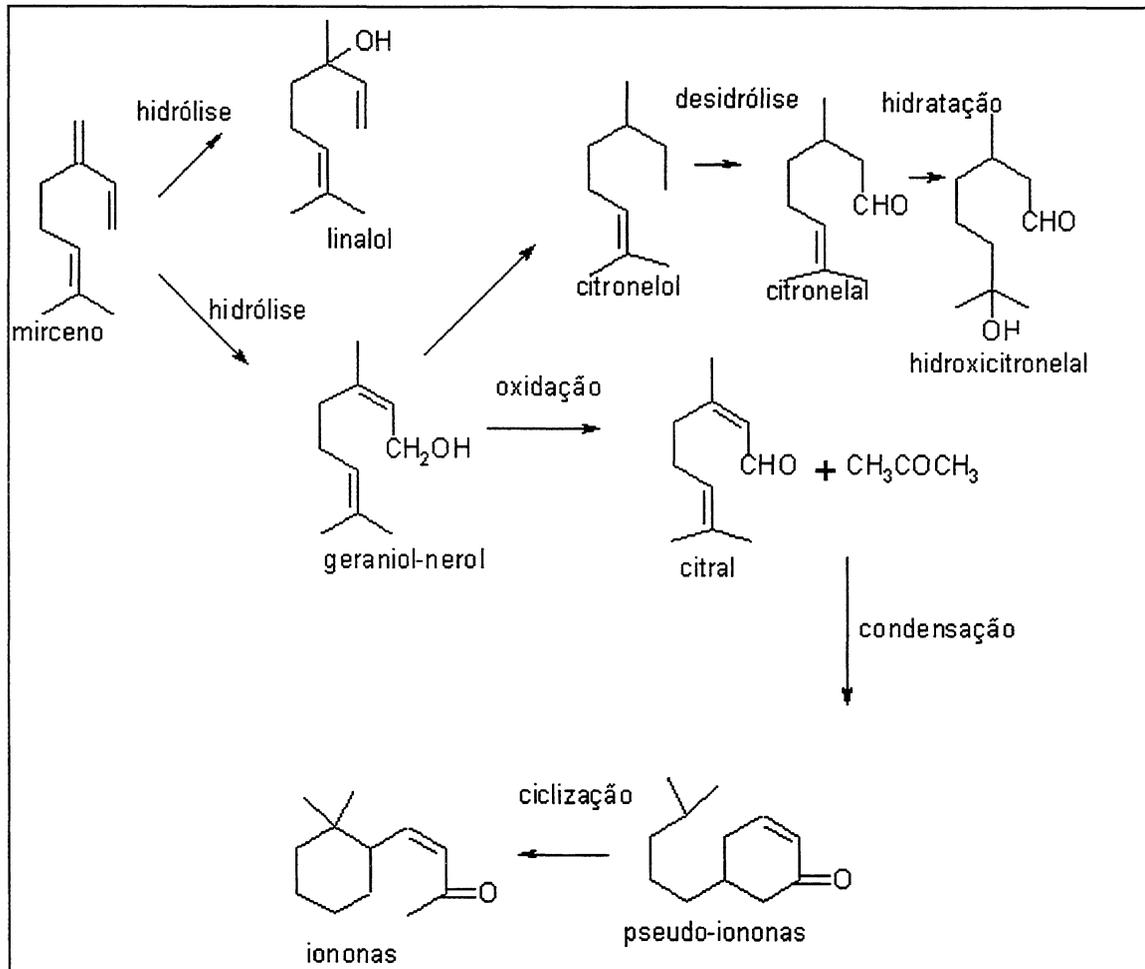


FIGURA 2.12 REAÇÕES DO MIRCENO

FONTE: (PINTO et al., 1985)

Um problema quanto à utilização do mirceno é a sua polimerização, a qual ocorre durante a sua estocagem, pois o mirceno é altamente reativo sofrendo polimerização espontânea. Sob refrigeração pode ser estocado durante 6 meses, pode-se adicionar 0,1% de p-terc-butylcatecil ou p-nitrosodimetilanina os quais funcionam como inibidores aumentando o tempo de estocagem em temperatura ambiente para 12 meses (RUNCKEL e GOLDBLATT, 1946).

2.6 LIMONENO

Está presente em vários óleos, particularmente em óleos de limão, laranja e bergamota, é o monoterpeneo mais abundante no Brasil, pois é um subproduto da indústria de sucos cítricos. Sinteticamente é um produto da pirólise do β -pineno e α -pineno. É insolúvel em água e miscível em álcool. Possui cheiro característico de limão (COSTA, 1986)

Admite-se a existência de catorze isômeros diferentes pela posição das duas ligações duplas, dos quais o limoneno é identificado pela fórmula química: p-metil-isopropenilo-1ciclo-hexeno ou 1metil 4 metil etenil ciclohexano.

O limoneno possui dois isômeros dextrógero (d) e levógero (l) e o respectivo racêmico (dl), muito freqüente nas essências e designado por dipenteno (COSTA, 1986). A Tabela 2.4 apresenta algumas propriedades físicas do limoneno.

TABELA 2.4 PROPRIEDADES FÍSICAS DO LIMONENO

Propriedade física	Tipos		
	l	d	dl
Ponto de ebulição (°C)	177,6-177,8	177,6-177,8	177,6-177,8
d(densidade)	0,8417 (d_4^{20})	0,8409 (d_4^{25})	0,8481 (d_{15}^{15})
$[\alpha]_D^{20}$ (rotação ótica)	-122°6'	+126°8'	
n_D (índice de refração)	1,47468 ($n_D^{20.5}$)	1,4725 (n_D^{25})	

FONTE: (GUENTHER, 1949)

O limoneno é utilizado como solvente, na fabricação de resinas e como agente dispersante (MERK INDEX, 1983). Dentre as reações que ocorrem com o limoneno podemos destacar a hidroformilação utilizando compostos com grupo metilênico ativado, formando o mentenal, a condensação deste aldeído forma compostos que apresentam interesse na indústria de aromatizantes (BARROS et al., 2003).

2.7 CATALISADOR

O uso de catalisadores sólidos em reações de síntese orgânica apresenta vantagens claras por permitir sua fácil separação e reutilização em comparação com catalisadores líquidos. Estas vantagens são importantes não só do ponto de vista do processo, mas também do ponto de vista ambiental.

Pode ser considerado como uma das variáveis que permite controlar a velocidade e a direção de uma reação. A escolha do catalisador deve ser criteriosa, pois permite muitas vezes obter produtos intermediários, menos estáveis termodinamicamente.

O catalisador pode acelerar ou retardar a velocidade de formação de um dado produto, não afetando contudo o equilíbrio da reação.

A sua atividade e seletividade podem diminuir devido ao envenenamento, incrustações, redução da área ativa por sinterização, por efeito de pressão ou perda de espécies ativas (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

Dentre os catalisadores usados na reação de isomerização do α -pineno e β -pineno destacam-se (MOSHER, 1947; MATHUR et al., 1982; ALLAHVERDIEV et al., 1999 ; ROBERGE et al., 2001; ALLAHVERDIEV et al., 2000; BESÜN et al., 2002; GORZAWSKI e HOELDERICH, 1999; OZKAN et al., 2003):

- Ácidos minerais anidro
- Ácidos orgânicos
- Carvão ativado
- Sílica-alumina
- Platina-alumina
- Óxido de titânio
- Polímeros Fosfatados (sais de zircônio)

2.8 ANÁLISE DOS TERPENOS

A análise dos terpenos nos óleos essenciais é extremamente trabalhosa e difícil

devido ao grande número de constituintes, com semelhança de propriedades físico-químicas e a existência de substâncias em alta concentração associada a um grande número de outras que estão em concentrações ao nível de parte por milhão que são, quase sempre, as responsáveis pela qualidade do seu odor (COSTA, 1986).

O método mais eficiente é via cromatografia gasosa, sendo esse método o mais eficiente pois permite a separação de compostos de propriedades físicas semelhantes. Neste aspecto é mais eficiente do que a destilação fracionada ou de qualquer outra técnica separativa ou não, em consequência dos resultados e por se adaptar à microanálise. Os métodos espectrofotômetros e via química são impraticáveis na maioria das vezes devido a interferência de outros grupos (PINTO et al., 1985). A Figura 2.13 apresenta a seqüência dos eventos no processo cromatográfico.

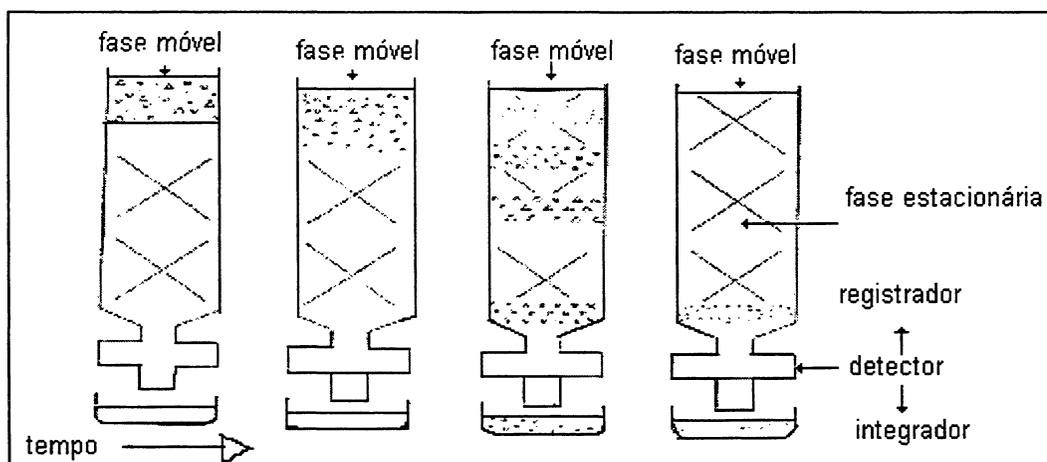


FIGURA 2.13 SEQÜÊNCIA DOS EVENTOS NO PROCESSO CROMATOGRÁFICO

FONTE: (PINTO et al., 1985)

2.8.1 Cromatografia

A cromatografia é uma técnica analítica que envolve a separação de substâncias particionando a amostra entre duas fases imiscíveis, uma móvel e outra estacionária (COSTA, 1986).

Dependendo da natureza da fase estacionária dentro da coluna as substâncias são separadas por processos de adsorção ou de partição e eluidos pela fase móvel passando em seguida por um sistema de detector. As respostas do detector são registradas automaticamente ou enviadas a um programa computacional que a partir de uma curva de calibração fornece a composição da mistura analisada. A Figura 2.14 apresenta um diagrama de blocos de um cromatógrafo genérico.

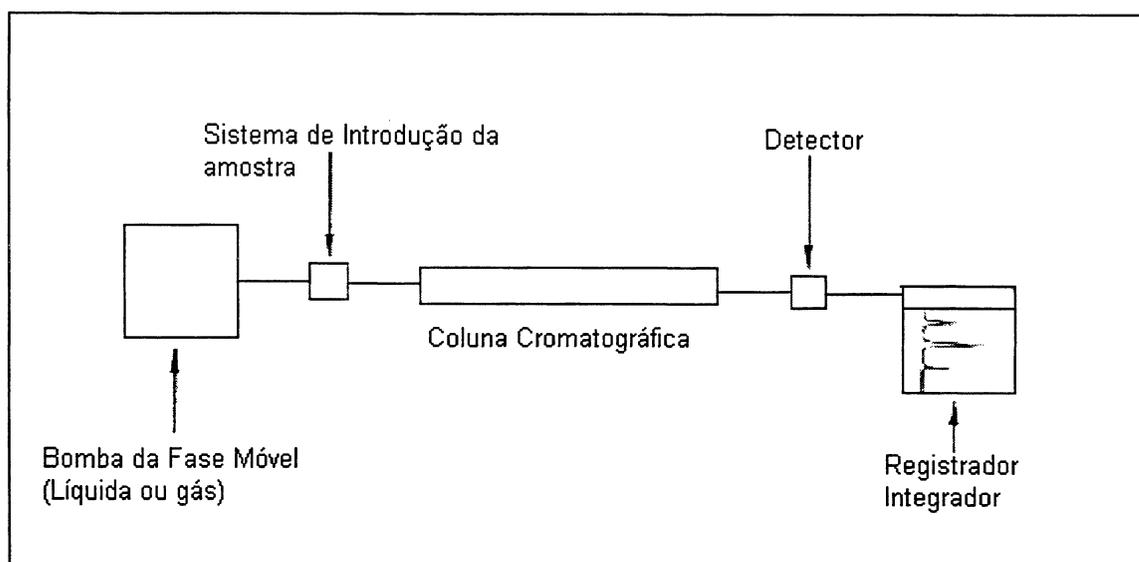


FIGURA 2.14 DIAGRAMA DE BLOCOS DE UM CROMATÓGRAFO GENÉRICO

FONTE: (PINTO et al., 1985)

Na cromatografia de óleos essenciais utiliza-se em sua grande maioria, a cromatografia gasosa com a fase estacionária líquida.

Existem duas classes de colunas para cromatografia gasosa as colunas empacotadas e as colunas capilares. A fase móvel é escolhida em função do sistema de detecção.

O problema mais sério encontrado na análise de óleos essenciais, é a identificação dos picos para posterior quantificação. Um dos métodos é a utilização de substâncias puras (padrões) adicionadas às amostras a serem analisadas. Outro método é o emprego do índice de retenção principalmente empregando colunas pouco polares

(CIOLA, 1973).

O gráfico, ou cromatograma, possui tantos picos quanto os constituintes eluidos e a grandeza de cada um reflete a proporção na mistura.

2.9 REAÇÕES CATALÍTICAS HETEROGÊNEAS

Para que um reagente possa ser convertido cataliticamente em produtos, torna-se necessário que seja transferido da fase gasosa para a superfície do catalisador onde é adsorvido e reage, formando um produto adsorvido. Este deve ser desorvido e transferido para a fase gasosa (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

Hougen e Watson indicaram como consequência da reação catalítica heterogênea os seguintes passos:

- a) difusão dos reagentes, transferência de massa no seio do fluido até a superfície externa do catalisador (difusão externa).
- b) difusão dos reagentes através do poro até a superfície catalítica interna (difusão interna).
- c) adsorção química do reagente à superfície catalítica interna.
- d) reação na superfície
- e) desorção dos produtos através do poro até a superfície externa do catalisador.
- f) difusão dos produtos através do poro até a superfície externa do catalisador.
- g) difusão dos produtos através do seio do fluido.

As etapas (c), (d) e (e) são de natureza química e podem ser encaradas como constituindo a reação catalítica.

Quando as moléculas gasosas entram em contato com o sólido podem ser adsorvidas à superfície por dois mecanismos diferentes: adsorção física e adsorção

química. Na Tabela 2.5 estão descritas as principais características dos fenômenos de adsorção.

TABELA 2.5 CARACTERÍSTICAS DOS FENÔMENOS DE ADSORÇÃO

	Adsorção química	Adsorção física
Calor de Adsorção	15-200 kcal/ mol	1-10
Energia de Ativação	maior que 0	igual a 0
Número de camadas	monocamadas	várias camadas
Temperatura	alta	baixa
Adsorvente	alguns sólidos	qualquer sólido

FONTE: (FIGUEIREDO E RIBEIRO , 1987)

A adsorção química comporta-se como uma verdadeira reação e a taxa da reação global depende da concentração das espécies adsorvidas.

2.10 ANÁLISE MATEMÁTICA DE REAÇÕES QUÍMICAS

No estudo de uma reação química deve-se obter informações sobre sua taxa, o máximo de conversão que se pode obter e a importância dos processos físicos envolvidos.

A influência de transferência de massa e de calor pode ser determinada experimentalmente, ou estimada a partir de correlações e das propriedades das substâncias que participam da reação, tendo em conta o tipo de escoamento e o reator empregado. Os dados cinéticos para a determinação da taxa da reação química são obtidos experimentalmente para as reações químicas e catalisadores específicos.

2.10.1 Métodos Experimentais para a Determinação de Taxas de Reações Químicas

A estratégia experimental aplicada ao estudo da cinética das reações catalíticas normalmente envolve a pesquisa da conversão de um gás fluído através de um leito

de partículas sólidas. Usualmente faz-se uma série de experiências a uma dada temperatura constante no reator, usando-se uma alimentação fixa do reagente limite, mas variando seu fluxo molar e/ou massa do catalisador no reator. Desta maneira se obtém uma série de valores da razão massa de catalisador/fluxo molar versus a conversão deste reagente limite.

Uma vez obtidos esses dados experimentais, pode-se construir as curvas cinéticas isotérmicas, testar e ajustar equações de taxas empíricas ou equações de taxas derivadas de mecanismos propostos para a reação (KITRELL, 1970).

2.10.2 Sistemas Contínuos em Estado Estacionário

Em um reator tubular com escoamento de fluido epistonado, a composição do fluido varia com a posição conforme ilustra a Figura 2.15. Conseqüentemente, o balanço material, para um componente da reação (geralmente o reagente limite) deverá ser feito para um elemento diferencial de volume ou massa de catalisador que constitui o leito catalítico.

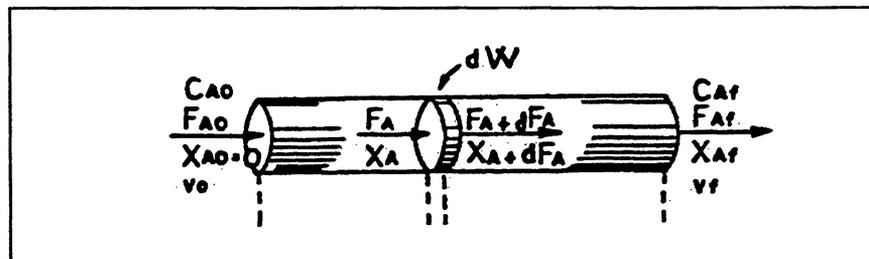


FIGURA 2.15 BALANÇO MATERIAL PARA O REATOR TUBULAR

Onde :

V_0 : vazão volumétrica do reagente limite na entrada

V_f : vazão volumétrica do reagente limite na saída

C_{A0} : concentração do reagente limite na entrada referido a conversão zero

C_{af} : concentração do reagente limite na saída

F_{A0} : fluxo molar do reagente limite na entrada referido a conversão zero

F_A : fluxo molar do reagente limite na saída

X_A : conversão do reagente limite

dX_A : variação diferencial da conversão do reagente limite

dF_A : variação diferencial do fluxo molar do reagente limite

dW : elemento diferencial de massa de catalisador

a) Balanço Material

Supondo que o reator apresenta escoamento epistonado do fluido, em regime permanente, é possível desprezar a dispersão longitudinal. As propriedades do fluido, temperatura, pressão e composição são uniformes ao longo da seção transversal do reator.

O balanço de massa para o componente A é, portanto:

$$F_{A0} dX_A = -r_A dW \quad (2.1)$$

2.10.3 Métodos de Análise

a) Método de Análise Integral de Dados Cinéticos

Nesse método, um mecanismo específico de reação, com a equação de taxa correspondente, é testado através da integração numérica ou analítica e ajuste simultâneo dos parâmetros da equação de taxa aos dados experimentais.

A equação (2.1) é rearranjada para efetuar-se a integração de uma equação de reação proposta resultando na equação (2.2),

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{x_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} \quad (2.2)$$

Quando a forma da equação é simples e possui um número pequeno de parâmetros, a integração analítica e um simples procedimento gráfico ou numérico são suficientes para verificar o ajuste da equação aos dados experimentais. Porém, em sistema catalítico gás-sólido geralmente as expressões cinéticas são complexas e possuem muitos parâmetros a serem ajustados.

b) Método de Análise Diferencial de Dados Cinéticos

A taxa da reação é avaliada diretamente pela diferenciação das curvas cinéticas. A expressão que nos permite determinar a taxa de reação nos reatores diferenciais é dada pela equação (2.3),

$$(-r_A) = \frac{dX_A}{d\left(\frac{W}{F_{A0}}\right)} \quad (2.3)$$

A equação (2.3) mostra que a taxa de reação em qualquer conversão é simplesmente a inclinação da curva nesse ponto. A série de dados sobre a velocidade versus a concentração assim obtida pode ser analisada para chegarmos à equação da taxa.

Um dos métodos para obter a inclinação da reta tangente à curva cinética em um dado valor de conversão é o método gráfico.

2.10.4 Equações para a Taxa de uma Reação Química

A determinação de um mecanismo de uma reação e a correspondente equação da taxa tem importante papel não somente como fonte de informação teórica mas também para aplicações práticas em projeto e otimização de processos.

Em geral, a taxa de uma reação é uma função das variáveis independentes que descrevem o estado do sistema e pode ser expressa como:

$$r_i = f(T, P, P_i, k) \quad (2.4)$$

onde:

r_i : taxa de reação do componente i

T : temperatura da reação

P : Pressão total

P_i : pressão parcial dos componentes

k : vetor de constantes cinéticas

Em muitos casos é possível usar correlações empíricas do tipo lei de potências exprimindo a taxa da reação como,

$$r_i = -k P_A^a P_B^b \quad (2.5)$$

em que k obedece à lei de Arrhenius expressa como,

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.6)$$

Nesta equação k_0 é chamado fator de frequência e é expresso nas mesmas unidades que k , a constante da taxa de reação. A energia de ativação E foi considerada

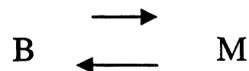
por Arrhenius como a quantidade de energia que excede o nível médio de energia que as reações devem ter para que se processem (HILL, 1977).

Para uma reação catalítica gás-sólido, de acordo com a teoria de Hougen e Watson a equação da taxa da reação pode ser descrita como (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987),

$$r_i = \frac{k \prod_{i=1}^j (K_i P_i)^{\delta_i}}{\left(1 + \sum_{i=1}^j K_i^m P_i^m\right)^n} \quad (2.7)$$

onde k é a constante da taxa, δ_i a ordem da reação com respeito ao componente i . O denominador expressa a competição dos sítios pelos componentes do sistema e os K_i são as constantes de equilíbrio de adsorção de Langmuir. O expoente m é igual a 1 para a adsorção molecular ou $\frac{1}{2}$ se a adsorção da molécula ocorre dissociativamente. Usualmente n é igual a 1 ou 2, conforme o número de sítios ativos envolvidos.

Considerando uma reação de isomerização catalítica reversível:

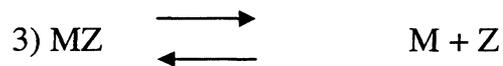


Supondo o seguinte mecanismo:

1. Uma molécula de B é adsorvida num centro ativo.
2. A molécula sofre isomerização originando M adsorvido.
3. O isômero M desorve, deixando livre o centro ativo ao qual estava adsorvido.

Designado por Z o centro ativo:





Constantes de equilíbrio em cada etapa:

$$K_1 = \frac{(BZ)}{P_B(Z)}$$

$$K_2 = \frac{(MZ)}{(BZ)}$$

$$K_3 = \frac{P_M(Z)}{(MZ)}$$

1º Caso: Adsorção controlante

$$r = k_1 P_B(Z) - k_{-1} (BZ)$$

em que k_1 e k_{-1} são as constantes da taxa para a reação no sentido direto e inverso respectivamente, as etapas 2 e 3 consideram-se em equilíbrio. A equação da taxa contém as incógnitas (Z) e (BZ) que devem exprimir em termos das variáveis mensuráveis e das constantes de equilíbrio K_2 e K_3 (K_1 não pode ser usado pois é a etapa controlante e não está, portanto, em equilíbrio).

$$\left. \begin{array}{l} (BZ) = \frac{(MZ)}{K_2} \\ (MZ) = \frac{P_M(Z)}{K_3} \end{array} \right\} (BZ) = \frac{P_M(Z)}{K_3 K_2}$$

$$r = k_1 P_B(Z) - k_{-1} \frac{P_M(Z)}{K_3 K_2}$$

$$r = k_1(Z) \left(P_B - \frac{P_M}{K} \right)$$

$K = K_1 K_2 K_3$ (Constante de equilíbrio da reação global)

Considerando agora que o número total de centros ativos é constante e sendo L a sua concentração, tem-se:

$$L = (Z) + (BZ) + (MZ) = (Z) + \frac{P_M(Z)}{K_3 K_2} + \frac{P_M(Z)}{K_3}$$

$$\text{onde } (Z) = \frac{L}{1 + \frac{P_M}{K_3 K_2} + \frac{P_M}{K_3}}$$

$$r = \frac{k_1 L \left(P_B - \frac{P_M}{K} \right)}{1 + \frac{P_M}{K_2 K_3} + \frac{P_M}{K_3}} = \frac{k' \left(P_B - \frac{P_M}{K} \right)}{\left(1 + \frac{K_B}{K} P_M + K_M P_M \right)}$$

em que :

$$k' = k_1 L$$

$K_B = K_1 =$ constante de equilíbrio de adsorção de B

$$K_2 K_3 = K_1 / K = K / K_B$$

$K_M = 1 / K_3 =$ constante de equilíbrio de dessorção de M

Sendo $L = (Z) + (BZ) + (MZ)$ se obtém dividindo por L

$$1 = \theta_v + \theta_B + \theta_M$$

Na equação de velocidade três termos podem ser identificados:

a) um termo cinético k'

b) uma força motriz:

$$\left(P_B - \frac{P_M}{K} \right)$$

c) um termo de adsorção (o denominador)

2º Caso: Reação de Superfície Controlante

A equação de velocidade para esta etapa será:

$$r = k_2(BZ) - k_{-2}(MZ)$$

por um procedimento análogo ao anterior chega-se a:

$$r = \frac{k'' \left(P_B - \frac{P_M}{K} \right)}{(1 + K_B P_B + K_M P_M)}$$

em que :

$$k'' = k_2 K_1 L$$

3º Caso: Dessorção de M controlante

$$r = k_3(MZ) - k_{-3}P_M(Z)$$

$$r = \frac{k''' \left(P_B - \frac{P_M}{K} \right)}{(1 + K_B P_B + K K_M P_B)}$$

em que:

$$k''' = k_3 K_1 K_2 L$$

2.10.5 Métodos de Ajuste de Curvas

Os métodos de ajuste de curvas são fundamentais para verificação da validade e a determinação dos parâmetros de um dado modelo matemático que se aplica à análise de dados experimentais.

Esses métodos são estimadores dos parâmetros que se quer ajustar. A verificação do melhor modelo é dada pela comparação dos desvios padrão dos parâmetros estimados e da comparação dos resíduos entre os dados experimentais e os obtidos pelo modelo ajustado.

A escolha do método de ajuste dependerá do conhecimento das funções distribuição de erros das variáveis experimentais. Em geral admite-se que essas variáveis estejam sujeitas a erros experimentais dados por uma distribuição gaussiana normal.

Em catálise heterogênea a estimativa dos parâmetros de um modelo é feita pela definição de função objetivo. Os desvios entre o valor predito pelo modelo e os dados experimentais, ou seja, os resíduos. Representados por essa função devem ser minimizados.

A determinação dos parâmetros cinéticos deve se feita através da minimização de funções objetivo,

$$s_1 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{W}{F_{\text{teórico}}} - \frac{W}{F_{\text{experimental}}} \right)^2$$

$$S_2 = \sum_{i=1}^n (X_{\text{teórico}} - X_{\text{experimental}})^2$$

Muitos algoritmos matemáticos têm sido propostos para resolver estas funções objetivo, os mais empregados são o método dos mínimos quadrados, mínimos quadrados ponderados e o método da máxima verossimilhança.

Geralmente os modelos cinéticos são não lineares nos parâmetros ajustados e isto implica em certas complicações tais como, a necessidade de técnicas iterativas.

Em modelos de catálise heterogênea, a simples estimativa dos parâmetros e suas regiões de confiança não são suficientes para se aceitar o modelo como válido.

Uma segunda análise deve ser efetuada. Em particular, as constantes da taxa de adsorção devem ser positivas, o gráfico do logaritmo da constante da taxa contra o inverso da temperatura absoluta deve ser linear com inclinação negativa. Finalmente os resíduos entre os valores experimentais e valores preditos pelo modelo devem estar distribuídos aleatoriamente.

Satisfeitas as condições do ajuste e verificado o comportamento dos parâmetros ajustados pode-se afirmar que o modelo proposto ajusta os dados experimentais (KASKANTZIS, 1991).

2.11 COLETA DOS DADOS CINÉTICOS

A coleta dos dados cinéticos para obtenção da taxa de reação e avaliação do comportamento do catalisador, conforme descrito (WEINSCHUTZ, 1999) deve atender os requisitos abaixo:

- Isotermicidade do leito catalítico
- Efeitos difusivos
- Inexistência de caminhos preferenciais
- Condições de reprodutibilidade

É necessário manter condições isotérmicas, devido principalmente à grande

sensibilidade da velocidade da reação à temperatura.

Para uma reação química endotérmica ocorrendo na superfície de um sólido, o calor necessário para a reação é transferido do forno para a parede do reator, desta para o leito catalítico e deste para os reagentes. Se houver grande resistência a essa transferência de calor, certamente estabelecem-se fortes gradientes de temperatura axial e radial prejudicando a isothermicidade do leito.

A difusão externa ocorre nos espaços e canais entre as partículas de catalisador. Este tipo de difusão pode ser eliminado pela escolha do tamanho de partícula e das condições de operação.

Para reproduzir os ensaios, com confiabilidade avalia-se o tipo de reator e o seu desempenho nas condições de operação utilizadas.

Para a escolha do reator vários fatores devem ser analisados. Abaixo são citados os principais (FOGLER, 1992):

- facilidade de construção
- montagem e operação
- manutenção das condições operacionais
- flexibilidade para as mudanças dessas condições.
- confiabilidade e precisão das medidas dos parâmetros de operação do reator
- tipo de reação a ser estudada
- efetivo quanto ao contato catalisador e reagente
- facilidade na retirada de amostras para posterior análise

Para reações catalíticas heterogêneas gás-sólido um dos tipos de reatores mais utilizados é o reator tubular de leito fixo, operando em um único passo e sem reciclo (WEINSCHUTZ, 1999).

Um reator tubular pode ser qualquer reator que opere de forma contínua, no qual existe um movimento em regime permanente de um ou todos os reagentes em uma direção espacial escolhida.

O catalisador é montado formando um leito fixo de partículas, através do qual

percorre o reagente, seja na fase líquida ou gás. Quando opera como reator integral a conversão dos reagentes é elevada.

Este tipo de reator permite a obtenção de um modelo matemático simples, recorrendo-se a algumas hipóteses simplificadoras. Tais hipóteses incluem: velocidade, composição e temperatura constantes ao longo de qualquer seção transversal ao escoamento do reator e a inexistência de efeitos difusivos tanto para o transporte de massa quanto para o de calor nas direções radial e longitudinal do reator.

Em processos catalíticos heterogêneos a transformação química ocorre na superfície dos poros catalíticos, de modo que o processo no reator envolve necessariamente a transferência de calor e massa entre a mistura e as partículas do catalisador. No entanto, as resistências a esse transporte podem ser minimizadas, dependendo das condições operacionais e de detalhes geométricos do catalisador e do reator, evitando-se que limitem a taxa da reação (WEINSCHUTZ, 1999).

Uma desvantagem deste tipo de reator é alcançar condições isotérmicas em todo o leito. Este problema pode ser minimizado diluindo o catalisador em material inerte e tendo altas taxas de transferência térmica. Mesmo assim, em reações altamente exotérmicas ou endotérmicas podem existir variações significativas na temperatura.

Pode ocorrer também, a formação de canais preferenciais, portanto, deve-se tomar o máximo cuidado na distribuição da fase gasosa ou líquida no leito, mantendo-se superior a 10 a relação entre o comprimento do leito e o diâmetro da partícula de catalisador (WEINSCHUTZ, 1999).

Em um reator de fluxo contínuo, as variáveis independentes que podem ser fixadas são a temperatura, a pressão e a vazão volumétrica da alimentação. A variável dependente é o grau de conversão, (X) . A relação entre a massa de catalisador e a vazão volumétrica, para o reagente limite, é definido como tempo espacial modificado (W/F) .

Para avaliar a atividade do catalisador, uma das maneiras propostas é repetir em intervalos de tempo, testes com as mesmas condições de entrada e processo, e

comparar com resultados anteriores, considerando ausência de condução térmica das partículas do catalisador (SINFELT, 1968).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo relata-se o procedimento experimental empregado para a coleta de dados da reação de isomerização do β -pineno em um reator tubular de leito fixo.

Inicia-se com a apresentação do reagente e material utilizado nos testes experimentais bem como a sua procedência.

A instalação utilizada é descrita e os equipamentos como o vaporizador e o reator são detalhados. As condições operacionais para a coleta de dados estão indicadas. Detalhes sobre a montagem do leito catalítico também são abordados. As condições empregadas nas análises de cromatografia gasosa são apresentadas.

3.1 MATERIAIS

O β -pineno utilizado nos ensaios foi fornecido pela GEROMA DO BRASIL, com uma concentração em torno de 97% de β -pineno e 3% de α -pineno.

O óxido cúprico utilizado como catalisador foi fornecido pela F&M SCIENTIFIC e o aço inoxidável usado como diluente do leito catalítico foi fornecido pela KANTHALL BRASIL LTDA.

3.2 MÉTODOS

Para realizar a reação catalisada do β -pineno em escala de laboratório, montou-se uma instalação experimental no laboratório localizado nas Usinas Piloto, pertencentes ao Departamento de Engenharia Química da UFPR.

A instalação experimental é baseada na desenvolvida pelos autores (SCHEER et al., 1994) a qual é composta de um sistema de alimentação do reagente com controle de vazão e sistema de reação com controle de temperatura. O fluxograma da instalação pode ser visto na Figura 3.1.

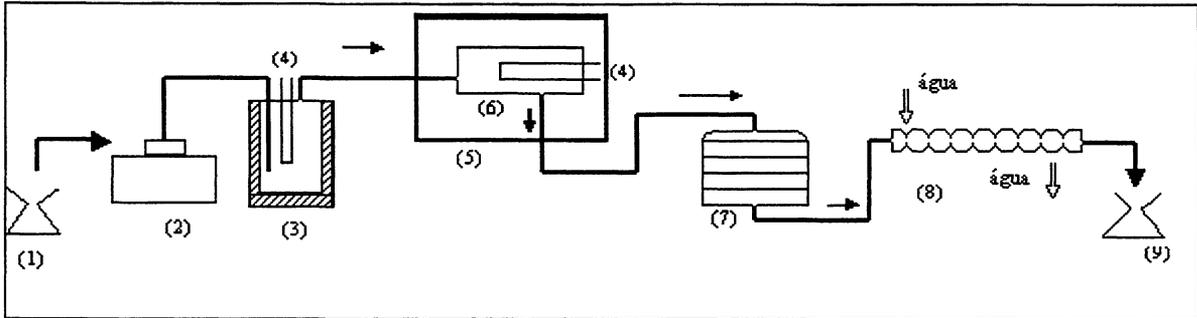


FIGURA 3.1 FLUXOGRAMA DA UNIDADE DE TESTE CATALÍTICO

A unidade de teste catalítico possui os seguintes equipamentos:

- (1) Frasco de alimentação
- (2) Bomba Dosadora Peristáltica
- (3) Vaporizador
- (4) Termopar
- (5) Forno
- (6) Reator
- (7) Resfriador com serpentina
- (8) Condensador de bolas
- (9) Frasco para recebimento dos produtos

O processo pode ser separado em três etapas distintas:

- Sistema de Alimentação do reagente
- Sistema de Reação
- Sistema de Análise

A seguir descreve-se detalhadamente cada uma delas.

3.2.1 Sistema de Alimentação do Reagente

O β -pineno utilizado nos experimentos foi mantido armazenado em frascos escuros e conservado em lugar fresco. O mesmo apresentava-se como um líquido

incolor.

O β -pineno na fase líquida foi alimentado no vaporizador através da bomba dosadora peristáltica, com vazão volumétrica controlada.

O vaporizador, conforme Figura 3.2, era constituído por um tubo cilíndrico de aço inoxidável 316 de 7 cm de altura e 1,84 cm de diâmetro. Possuía três aberturas, com diâmetro aproximadamente de 0,32 cm, sendo uma para a entrada do líquido, outra para a saída do gás e a última para o poço onde era inserido o termopar para medir a temperatura do reagente. O aquecimento foi feito por um forno elétrico. O reagente atingia uma temperatura que variava de 493 K a 523 K, sendo que nesta temperatura já mudava de fase (ponto de ebulição 437 K). Em seguida, era conduzido para o reator.

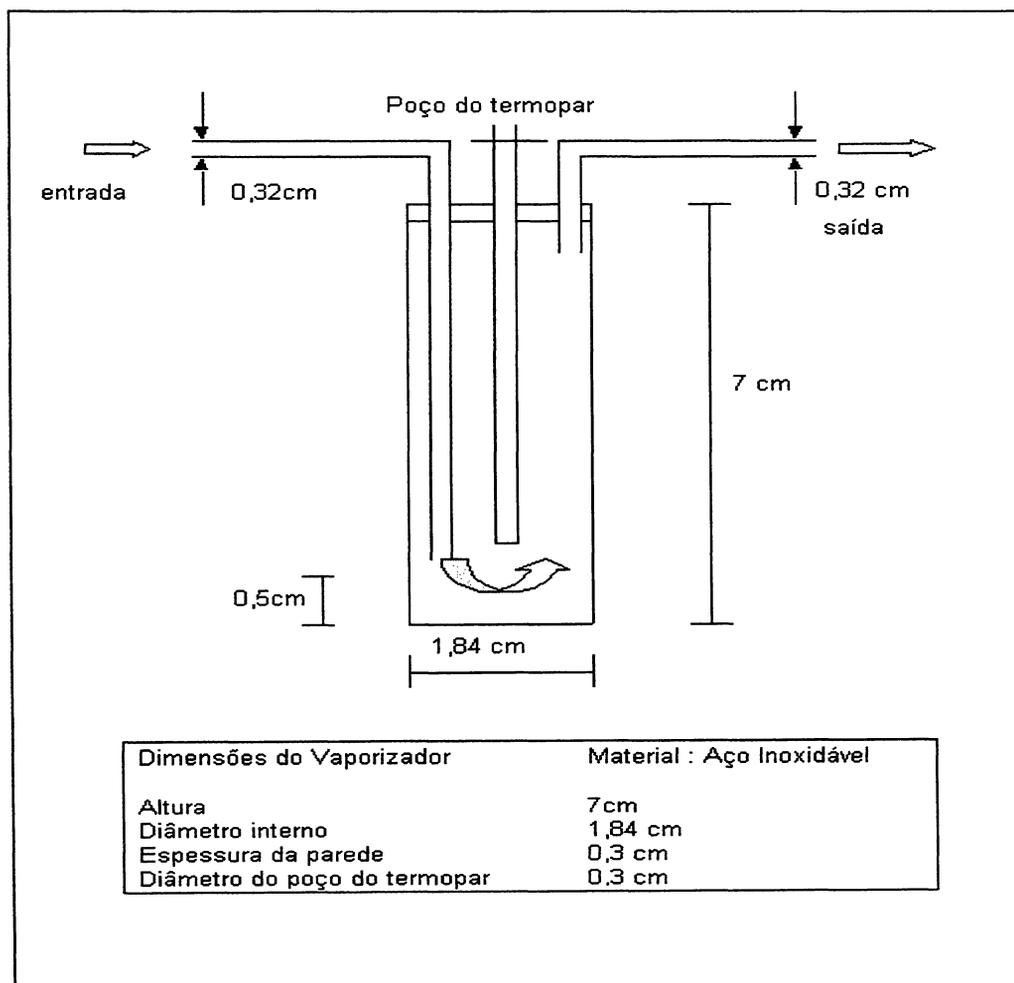


FIGURA 3.2 VAPORIZADOR

3.2.2 Sistema de Reação

O reator, conforme pode ser visto na Figura 3.3, era constituído de um tubo de aço inoxidável 316 com aproximadamente 0,9 cm de diâmetro interno e 9 cm de comprimento, localizado na posição horizontal e central no forno.

O fluido, na fase vapor, ao entrar no reator era aquecido eletricamente pelo forno até atingir a temperatura necessária para a isomerização do β -pineno. A temperatura era medida, ao longo do leito catalítico, por um termopar Ferro-Constantã, inserido no reator em poço de termopar. A faixa de temperatura de operação foi de 573 K a 773 K. Nessa etapa ocorreu a quebra e rearranjo molecular do β -pineno em mirceno, limoneno e outros subprodutos conforme verificado após análise dos cromatogramas.

O leito catalítico iniciava-se a 3 cm de distância da entrada do reator e ocupava 2,5 cm do comprimento total. O volume do leito catalítico é $0,0158 \text{ cm}^3$ e a densidade aparente do leito era $31,64 \text{ g cm}^{-3}$.

A mistura terpênica proveniente do reator seguia para uma serpentina de aço inoxidável 316, onde o produto era inicialmente resfriado. A serpentina estava imersa em um banho de gelo com propileno glicol, que mantinha a temperatura abaixo de 273 K. Durante a passagem pela serpentina, os produtos da reação e o que não foi convertido do β -pineno eram resfriados rapidamente para interromper a reação, evitando-se a geração de subprodutos de degradação. Finalmente, a mistura terpênica passava pelo condensador de bolas para total condensação dos produtos.

As amostras foram recolhidas em erlenmeyer e armazenadas em tubos de vidro e levadas ao refrigerador até posterior encaminhamento para análise.

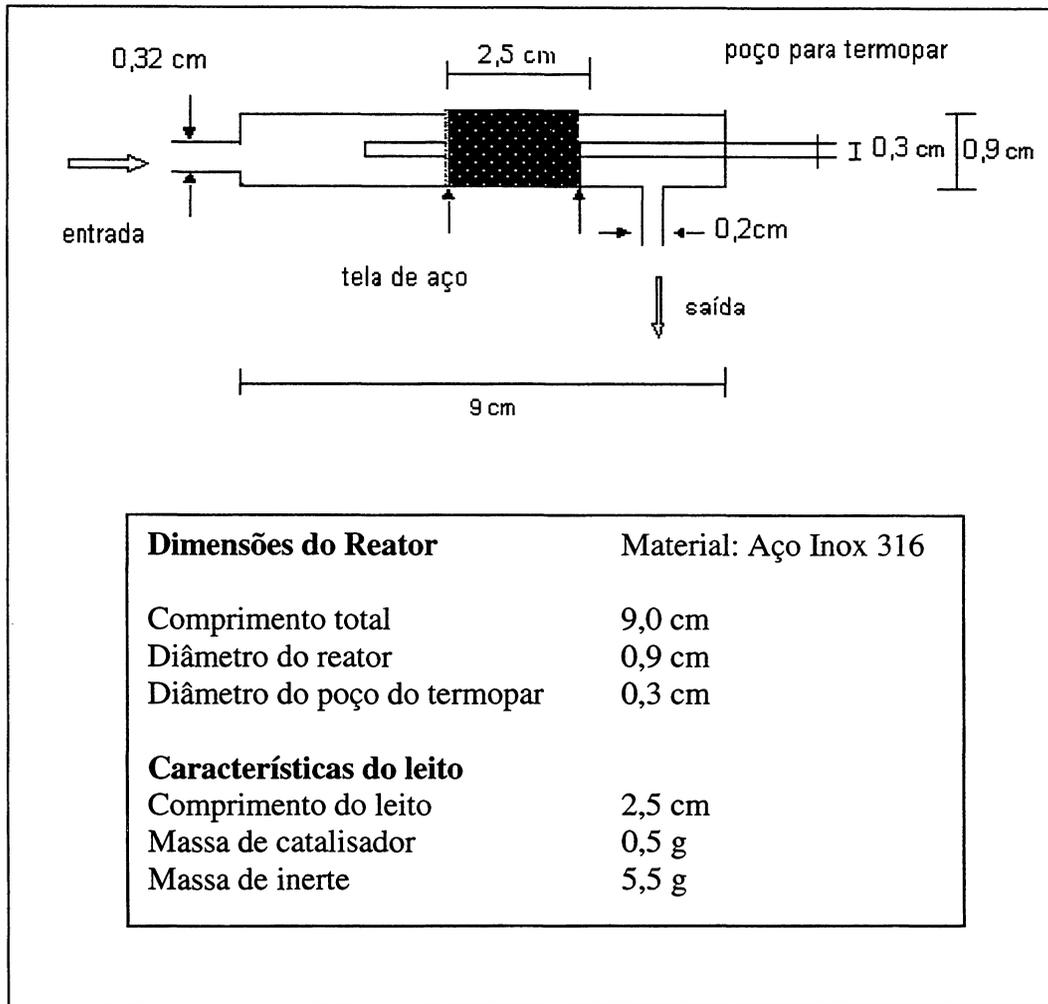


FIGURA 3.3 REATOR TUBULAR DE LEITO FIXO

3.2.3 Sistema de Análise

As amostras foram analisadas no laboratório da empresa GEROMA DO BRASIL, via cromatografia gasosa. Na Tabela 3.1 encontram-se os dados referentes ao cromatógrafo usado nas análises.

TABELA 3.1 DADOS DO CROMATÓGRAFO USADO NAS ANÁLISES

Tipo do cromatógrafo:	HP 6850
Provido de detector de ionização de chama operando nas seguintes condições:	
Temperatura do vaporizador:	523 K
Fluxo de nitrogênio:	30 ml/min
Fluxo de hidrogênio:	30 ml/min
Fluxo de ar sintético:	250 ml/min
Tipo de coluna:	Capilar tipo “Methyl Silicone Fluid” (HP101), com 50 m de comprimento e 0,2 mm de espessura de filme.

Inicialmente a coluna era mantida na temperatura de 353 K durante 22 minutos, aumentando-se 20 K por minuto até atingir a temperatura de 493 K.

Para identificação dos picos, utilizavam-se padrões, identificando-se primeiramente as substâncias puras para então comparar seus tempos de residência.

Um cromatograma típico usando uma coluna capilar “Methyl Silicone Fluid” pode ser visto na Figura 3.4.

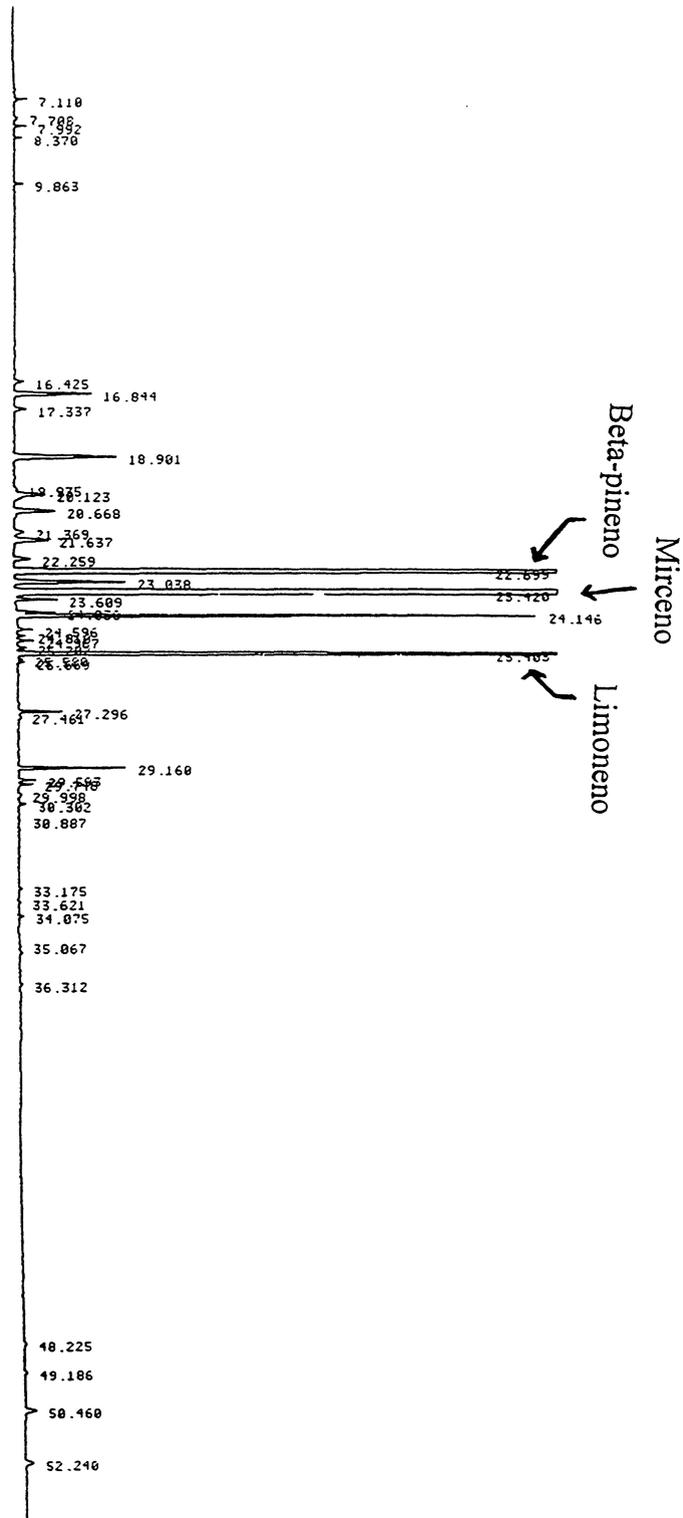


FIGURA 3.4 CROMATOGRAMA DA REAÇÃO DE ISOMERIZAÇÃO CATALÍTICA DO β -PINENO

3.3 OBTENÇÃO DOS DADOS CINÉTICOS

3.3.1 Condições Operacionais

Realizou-se uma série de ensaios preliminares na instalação, os quais permitiram determinar as variáveis do processo a serem medidas e controladas para obtenção dos dados cinéticos. As variáveis controladas foram:

Temperatura do leito	T (K)
Tempo espacial modificado	W/F (gcat min (NI) ⁻¹)

A Tabela 3.2 apresenta as faixas de operação das variáveis do processo, utilizadas na coleta dos dados experimentais e os parâmetros que permaneceram constantes.

TABELA 3.2 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DA UNIDADE DE TESTE CATALÍTICO

Variável	Faixa de Trabalho
Temperatura do leito (T)	573-773 (K)
Tempo espacial modificado (W/F)	0,87-3,04 (gcat min (NI) ⁻¹)
Parâmetros Constantes	
Pressão	atmosférica *
Massa de catalisador	0,5g CuO (óxido cúprico)

* pressão atmosférica na cidade de Curitiba

3.3.2 Montagem do Leito Catalítico

Para a montagem do leito catalítico utilizou-se 0,5 g de partículas de catalisador e aproximadamente 5,5 g de aço inoxidável como diluente. O diluente foi usado para

melhorar a transferência de calor dentro do leito evitando o aparecimento de pontos quentes no catalisador. O leito catalítico foi fixado por duas telas de aço conforme Figura 3.3 e não foi efetuada nenhuma ativação prévia do catalisador. O diâmetro da partícula do catalisador era aproximadamente 0,1 cm, o comprimento do leito era 2,5 cm. Portanto resultou uma relação entre o comprimento do leito e o diâmetro da partícula do catalisador igual a 25.

3.3.3 Procedimento Experimental

A partir do momento em que as condições operacionais eram atingidas aguardava-se o tempo necessário até que o processo entrasse em regime para coletar as amostras. Os incrementos de temperatura entre uma e outra operação foram de 50K.

Acompanhou-se a influência da temperatura e da velocidade de fluxo do reagente sobre a distribuição de produtos e a percentagem de conversão da reação estudada. Foram realizadas em datas diferentes três análises para cada condição experimental. No total foram realizadas 60 corridas (cada análise corresponde a uma corrida).

Considerou-se a temperatura do reator e o tempo espacial modificado (W/F) definido como a razão entre a massa de catalisador e a vazão volumétrica do reagente como variáveis independentes e o grau de conversão do β -pineno como variável dependente.

Nos experimentos, os efeitos de transferência de calor e de massa por difusão nas interfaces e intrapartículas no sentido radial, foram considerados nulos, devido ao tamanho reduzido do diâmetro do reator. Os gradientes axiais foram atenuados utilizando-se leito de catalisador de pequeno comprimento e operando-se em condições de baixo tempo de residência. Considerou-se ausência de condução térmica nas partículas do catalisador.

Para avaliação da atividade do catalisador, repetiu-se alguns ensaios na

condição de operação ($T=773\text{ K}$ e $W/F=2,03\text{ gcat min (NI)}^{-1}$) e comparou-se com os resultados anteriormente obtidos na mesma condição de operação.

Para o tratamento estatístico dos dados utilizou-se o software Minitab® e para o cálculo dos parâmetros da equação da taxa o software Statistica®.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse ítem relata-se os resultados obtidos nos ensaios preliminares sem catalisador e a definição das faixas de operação das variáveis no teste catalítico. A isotermicidade do leito catalítico bem como a estabilidade do catalisador também são mostradas.

A influência da temperatura e do tempo espacial na conversão do β -pineno é mostrado, bem como a seletividade da reação para mirceno.

Os modelos propostos para a taxa de reação são apresentados, assim como as constantes da Equação de Arrhenius.

4.1 TESTES PRELIMINARES

Realizou-se ensaios iniciais no reator sem a presença de catalisador para avaliar a conversão do β -pineno. Posteriormente novos ensaios foram realizados com catalisador para definir as faixas de operação das variáveis a serem controladas na unidade de teste catalítico.

4.1.1 Testes sem Catalisador

Resultados obtidos sem catalisador para o tempo espacial de 1,63 minutos (vazão de alimentação igual a $1,8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) podem ser vistos na Tabela 3.3.

Houve dificuldade para manter as condições de isotermicidade em todo o comprimento do reator, o que comprometeu o teste para avaliar a conversão do β -pineno em outros tempos espaciais.

TABELA 3.3 RESULTADOS SEM CATALISADOR PARA A REAÇÃO DE ISOMERIZAÇÃO DO β -PINENO PARA TEMPO ESPACIAL IGUAL A 1,63 MINUTOS

Temperatura (K)	β -pineno convertido (%)	Conversão em mirceno (%)	Conversão em outros compostos (%)
573	1,12	1,0	0,12
623	6,55	5,81	0,74
673	34,18	27,17	7,01
723	77,65	58,45	19,20
773	94,50	70,23	24,27

4.1.2 Definição das Faixas de Operação das Variáveis na Unidade de Teste Catalítico

4.1.2.1 Temperatura

Limite inferior: 573 K

Foi definido pelos resultados do cromatograma, no qual verificou-se que praticamente não houve conversão do reagente. A aparência da amostra, após passar pela unidade catalítica, confirmou visualmente este resultado, apresentando o mesmo aspecto do reagente puro.

Limite superior: 773 K

Foi definido pelos resultados analisados do cromatograma pois nessa temperatura praticamente todo o reagente foi convertido a produtos.

Acima desse limite à temperatura de 823 K nas condições de tempos espaciais modificados estudados verificou-se que a amostra apresentava uma cor escura e um odor desagradável, devido a formação de compostos de degradação.

4.1.2.2 Tempo espacial modificado (W/F)

Limite inferior: vazão de alimentação do reagente = $1,2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

Definido pela capacidade mínima controlada pela bomba dosadora.

Limite superior: vazão de alimentação do reagente = $4,2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

Definido pela capacidade máxima controlada pelo vaporizador .

4.2 CONDIÇÕES OPERACIONAIS

A instalação experimental permitiu um bom controle das condições de operação em todas as faixas de temperatura e tempo espacial modificado. Mediu-se a temperatura do leito catalítico no início, no meio e no final do leito, sendo considerada uma variação máxima aceitável de 2% entre os pontos.

A temperatura média no leito catalítico apresentou uma variação máxima de 5 K conforme mostra a Tabela 3.4, portanto esta variação é menor que os 2% aceitáveis.

TABELA 3.4 TEMPERATURA MÉDIA NO LEITO CATALÍTICO

Temperatura Selecionada	W/F (gcat min (NI) ⁻¹)				W/F(gcat min (NI) ⁻¹)			
	3,04	2,03	1,22	0,87	3,04	2,03	1,22	0,87
(K)	Temperatura Média (K)				Δ T (K)			
573	576	578	578	576	3	5	5	3
623	623	627	624	626	0	4	1	3
673	676	676	678	673	3	3	5	0
723	724	725	728	727	1	2	5	4
773	778	773	776	776	5	0	3	3

4.3 ATIVIDADE DO CATALISADOR

Para verificar a estabilidade do catalisador, reproduziu-se os ensaios na condição em que se obteve as maiores conversões para mirceno (temperatura de 773 K e tempo espacial modificado 2,03 gcat min (NL)⁻¹). A estabilidade foi comprovada pela verificação da reprodução de resultados dentro da faixa de variação de no máximo 5%. Os resultados obtidos e as comparações podem ser vistos na Tabela 3.5.

TABELA 3.5 VALORES DE CONVERSÕES (X), NAS CONDIÇÕES DE T=773 K E W/F=2,03 GCAT MIN (NL)⁻¹

	Xt β -pineno	Xm	Xo
	%	%	%
Ensaio	94,05	73,79	20,26
20/4/2002			
Repetição	92,17	70,28	21,89
17/05/2002			

Onde: Xt β -pineno = conversão total de β -pineno; Xm= conversão em mirceno;
Xo= conversão em outros produtos

4.4 EFEITO DA TEMPERATURA E DO TEMPO ESPACIAL MODIFICADO

O Gráfico 4.1 mostra a conversão do β -pineno em função da temperatura e do tempo espacial modificado (W/F). Observa-se que abaixo de 623 K praticamente nada de β -pineno é convertido. A conversão aumenta com a temperatura. O tempo espacial modificado exerce pouca influência sobre a conversão do β -pineno.

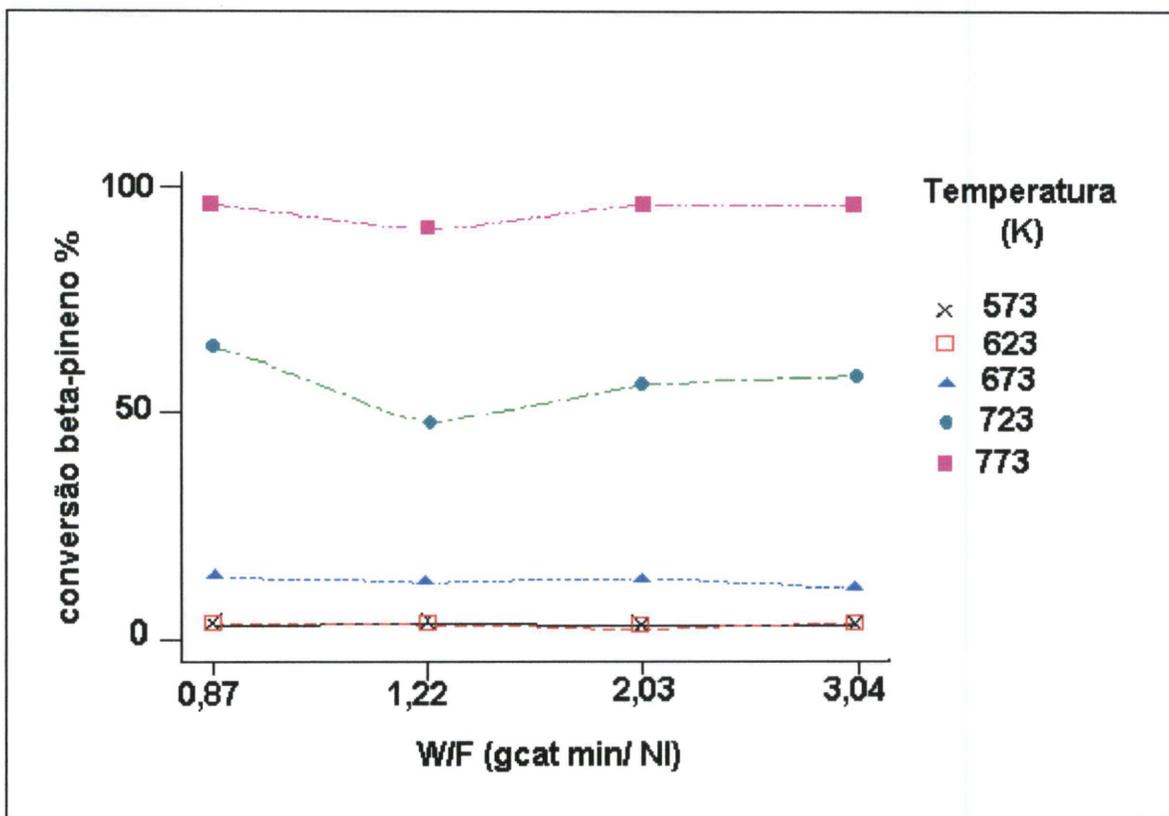


GRÁFICO 4.1 CONVERSÃO DO β -PINENO EM FUNÇÃO DO TEMPO ESPACIAL MODIFICADO E TEMPERATURA

Para temperaturas acima de 623 K, pode-se observar pelo Gráfico 4.2, que a conversão de β -pineno aumenta atingindo uma conversão total (97%) na temperatura de 773 K.

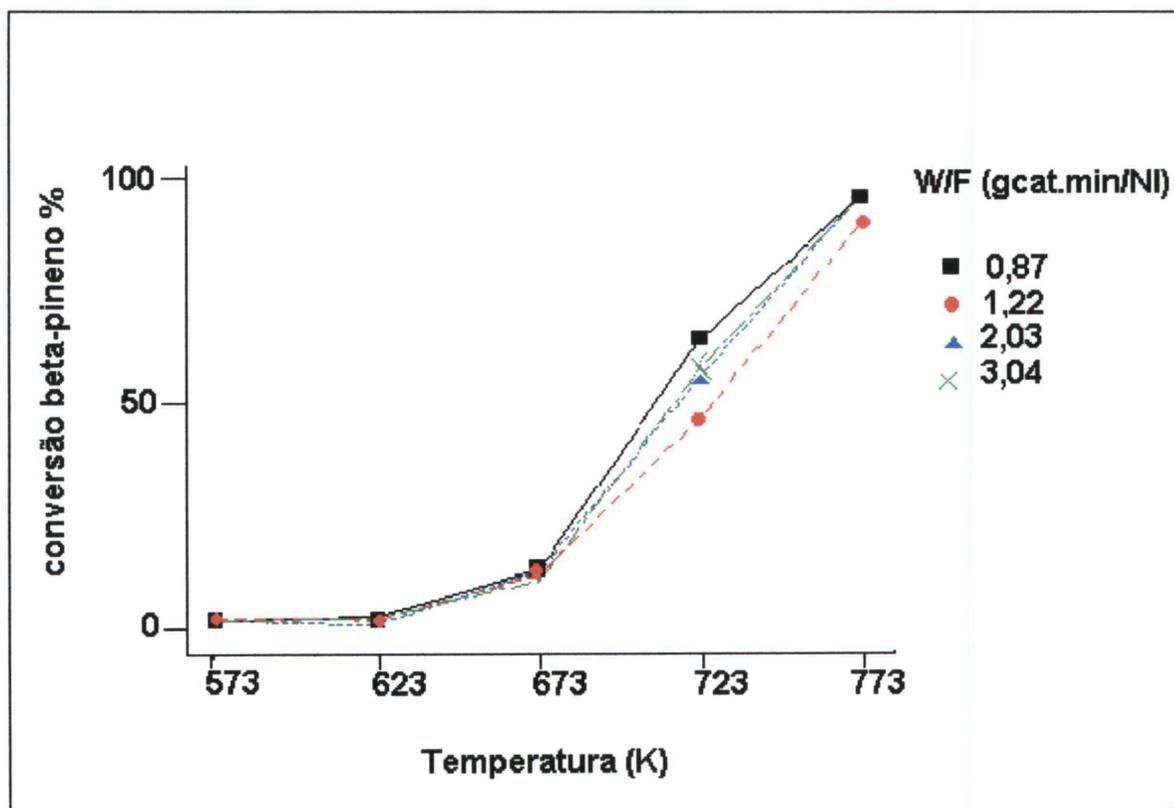


GRÁFICO 4.2 CONVERSÃO DO β -PINENO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E TEMPO ESPACIAL MODIFICADO

O Gráfico 4.3, por sua vez, mostra a conversão do β -pineno em mirceno em função da temperatura e tempo espacial modificado (W/F). Observa-se, que a conversão do β -pineno para mirceno aumenta com a temperatura a partir de 673 K. Obteve-se o maior grau de conversão na temperatura de 773 K atingindo 71% em mirceno.

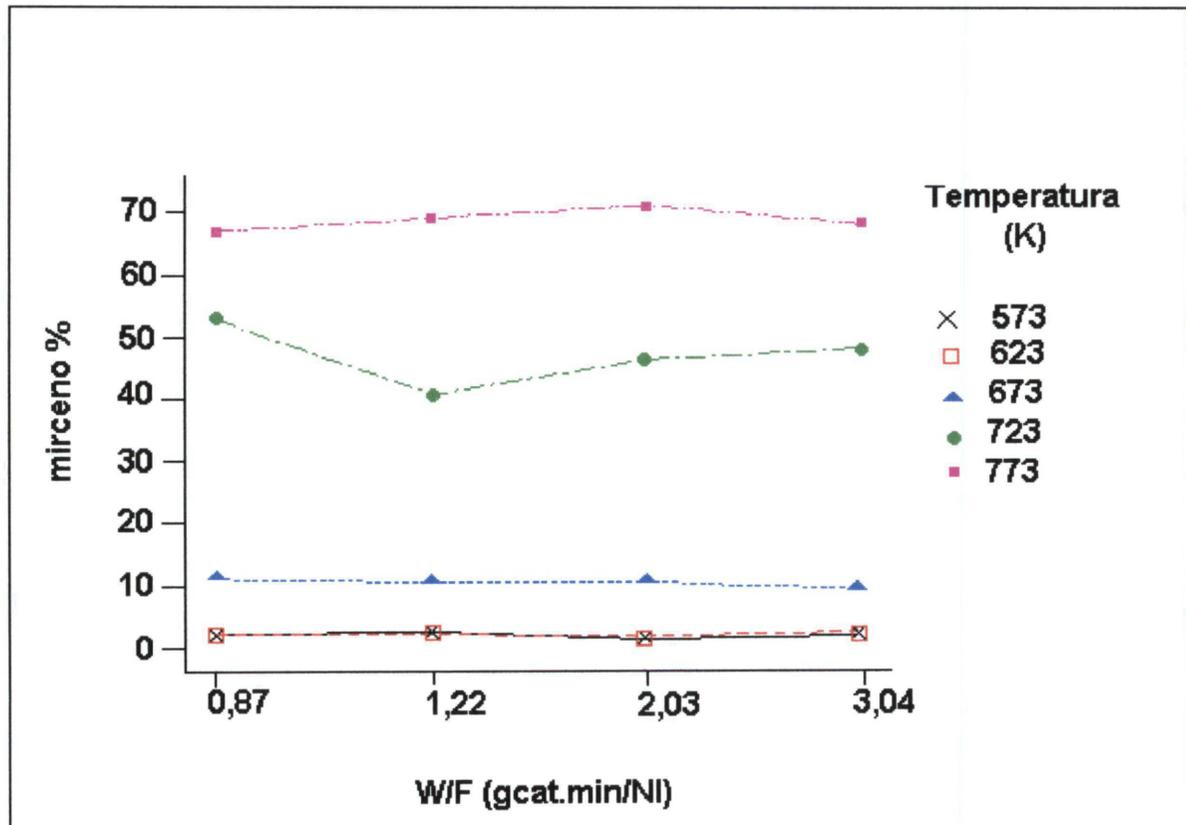


GRÁFICO 4.3 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E TEMPO ESPACIAL MODIFICADO NA FORMAÇÃO DE MIRCENO EM %

O Gráfico 4.4 mostra a influência dos parâmetros T e W/F na conversão do β -pineno para mirceno. Analisando-se as variáveis sem as interações verifica-se que a temperatura exerce maior influência na conversão do β -pineno para mirceno do que o tempo espacial modificado (W/F) nas condições estudadas. Entre os 5 níveis de temperatura avaliados verificou-se que entre 673 e 723 K houve maior acréscimo de conversão para mirceno.

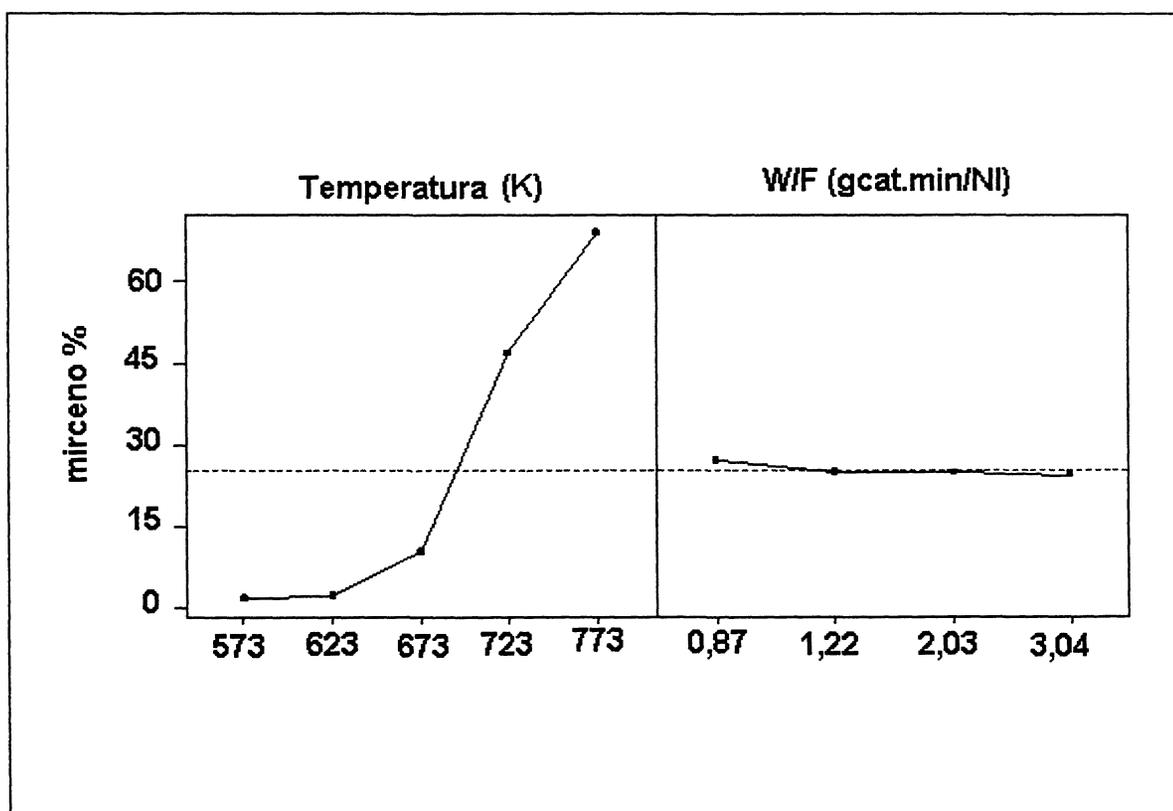


GRÁFICO 4.4 INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS TEMPERATURA E TEMPO ESPACIAL MODIFICADO SEPARADAMENTE NA CONVERSÃO DO β -PINENO PARA MIRCENO

O Gráfico 4.5 relaciona o consumo de β -pineno e a formação de mirceno e dos outros compostos em função da temperatura, para o tempo espacial modificado de $1,22 \text{ gcat min (NL)}^{-1}$. Verifica-se o aumento do mirceno e de outros compostos com o aumento da temperatura de reação. No anexo B encontram-se os gráficos obtidos para todos os (W/F) estudados.

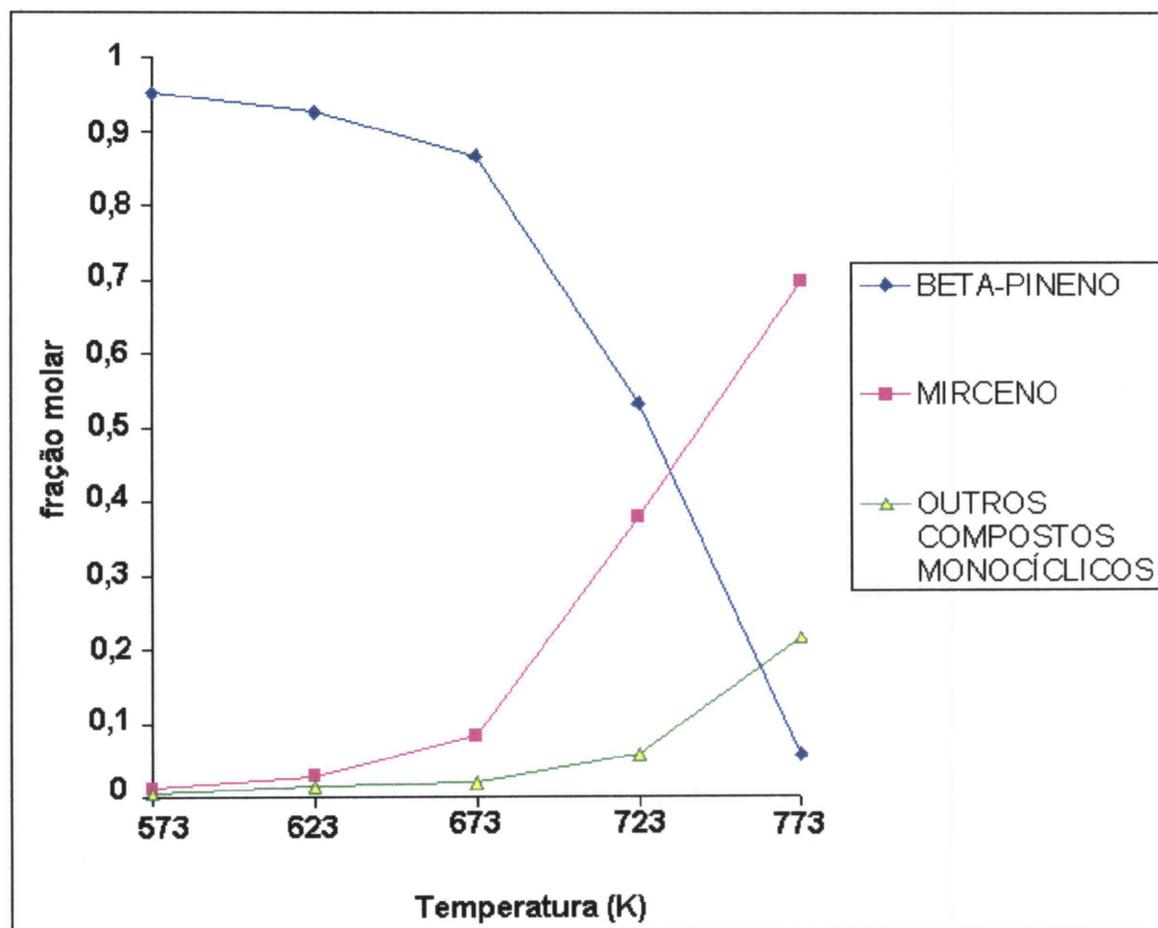


GRÁFICO 4. 5 FRAÇÃO MOLAR DOS COMPOSTOS DA REAÇÃO DE PIRÓLISE CATALISADA DO β -PINENO PARA $W/F= 1,22 \text{ GCAT MIN (NL)}^{-1}$

4.5 SELETIVIDADE

Quanto à seletividade do β -pineno para mirceno utilizando óxido cúprico como catalisador, pode-se verificar que atingiu um grau máximo de 86,75% (conversão do β -pineno de 43,7%) na temperatura de 723 K e no tempo espacial modificado de 1,22 gcat min NI⁻¹. Na temperatura de 773 K a seletividade ao produto desejado foi de 74% (conversão do β -pineno de 97%). Esses resultados podem ser vistos no Gráfico 4.6.

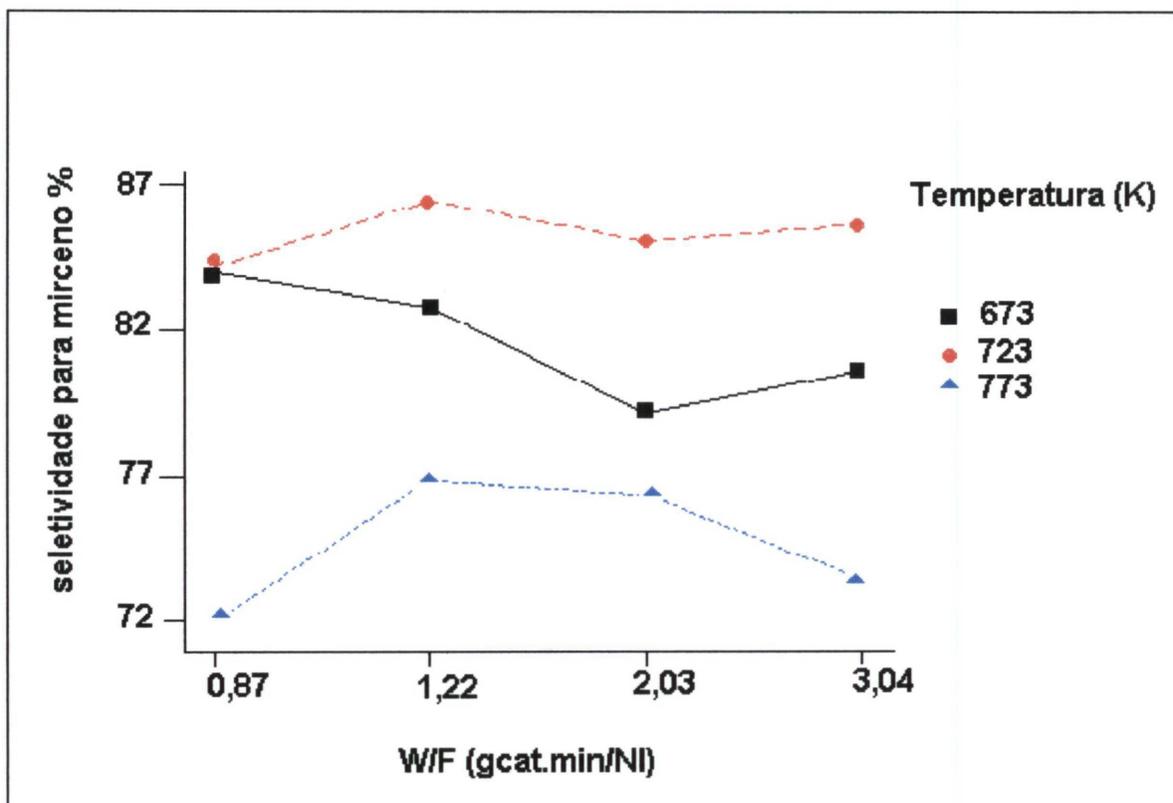


GRÁFICO 4. 6 SELETIVIDADE PARA MIRCENO

Estas análises foram feitas utilizando o aplicativo Minitab ®, no apêndice A encontram-se as listas do programa.

A Tabela 4.1 apresenta os resultados obtidos com e sem catalisador para uma vazão de alimentação do reagente de $1,8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Verifica-se que a seletividade para mirceno sem catalisador diminui com o aumento da temperatura.

TABELA 4.1 ISOMERIZAÇÃO DO β -PINENO EM FASE VAPOR COM E SEM CATALISADOR

Catalisador	Temperatura da Reação (K)	β -pineno convertido %	Distribuição dos produtos obtidos	
			Mirceno %	Outros %
Sem catalisador	673	34	79	21
Sem catalisador	723	58	75	25
Sem catalisador	773	94	74	26
CuO	673	13	77	23
CuO	723	56	83	17
CuO	773	96	74	26

Comparando esses resultados com os obtidos por (COSTA et al., 1996), os quais estão apresentados na Tabela 4.2, quando realizou a reação de pirólise do β -pineno sem catalisador e com polímeros fosfatados pode-se constatar que a seletividade para mirceno sem catalisador encontra-se na faixa de 70 a 79%. A reação com óxido cúprico é mais seletiva para mirceno na temperatura de 723 K do que sem catalisador.

Verifica-se que a seletividade para mirceno em reações catalisadas aumenta com a temperatura até 723 K. Acima de 723 K a dimerização do mirceno pode estar ocorrendo além da formação de outros subprodutos.

TABELA 4.2 ISOMERIZAÇÃO DO β -PINENO EM FASE GÁS SOBRE POLÍMEROS FOSFATADOS

Catalisador	Temperatura da Reação °C	β -pineno convertido %	Distribuição dos produtos obtidos	
			Mirceno	Outros
Polímeros Fosfatados	250	50	0	100
Sem catalisador	250	0	-	-
Sem catalisador	350	23	73	27
Sem catalisador	450	75	73	27

FONTE: (COSTA et al., 1996)

4.6 MODELO DA TAXA DA REAÇÃO

Para se obter a equação da taxa, dois modelos foram testados, a lei de potências e a equação obtida pela teoria de Hougen e Watson.

4.6.1 Modelo Empírico – Lei das Potências

Correlações empíricas do tipo lei de potências podem ser usadas para determinar a equação da taxa conforme equação (2.5). Para a isomerização do β -pineno esta equação adquire a forma:

$$r_B = -k C_B^n \quad (4.1)$$

Os parâmetros cinéticos da equação da taxa (4.1) foram ajustados a partir dos valores calculados de r_B , conforme mostrado no apêndice B, e dos valores das concentrações molares conforme tabela 4.3. O ajuste foi obtido pelo método não linear e o aplicativo utilizado foi o Statistica®.

TABELA 4.3 RESULTADOS DOS TESTES CATALÍTICOS

T	W/F	Xtotal	r _B	C _B	P _B	P _M
		(β-pineno)				
K	gcat min (NI) ⁻¹	%	NI(gcat min) ⁻¹	mol. %	atm	atm
573	0	0	1,8663	97,00	1,0954	0
	0,87	1,72	1,4383	95,33	1,0772	0,0184
	1,22	1,84	1,2661	95,16	1,0753	0,0137
	2,03	2,77	0,8675	94,31	1,0660	0,0134
	3,04	3,49	0,3706	93,62	1,0584	0,0238
623	0	0	4,6431	97,00	1,1910	0
	0,87	3,08	3,0181	94,01	1,1554	0,0220
	1,22	4,41	2,3646	92,59	1,1385	0,0345
	2,03	*	*	*	*	*
	3,04	5,43	-1,0350	91,73	1,1283	0,0450
673	0	0	11,3390	97,00	1,2866	0
	0,87	8,29	7,2865	88,96	1,1832	0,0899
	1,22	10,33	5,6562	86,67	1,1537	0,1072
	2,03	12,04	1,8833	85,32	1,1665	0,1149
	3,04	13,01	-2,8213	84,38	1,1244	0,0131
723	0	0	44,8550	97,00	1,3822	0
	0,87	*	*	*	*	*
	1,22	43,7	24,7377	53,30	0,7782	0,5235
	2,03	56,23	11,3811	42,46	0,6283	0,6387
	3,04	60,73	-5,2734	38,09	0,5680	0,6964
773	0	0	91,9670	97,00	1,4778	0
	0,87	*	*	*	*	*
	1,22	91,28	42,9816	5,72	0,1289	1,0292
	2,03	96,25	10,4584	3,64	0,0981	1,0524
	3,04	97,58	-30,0951	2,35	0,0791	0,9595

Onde: * -resultado não considerado

A Tabela 4.4 apresenta os parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste:

TABELA 4.4 PARÂMETROS CINÉTICOS K E N OBTIDOS PARA A LEI DE POTÊNCIAS

k	T (K)	n	r ²
7,65	573	0,56	0,96
37,07	673	0,235	0,83
47,99	723	0,1889	0,92
61,49	773	0,144	00,91

A tendência do parâmetro k com a temperatura é mostrado no Gráfico 4.7.

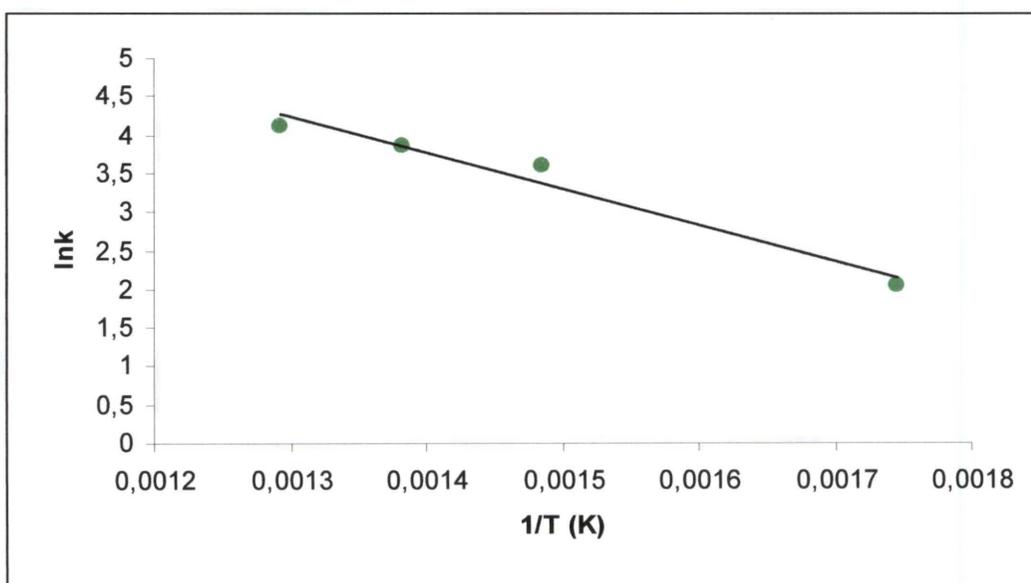


GRÁFICO 4.7 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE O PARÂMETRO K

A influência da temperatura sobre o parâmetro k foi ajustada por uma equação tipo Arrhenius com coeficiente de correlação $r^2 = 0,9633$. Sua forma ajustada é mostrada na equação 4.2:

$$k(T) = 32208,9 \exp(-9377,6/RT) \quad (4.2)$$

onde:

k é a constante cinética em NI/gcat.min

T é a temperatura em K

$R = 8,313 \text{ J (gmol K)}^{-1}$

Pode-se observar na Tabela 4.4 que a ordem da reação é função da temperatura, esta tendência é mostrada no Gráfico 4.8.

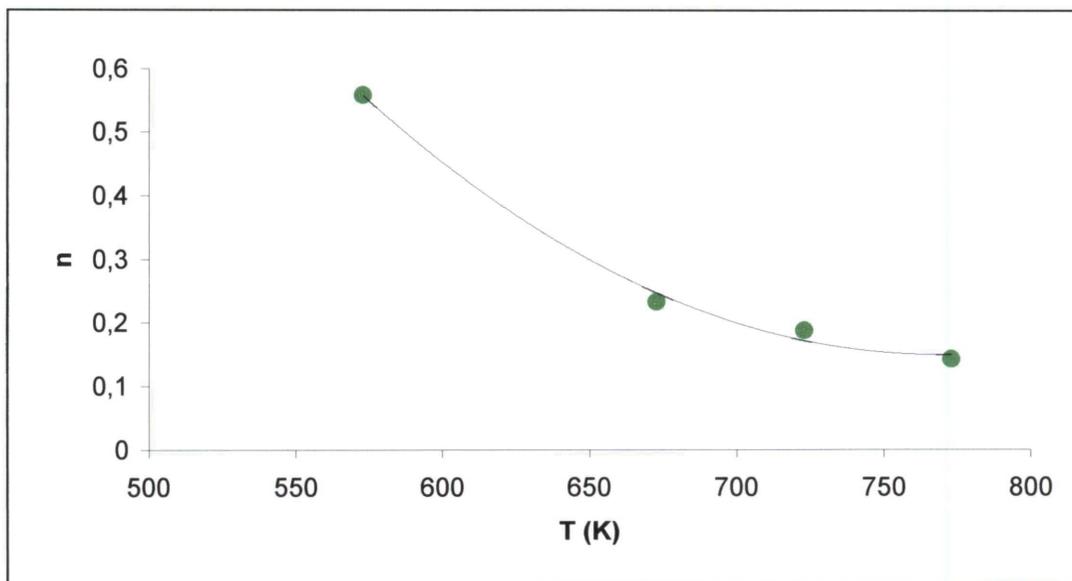


GRÁFICO 4.8 ORDEM DA REAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Este parâmetro foi ajustado segundo um polinômio com coeficiente de correlação $r^2=0,9955$. A sua forma ajustada pode ser vista na equação 4.3:

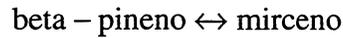
$$n(T) = 1 \times 10^{-5} T^2 - 0,0164 T + 6,4467 \quad (4.3)$$

A equação 4.4 descreve a equação da taxa de consumo de β -pineno através de uma lei de potências.

$$r_B = -32208,9 \exp(-9377,6/RT) C_B^{n(T)} \quad (4.4)$$

4.4.2 Modelo Cinético Hougen-Watson

Considerando uma reação simples de isomerização catalítica onde



1° Caso: Considerando que a adsorção de β -pineno controle a taxa:

$$r = \frac{k_1 L \left(P_B - \frac{P_M}{K} \right)}{1 + \frac{P_M}{K_2 K_3} + \frac{P_M}{K_3}} = \frac{k' \left(P_B - \frac{P_M}{K} \right)}{\left(1 + \frac{K_B}{K} P_M + K_M P_M \right)} \quad (4.5)$$

2° Caso: Considerando que a reação na superfície controle a taxa, adsorção molecular:

$$r = \frac{k'' \left(P_B - \frac{P_M}{K} \right)}{(1 + K_B P_B + K_M P_M)} \quad (4.6)$$

3° Caso: Considerando que a dessorção do mirceno controle a taxa:

$$r = \frac{k''' \left(P_B - \frac{P_M}{K} \right)}{(1 + K_B P_B + K K_M P_B)} \quad (4.7)$$

Para obtenção dos valores dos parâmetros k 's, K , K_B e K_M o aplicativo utilizado foi o Statistica® pelo método não-linear.

Os melhores resultados foram obtidos para a equação (4.5), sugerindo que a etapa controladora é a adsorção do β -pineno. Na Tabela 4.5 encontram-se os valores obtidos para os parâmetros.

TABELA 4.5 PARÂMETROS CINÉTICOS k' , K , K_B E K_M OBTIDOS PARA A TEORIA DE HOUGEN-WATSON

T (K)	k'	K	K_B	K_M	r^2
573	1,250029	0,490690	1,299823	0,178372	0,82
623	3,866217	0,067231	-0,236672	0,029154	0,83
673	9,132342	0,141525	1,528620	-1,66745	0,85
723	33,00586	0,190261	30,90824	1,534944	0,92
773	62,90074	0,145459	62,55742	4,54799	0,83

Os resíduos entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo podem ser verificados através dos gráficos encontrados no apêndice C, os quais mostram que são distribuídos aleatoriamente em todas as faixas de temperatura.

A influência da temperatura sobre o parâmetro k pode ser visto no Gráfico 4.9, foi ajustado por uma equação tipo Arrhenius com um coeficiente de correlação $r^2 = 0,992$ e sua forma ajustada é mostrada na equação (4.8).

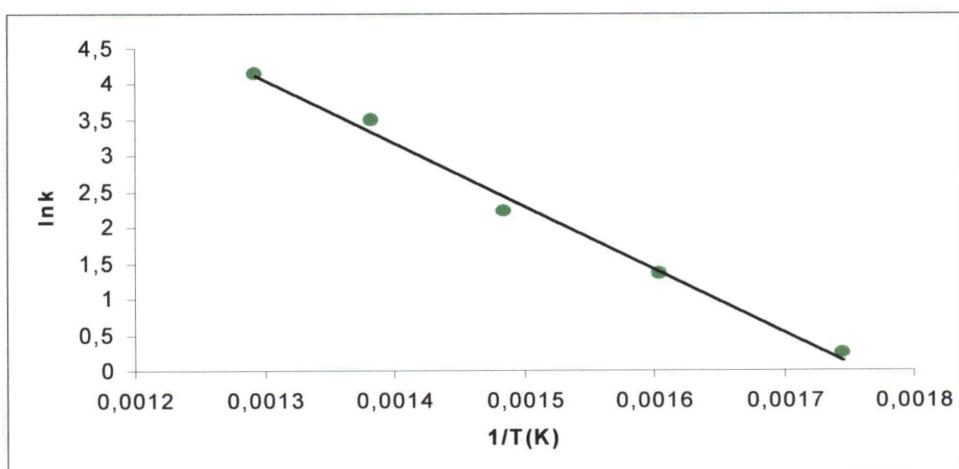


GRÁFICO 4.9 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA SOBRE O PARÂMETRO K

$$k(T) = 0,57532 \times 10^7 \exp(-17567,11/RT) \quad (4.8)$$

onde:

k é a constante cinética em função da temperatura em $\text{gmol (gcat min atm)}^{-1}$

T : temperatura em Kelvin

R : $8,313 \text{ J (gmol K)}^{-1}$

A equação 4.9, descreve a taxa da reação de isomerização catalítica do β -pineno em função da pressão parcial do β -pineno e do mirceno, os valores de K , K_B e K_M variam em função da temperatura. Para as temperaturas de 573 a 773 K os valores podem ser vistos na Tabela 4.5.

$$r = \frac{0,5753 \times 10^7 \exp(-17567,11/RT) \left(P_B - \frac{P_M}{K} \right)}{\left(1 + \frac{K_B}{K} P_M + K_M P_M \right)} \quad (4.9)$$

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Nesse capítulo relacionam-se as conclusões obtidas no trabalho experimental e algumas sugestões para desenvolvimentos futuros.

5.1 CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais e discussões pode-se concluir que:

- 1- A unidade de teste catalítico mostrou-se adequada para estudar a reação de isomerização catalisada do β -pineno, uma vez que todas as variáveis operacionais puderam ser bem controladas e os dados cinéticos coletados em condições aceitas como isotérmicas.
- 2- O mirceno é o principal produto formado na reação de isomerização do β -pineno catalisada com óxido cúprico.
- 3- Abaixo de 623 K praticamente nada de β -pineno é convertido em produtos.
- 4- A conversão do β -pineno aumenta com a temperatura na faixa de 573 a 773 K.
- 5- A conversão do β -pineno atinge um máximo de 97% na temperatura de 773 K com uma seletividade de 74% em mirceno.
- 6- O efeito do tempo espacial modificado (W/F) nas condições estudadas tem muito pouca influência no aumento da conversão do β -pineno para mirceno.
- 7- A seletividade da reação para mirceno com óxido cúprico como catalisador atingiu um grau máximo de 85% na temperatura de 723 K e no tempo espacial de $2,03 \text{ gcat min (NI)}^{-1}$.
- 8- Acima de 723 K a seletividade da reação com catalisador diminui com a temperatura.
- 9- A seletividade para mirceno sem catalisador diminui com o aumento da temperatura acima de 673 K para o tempo espacial de 1,63 minutos.

- 10- A seletividade para mirreno na temperatura de 723 K foi maior na reação catalisada do que na pirólise térmica.
- 11- Entre os dois modelos propostos para determinação da expressão cinética da reação em estudo, a mais provável é a teoria de de Hougen-Watson, na qual os parâmetros da expressão :

$$r = \frac{0,5753 \times 10^7 \exp(-17567,11/RT) \left(P_B - \frac{P_M}{K} \right)}{\left(1 + \frac{K_B}{K} P_M + K_M P_M \right)}$$

foram ajustados aos dados experimentais com uma boa precisão.

- 12- A expressão acima considera a adsorção do β -pineno como etapa limitante da reação.
- 13- Os valores dos parâmetros obtidos para a expressão da taxa são:

$$K_0 = 0,57 \times 10^7 \text{ gmol (gcat min atm)}^{-1}$$

$$E_A = 73.500 \text{ J gmol}^{-1}$$

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

- 1- Realizar novos testes sem catalisador para outras condições operacionais.
- 2- Avaliar outros catalisadores sólidos, estudando as condições operacionais e de pré-tratamento dos catalisadores.
- 3- Otimizar o processo quanto à seletividade do catalisador(óxido cúprico) na faixa de 723 a 773 K trabalhando com superfície de resposta.
- 4- Trabalhar numa faixa mais ampla de W/F para verificar o comportamento da reação quanto a formação do mirceno.
- 5- Síntese do mirceno para obtenção do citral.

6 REFERÊNCIAS

ALLAHVERDIEV, A. I.; IRANDOUST, S.; ANDERSSON, B.; MURZIN, D. Y. Kinetics OF α -pinene enantiomeric isomerization over clinoptilolite. **Applied Catalysis.**, v. 198, p.197-206, 2000.

ALLAHVERDIEV, A. I.; IRANDOUST, S.; MURZIN, D. Y. Isomerization of α -pinene over clinoptilolite. **Journal of Catalysis**, v. 185, p. 352-362, 1999.

ALLINGER, N. L. **Química Orgânica**. 2.ed. Rio de Janeiro: Guanabara dois, 1978 p.673-676

ALMEIDA, N. H. **Determinação da eficiência do recheio estruturado mellapak 550 y na destilação da terebintina em coluna piloto**. São Paulo,1994. Tese (Doutorado em Processos Químicos). Departamento de Engenharia Química. EPUSP, Universidade de São Paulo.

ASSUMPTÃO, R. M.V.; JORDÃO, M.C.S. Qualidade da resina de coníferas. **Silvicultura**, São Paulo, v.8, n. 33, p.14-22,1983.

BARROS,H. J. V.; GUSEVSKAYA, E.V.; FOCA,C.M.; SANTOS,E.N.; BAYON, J.C. **Hidroformilação do mirceno catalisada por complexos de platina(II) estanho(II) e ródio(I)**.Instituto de Ciências Exatas/Programa de Pós Graduação em Química e Universidade Autônoma de Barcelona . Disponível em:< <http://www.ufmg.br/prpg>> Acesso em 15jan 2003.

BESÜN, N.; ÖZKAN,F.; GÜNDÜZ,G. α -pinene isomerization on acid-treated clays. **Applied Catalysis.**, v.224, p.285-297, 2002.

BRITO, J. O . **Goma-Resina de Pinus e óleos Essenciais de Eucalipto: Destaque na Área de Produtos Florestais Não-Madeireiros**. Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais. Disponível em:< <http://www.ipef.br/tecprodutos/gomaeoleos.htm> > Acesso em: 24 set 2002.

BURWELL, R. L.J. The Mechanism of the pyrolyses of pinenes. **J.Am.Chem.Soc.**, v.73, p.4461-4462, 1951.

CARNEIRO, R.A. **Extração de resina coloca o Brasil como segundo maior produtor mundial**. Disponível em:< <http://www.ambiente.sp.gov.br/destaque:pinus.htm>> Acesso em:10 jan 2003.

CIOLA, R. **Introdução à cromatografia em fase gasosa**. São Paulo:Editora da Universidade de São Paulo, 1973.

CORREA, M.P. **Dicionário das plantas úteis do Brasil e das exóticas cultivadas**. Rio de Janeiro: Imprensa Nacional, Rio de Janeiro, 1984. v.1, p. 200-203.

COSTA, A. F. **Farmacognosia**. 4.ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkianl , 1986, v.1.

COSTA, M. C. C.; JOHNSATONE, R. A . W.; WHITTAKER, D. Catalysis of gas and liquid phase ionic and radical rearrangements of α - and β -pinene by metal (IV) phosphate polymers. **Journal of Molecular Catalysis**, v . 104, p. 251-259, 1996.

CUNHA, A. **Aplicações de catálise básica sobre zeólita e outros catalisadores sólidos a reações de interesse em química fina**. Disponível em: <http://www.iq.ufpr.br/pgqo/Docentes/Angelo_Cunha/> Acesso em 15 jan 2003.

FIGUEIREDO, L. J.; RIBEIRO, R. F. **Catálise Heterogênea**. [s.l]: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 2.ed. New Jersey: Prentice-Hall International Inc, 1992.

FUGUITT, R. E.; HAWKINS, J. E. Rate of the thermal isomerization of α -pinene in the liquid phase. **J. Am Chem. Soc.**, v.69, p.319-322, 1947.

GOLDBLATT, L. A.; PALKIN, S. Vapor phase thermal isomerization of α and β -pinene. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 63, p. 3517-3522, 1941.

GONÇALVES, J.A.; GUSSEVSKAYA, E. **Síntese de Novas Fragrâncias do Mirceno via Oxidação Catalisada por Complexos de Paládio (II) em Soluções de Ácido Acético**. Instituto de Ciências Exatas/Programa de Pós Graduação em Química. Disponível em: <<http://www.ufmg.br/prpg>> Acesso em 15 jan 2003.

GORZAWSKI, H.; HOELDERICH, W. F. Preparation of superbases and their use as catalysts for double-bond isomerization. **Journal of Molecular Catalysis**, v.144, p.181-187, 1999.

GUENTHER, E. **Essential Oils**. New York: [s.n], 1949.

HILL, C. G. **An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design**. [s.l]: John Wiley and Sons, 1977.

KASKANTZIS, G.N. **Oxidação do Hidrogênio sobre Catalisador de Paládio Suportado em Alumina**. Campinas, 1991. Tese (Mestrado em Processos Químicos), Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas.

KHARASCH, M. S.; REYNOLDS, W. B. Rearrangements in the Terpene Series. I. Isomerization and Esterification of α -pinene. **J. Org. Chem.**, v.9, p.148-154, 1944

KITRELL, R. J. Mathematical modeling of Chemical Reaction **Advances in Chemical Engineering**. New York: Academic Press., v.8, p.98-181, 1970.

LES DERIVES RESINIQUES ET TERPENIQUES. **Procède de préparation de myrcene et installation pour as mise em ceuvre**. CO7C5122,11/12; C11B9100., 17 JUIN 1974.

LIN, Y.; MA, D.; LU, X. Selective conversion of pinane in to β - pinene catalyzed iridium pentahydride complex. **Journal of Organometallic Chemistry**, v.323, p. 407-409,1987.

MATHUR, P.; KRISHNASAMY, V.; CHANDRASEKHARAN, K. Transformations of β -pinene over platinum- alumina catalyst. Part-1: influence of contact time, temperature and platinum concentration. **J. Am. Chem. Soc.**, v.59, p.970-974, 1982.

MERCK INDEX.: **Encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals**. 10 th. Ed.,New Jersey, 1983.

MINITAB®. **Statistical Software, Release 13, for Windows** .Inc, USA, 2000.

MOSHER, W. A. The acid catalyzed isomerization of α -pinene. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 73, p. 2139-2141, 1947.

NOTHENBERG, M. Indústria pega no breu e anuncia investimentos. **Química e Derivados**, São Paulo, n.248, p.12-15, 1987.

OHNISHI, R.; TANABE, K.; SHINSUKE, M.; THISHIZAKI, T. Isomerization of 2-pinene catalyzed by solid acids. **Bulletin of the Chemistry Società.**, v.47, n.8, p.571-574, 1973.

OZKAN, F.; GUNDUZ, G.; AKPOLAT, O.; BESUN, N.; MURZIN, D. Y. Isomerization of α -pinene over ion-exchanged natural zeolites. **Journal Chemical Engineering**, v.91, p.257-269, 2003

PINTO, A, D, A.; YALIKU, H. Y.; BARROS, C. B. In: **Simpósio de  leos Essenciais 1.**, 1985, São Paulo: Funda o Cargill, 1985.

LES DERIVES RESINIQUES ET TERPENIQUES. **Procede de préparation de myrcene et installation pour as mise em ceuvre.** CO7C5122,11/12; C11B9100., 17 JUN 1974.

ROBERGE, D. R.; BUHL, D; NIEDERER, J. P. M.; HOLDERICH, F.H. Catalytic aspects in the transformation of pinenes to p-cymene. **Journal of Catalysis.** v.215, p. 111-124, 2001.

ROCHA, W, R.; MILAGRE, H. M. S.; ALMEIDA, W. B. On the isomerization of β -pinene: a theoretical study. **Journal of molecular Structure.** v.544, p. 213-220, 2001.

RUNCKEL, W. J.; GOLDBLATT, L. A. Inhibition of myrcene polymerization during storage. **Industrial and Engineering Chemistry.** v.38, n.7 July, p.749-751, 1946.

SANDERMANN, W. Sobre as possibilidades de um aproveitamento económico da resina no Brasil. **Boletim T cnico. IBDF,** Brasília, n.4. p.3-35, 1974

SAVICH, T.R.; GOLBLATT, L. A. The continuous thermal isomerization of α -pinene in the liquid phase. **J.Am.Chem.Soc.** v.67, p.2027-2031, 1945.

SAVICH, T.R.; GOLBLATT, L. A.. **Process for producing myrcene from β -pinene.** CL 260-677 U.S. 2,507,546 May 16,1950. **The American Perfumes.** n..118, 1950

SCHEER, A de P.; ALMEIDA, N. H.; OLIVEIRA, J. S .; TAKADA, C. C. Estudo dos parâmetros para obten o do mirceno a partir da pirólise do β -pineno In: CONGRESSO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 10., 1994, São Paulo.. **Anais... São Paulo: ABEQ, 1994. v.1** p.499-503.

SINFELT, J.H. A simple experimental method for catalytic kinetic studies. **Chemical Engineering Science,** v.23, p.1181-1184, 1968.

SOARES, R.L. **Terebintina Elliottiix Tropicais.** Disponível: <aresb.com.Br/boletimsetout02htm > Acesso em: 10 jan 2003.

SOCIEDADE BRASILEIRA DE SILVICULTURA. **Pinus: Op o para o produtor rural.** O Estado de São Paulo-suplemento Agrícola n  2115. Disponível em: <http://www.sbs.org.br/secure/pesquisa_detalhes.php?id=185&key=goma-resina> Acesso em 25 set.2002.

STATISTICA . **Statistica for Windows, Release 5.0,** Statsoft Inc, USA, 1995

STEINBACH, L.; THEIMER, E. T.; MITZNER, B. M. 1(7),8-p-menthadiene ex pyrolysis of β -pinene. **J.Can.Chem.,** v.42, p. 959-960, 1964.

WEINSCHUTZ, R. **Oxida o Parcial do Etanol sobre Catalisador de Fe-Mo Para Obten o de Aldeídos e Compostos de Condensa o Ald lica.** Campinas, 1999. Tese(Doutorado em Processos Químicos), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

ZEHNER, R. C.; BAIN, J. P. Glidden aromatics. **Drugs and Cosm. Ind.**, v.86, n.3, p-332-333, 1960.

APÊNDICE A

A.1 CONVERSÕES MOLARES E SELETIVIDADE

A conversão molar (X), para o reagente limite, nesse caso o β -pineno, é definida como sendo a razão entre o número de moles consumido desse reagente e o número de moles inicial.

$$X_{\text{beta-pineno}} = \frac{n_{\text{beta-pineno}}^0 - n_{\text{beta-pineno}}}{n_{\text{beta-pineno}}^0} \quad (\text{A.1})$$

A equação que representa a conversão de β -pineno para mirceno:

$$X_{\text{mirceno}} = \frac{n_{\text{mirceno}}}{n_{\text{beta-pineno}}^0} \quad (\text{A.2})$$

A conversão de β -pineno para outros compostos é obtida pela diferença entre a conversão total de β -pineno e a conversão para mirceno:

$$X_{\text{outros}} = X_{\text{beta-pineno}} - X_{\text{mirceno}} \quad (\text{A.3})$$

A seletividade para mirceno é representada pela equação:

$$S_{\text{mirceno}} = \frac{X_{\text{mirceno}}}{X_{\text{beta-pineno}}} \times 100 \quad (\text{A.4})$$

A.2 RESULTADOS DOS TESTES CATALÍTICOS

A Tabela A.1 apresenta os valores de conversão global do β -pineno, conversão de mirceno e seletividade obtidos nos ensaios do teste catalítico.

TABELA A.1 RESULTADOS DO TESTE CATALÍTICO

T (K)	W/F (gcat min (NI) ⁻¹)	Xt (a)	Xt (b)	Xt (c)	Xm (a)	Xm (b)	Xm (c)	S (a)	S (b)	S (c)
573	0,87	1,72	2,94	3,20	1,68	2,13	2,39			
573	1,22	1,5	2,18	6,39	1,01	1,5	5,1			
573	2,03	4,11	1,14	3,06	1,07	0,8	1,79			
573	3,04	4,21	2,77	1,03	2,77	1,58	1			
623	0,87	3,08	4,31	3,49	1,85	2,15	2,56			
623	1,22	4,41	1,73	2,96	2,9	1,46	1,95			
623	2,03	1,15	1,98	3,07	1,06	1,85	2,06			
623	3,04	5,43	1,59	3,44	3,78	1,43	2,51			
673	0,87	8,29	12,76	20,00	6,99	10,1	16,18	86,94	81,58	83,40
673	1,22	10,33	9,29	17,95	8,34	7,67	15,28	80,74	82,56	85,13
673	2,03	3,89	20,19	16,15	2,89	15,8	12,55	76,66	80,69	80,09
673	3,04	13,01	8,96	12,01	10,17	6,46	11,44	80,59	74,34	98,20
723	0,87	57,96	61,63	74,70	48,2	49,74	60,63	85,73	83,21	83,67
723	1,22	44,59	43,7	53,31	39,59	37,91	44,69	88,79	86,75	83,83
723	2,03	53,00	59,46	*	44,75	47,95	*	87,05	83,13	*
723	3,04	60,73	*	55,43	50,43	*	46,07	85,61	*	85,68
773	0,87	94,69	97,00	95,49	70,86	68,62	61,65	77,15	72,34	66,56
773	1,22	91,28	95,39	84,16	69,71	68,7	69,15	76,37	72,02	82,16
773	2,03	96,96	96,77	95,02	73,79	69,78	70,28	78,46	74,34	76,25
773	3,04	97,00	97,00	93,45	64,99	69,88	70,11	68,66	74,27	77,39

Xt: conversão total do β -pineno; Xm: conversão para mirceno; S: seletividade para mirceno; (a): primeiro ensaio; (b): segundo ensaio; (c): terceiro ensaio

* resultado não considerado

Abaixo são apresentadas as listas obtidas na utilização do programa Minitab®

Factorial Design

General Factorial Design

Factors: 2 Factor Levels: 5; 4
Runs: 60 Replicates: 3

General Linear Model: convertido bp versus T; W/F

Factor	Type	Levels	Values
T	fixed	5	1 2 3 4 5
W/F	fixed	4	1 2 3 4

Analysis of Variance for converti, using Adjusted SS for Tests

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
T	4	77673,9	77508,5	19377,1	1160,96	0,000
W/F	3	180,6	181,1	60,4	3,62	0,022
T*W/F	12	380,5	380,5	31,7	1,90	0,066
Error	38	634,2	634,2	16,7		
Total	57	78869,2				

	Mean	SE Mean
T		
1	2,854	1,179
2	3,053	1,179
3	12,736	1,179
4	56,568	1,319
5	94,632	1,179
W/F		
1	36,137	1,055
2	31,278	1,055
3	34,145	1,106
4	34,315	1,106
T*W/F		
1 1	2,620	2,359
1 2	3,357	2,359
1 3	2,770	2,359
1 4	2,670	2,359
2 1	3,627	2,359
2 2	3,033	2,359
2 3	2,067	2,359
2 4	3,487	2,359
3 1	13,683	2,359
3 2	12,523	2,359
3 3	13,410	2,359
3 4	11,327	2,359
4 1	64,763	2,359
4 2	47,200	2,359
4 3	56,230	2,889
4 4	58,080	2,889
5 1	95,990	2,359
5 2	90,277	2,359
5 3	96,250	2,359
5 4	96,010	2,359

Factorial Design

General Factorial Design

Factors: 2 Factor Levels: 5; 4
Runs: 60 Replicates: 3

General Linear Model: conversão mirceno versus T; W/F

Factor	Type	Levels	Values
T	fixed	5	1 2 3 4 5
W/F	fixed	4	1 2 3 4

Analysis of Variance for conversão, using Adjusted SS for Tests

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
T	4	43285,3	43117,6	10779,4	1013,58	0,000
W/F	3	32,2	31,8	10,6	1,00	0,405
T*W/F	12	229,8	229,8	19,2	1,80	0,083
Error	38	404,1	404,1	10,6		
Total	57	43951,4				

Unusual Observations for conversão

Obs	conversão	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
11	2,8900	10,4133	1,8828	-7,5233	-2,83R
31	15,8000	10,4133	1,8828	5,3867	2,02R
53	60,6300	52,8567	1,8828	7,7733	2,92R
57	61,6500	67,0433	1,8828	-5,3933	-2,03R

R denotes an observation with a large standardized residual.

Least Squares Means for conversão

T	Mean	SE Mean
1	1,902	0,9414
2	2,130	0,9414
3	10,323	0,9414
4	47,047	1,0525
5	68,960	0,9414
W/F		
1	27,049	0,8420
2	24,997	0,8420
3	26,185	0,8831
4	26,058	0,8831
T*W/F		
1 1	2,067	1,8828
1 2	2,537	1,8828
1 3	1,220	1,8828
1 4	1,783	1,8828
2 1	2,187	1,8828
2 2	2,103	1,8828
2 3	1,657	1,8828
2 4	2,573	1,8828
3 1	11,090	1,8828
3 2	10,430	1,8828
3 3	10,413	1,8828
3 4	9,357	1,8828
4 1	52,857	1,8828

4 2	40,730	1,8828
4 3	46,350	2,3060
4 4	48,250	2,3060
5 1	67,043	1,8828
5 2	69,187	1,8828
5 3	71,283	1,8828
5 4	68,327	1,8828

General Linear Model: seletivade versus T; W/F

Factor	Type	Levels	Values
T	fixed	3	1 2 3
W/F	fixed	4	1 2 3 4

Analysis of Variance for seletividade, using Adjusted SS for Tests

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
T	2	659,67	637,98	318,99	29,94	0,000
W/F	3	25,79	24,90	8,30	0,78	0,519
T*W/F	6	70,42	70,42	11,74	1,10	0,396
Error	20	213,07	213,07	10,65		
Total	31	968,95				

Unusual Observations for seletividade

Obs	seletiva	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
4	80,5900	80,5900	3,2640	-0,0000	* X
33	66,5600	72,0167	1,8845	-5,4567	-2,05R

R denotes an observation with a large standardized residual.
X denotes an observation whose X value gives it large influence.

Least Squares Means for seletividade

T	Mean	SE Mean
1	81,63	1,1540
2	85,35	1,0535
3	74,66	0,9422
W/F		
1	80,06	1,0880
2	82,04	1,0880
3	80,20	1,1752
4	79,89	1,4732
T	W/F	seletividade
1	1	86,94
1	2	80,74
1	3	76,66
1	4	80,59
2	1	85,73
2	2	88,79
2	3	87,05
2	4	85,61
3	1	77,15
3	2	76,37
3	3	78,46
3	4	68,66
1	1	81,58
1	2	82,56
1	3	80,69
1	4	*
2	1	83,21
2	2	86,75
2	3	83,13
2	4	*
3	1	72,34

3	2	72,02
3	3	74,34
3	4	74,27
1	1	83,40
1	2	85,13
1	3	80,09
1	4	*
2	1	83,67
2	2	83,83
2	3	*
2	4	85,68
3	1	66,56
3	2	82,16
3	3	76,25
3	4	77,35

O Gráfico A.1 relaciona os resíduos com a conversão total de β -pineno.

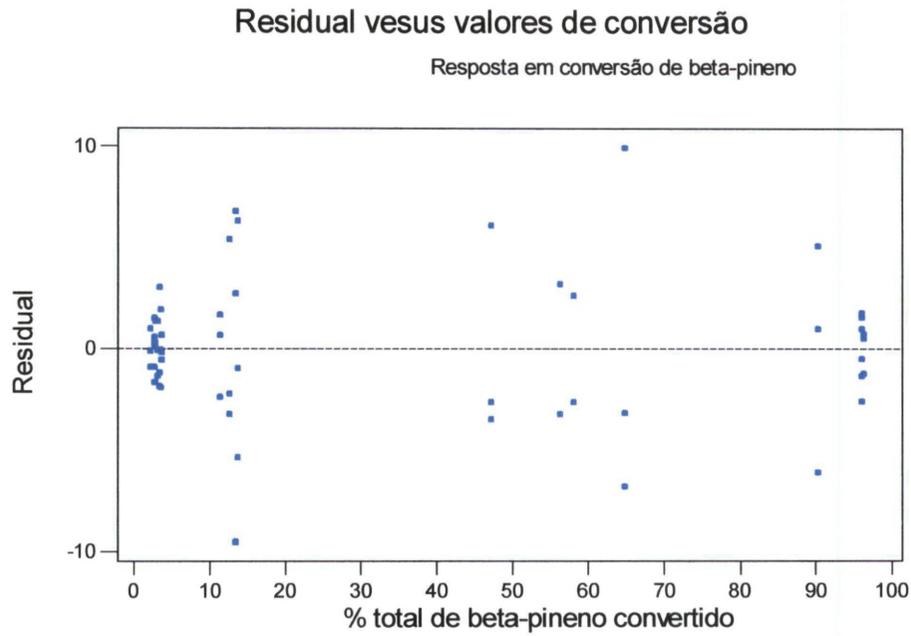


GRÁFICO A.1 RESÍDUOS VS. CONVERSÃO TOTAL DE β -PINENO (%)

O Gráfico A.2 relaciona os resíduos com a conversão obtida em mirceno.

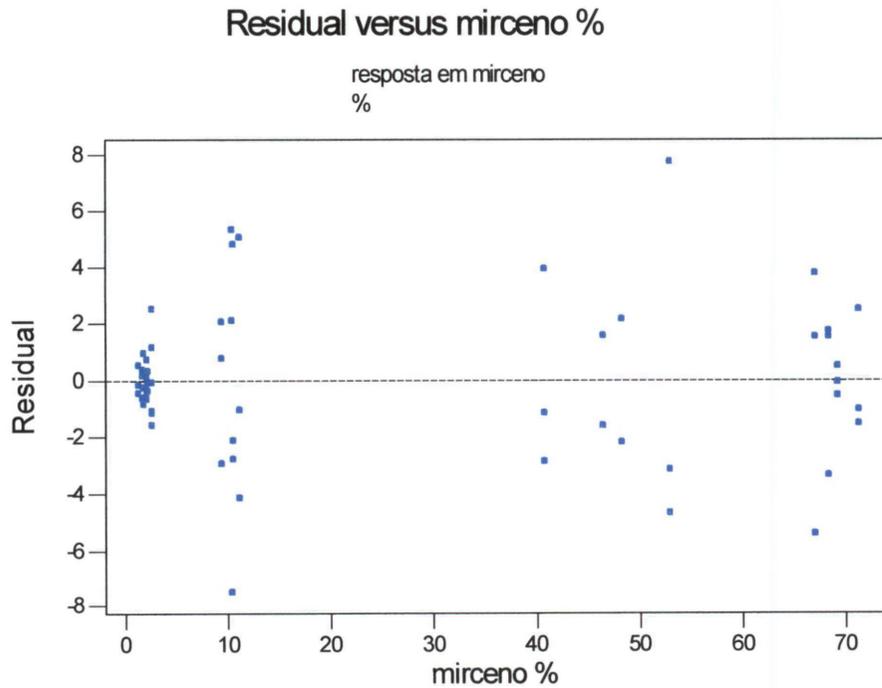


GRÁFICO A.2 RESÍDUOS VS. CONVERSÃO EM MIRCENO (%)

O Gráfico A.3 apresenta os resíduos obtidos em cada ensaio ou corrida, em função da conversão para mirceno.

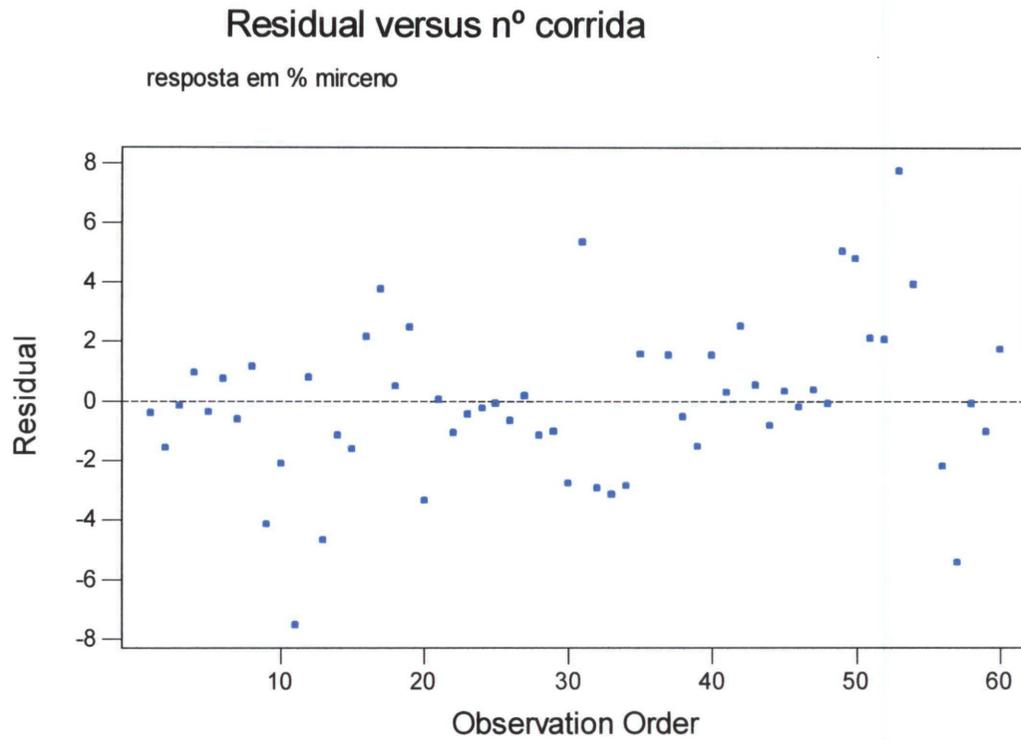


GRÁFICO A.3 RESÍDUOS VS. Nº DO ENSAIO EM FUNÇÃO DA CONVERSÃO EM MIRCENO(%)

O Gráfico A.4 apresenta a distribuição dos resíduos em relação a distribuição gaussiana normal, com relação a conversão em mirceno.

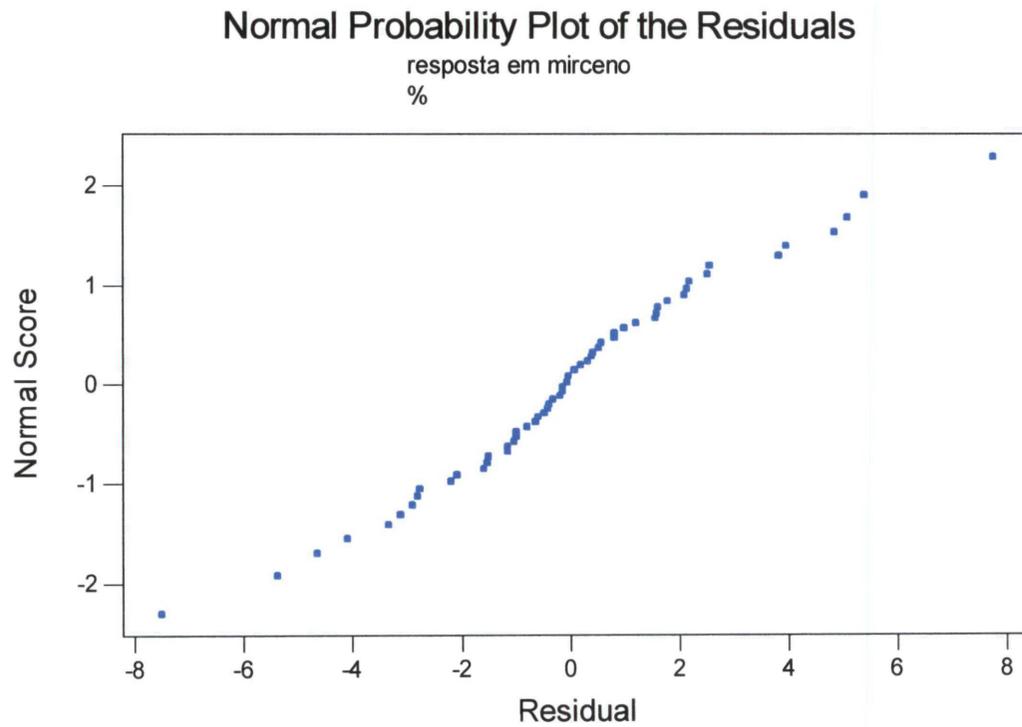


GRÁFICO A.4 DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS

APÊNDICE B

B.1 OBTENÇÃO DAS CURVAS CINÉTICAS

A Tabela B.1 apresenta os valores de conversão global do β -pineno, conversão de mirceno, conversão de outros compostos e seletividade, obtidos nos ensaios do teste catalítico, para cada vazão de alimentação, tempo espacial modificado e temperatura de operação.

TABELA B.1 RESULTADOS DOS TESTES CATALÍTICOS

V_o $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$	F_{B_o} NI min^{-1}	W/F_{B_o} $\text{gcat min (NI)}^{-1}$	T K	X_t %	X_m %	X_o %	S^* %
1,2	0,1635	3,04	573	3,49	2,175	1,31	62,32
			623	5,43	3,78	1,65	69,61
			673	13,01	10,17	2,84	78,17
			723	60,73	50,43	10,3	83,04
			773	97,00	64,99	32,01	66,60
1,8	0,2464	2,03	573	2,77	1,22	1,55	44,04
			673	13,41	10,41	3	77,63
			723	56,23	46,35	9,88	82,43
			773	96,25	71,28	24,97	74,06
3	0,4110	1,22	573	1,84	1,255	0,585	68,21
			623	4,41	2,9	1,51	65,76
			673	10,33	8,34	1,99	80,74
			723	43,7	37,91	5,79	86,75
			773	91,28	69,71	21,57	76,37
4,2	0,5734	0,87	573	1,72	1,68	0,04	97,67
			623	3,08	1,85	1,23	60,06
			673	8,29	6,99	1,3	84,32
			773	94,69	70,86	23,83	74,83

V_o :vazão de alimentação; F_{B_o} :alimentação volumétrica de β -pineno; W: massa de catalisador constante = 0,5 g; W/F_{B_o} : fator tempo espacial modificado; T: temperatura média no leito catalítico; X_t : conversão total do β -pineno ; X_m : conversão em mirceno; X_o :conversão em outros produtos; S^* :seletividade para mirceno

Para obtenção das curvas cinéticas isotérmicas, Gráficos B.1 ao B.5, os valores de conversão total de β -pineno foram plotados contra o fator tempo espacial modificado para cada temperatura, os valores podem ser vistos na Tabela B.2

TABELA B.2 CONVERSÃO TOTAL DE β -PINENO

W/F (gcat min (NI ⁻¹))	Xt (573 K) %	Xt (623 K) %	Xt (673 K) %	Xt (723 K) %	Xt (773 K) %
0	0	0	0	0	0
0,87	1,72	3,08	8,29	*	*
1,22	1,84	4,41	10,33	43,7	91,3
2,03	2,77	*	13,41	56,23	96,3
3,04	3,49	5,43	13,01	60,73	97,0

W/F: fator tempo especial modificado; Xt: conversão total de β -pineno

As curvas de conversão X vs. (W/F) foram ajustadas através de polinômios de 2º grau, cuja forma é mostrada na equação B.1

$$X = a(W/F)^2 + b(W/F) + c \quad (\text{B.1})$$

Na Tabela B.3 encontram-se os coeficientes a, b, e c presentes na equação (B.1), para os valores experimentais de todas as temperaturas.

TABELA B.3 COEFICIENTES DOS POLINÔMIOS DE 2º GRAU PARA X=F(W/F)

T(K)	X=a(W/F) ² +b(W/F)+c			r ²
	a	b	c	
573	-0,2461	1,8663	0,0598	0,9891
623	-0,9339	4,6431	-0,0429	0,9953
673	-2,3290	11,339	0,0413	0,9997
723	-8,2448	44,8550	0,2407	0,999
773	-20,076	91,967	0,9561	0,9864

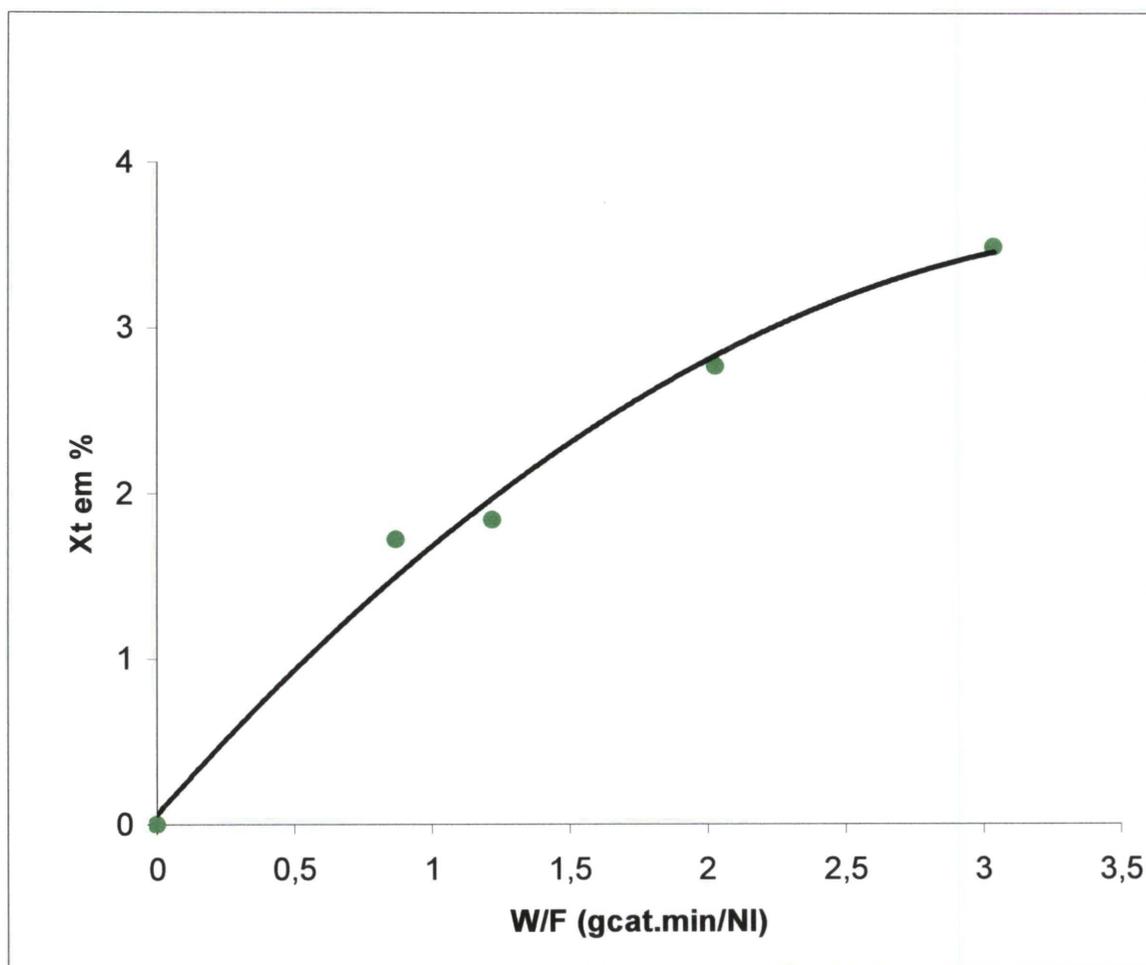


GRÁFICO B.1 CONVERSÃO TOTAL DE β -PINENO EM % PARA TEMPERATURA DE 573 K

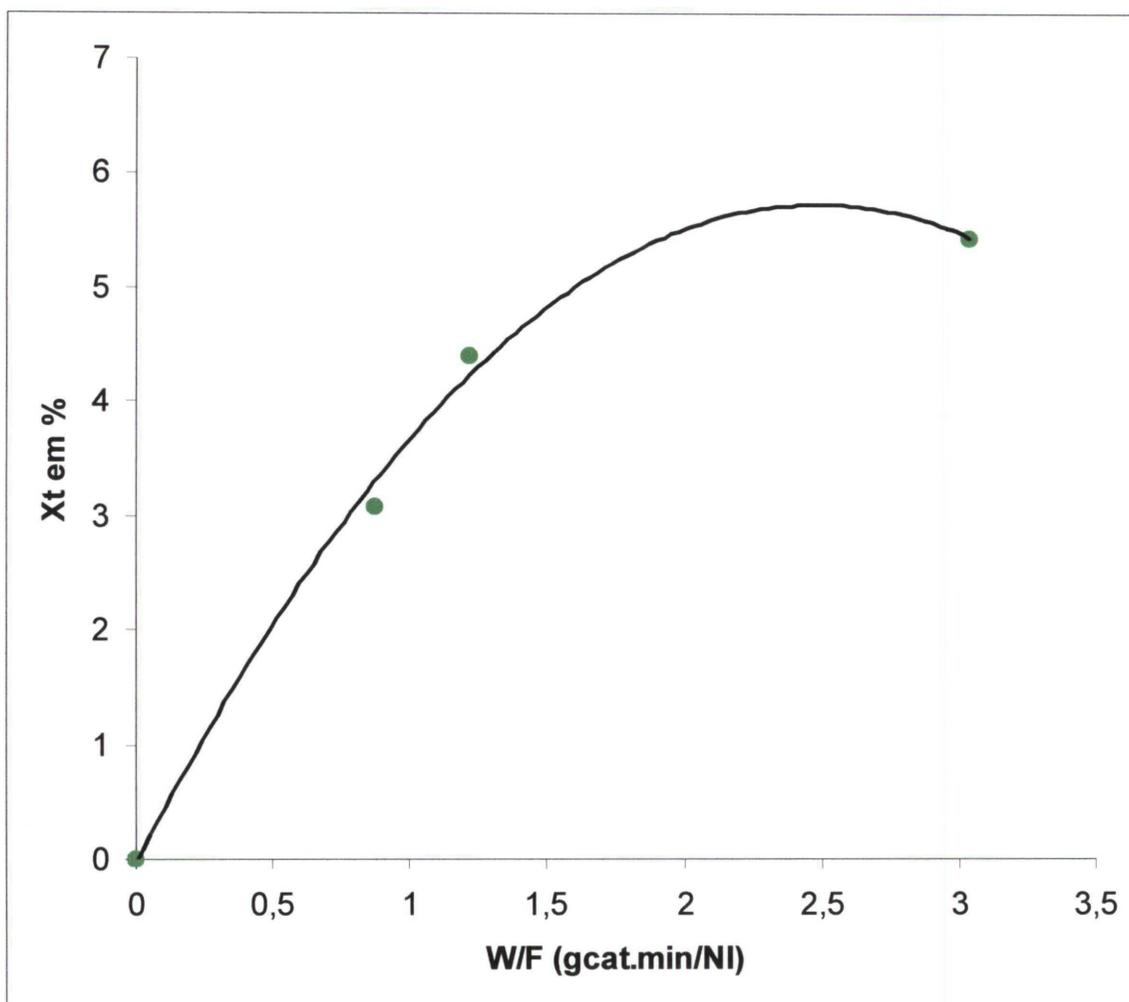


GRÁFICO B.2 CONVERSÃO TOTAL DE β -PINENO EM % PARA TEMPERATURA DE 623 K

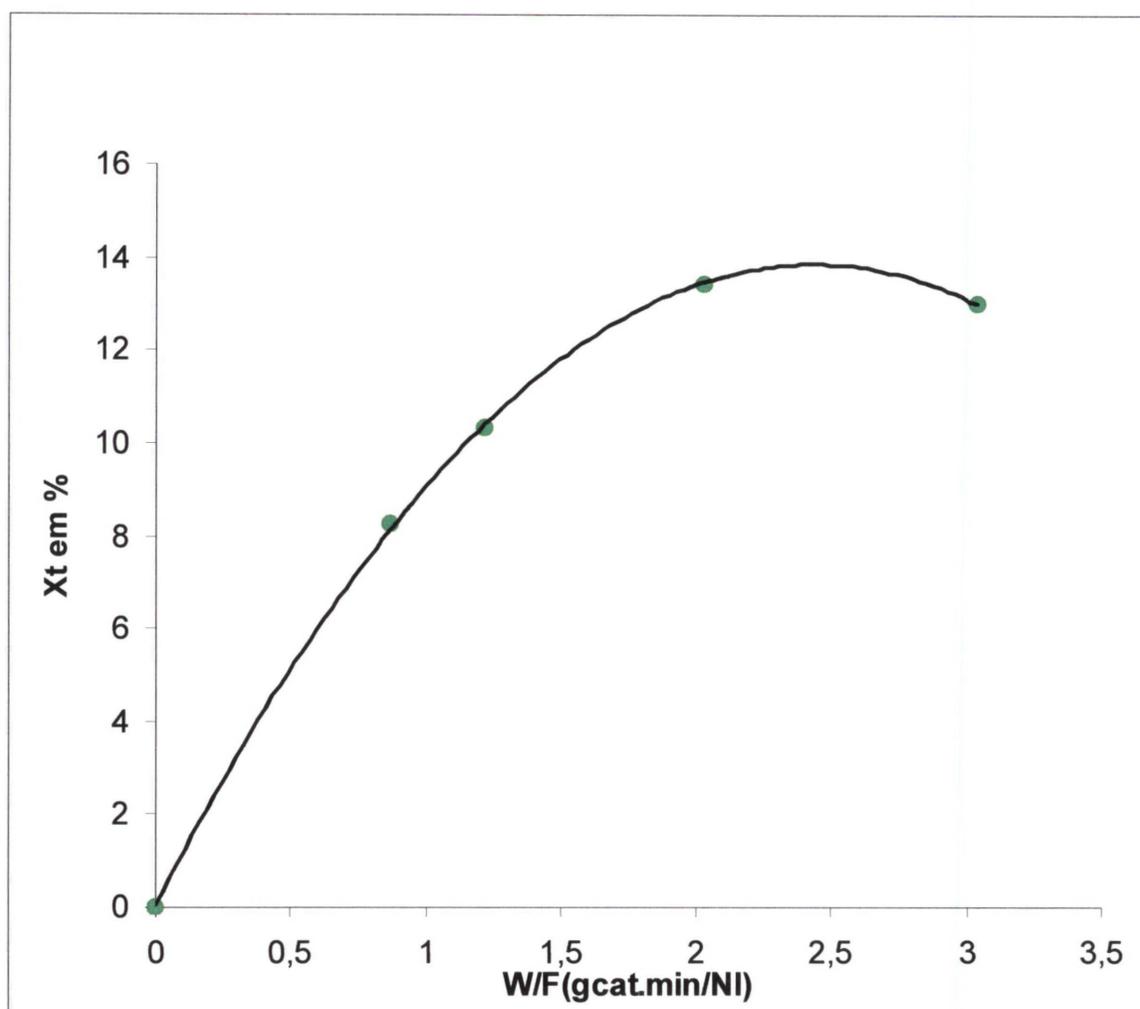


GRÁFICO B.3 CONVERSÃO TOTAL DE β -PINENO EM % PARA TEMPERATURA DE 673 K

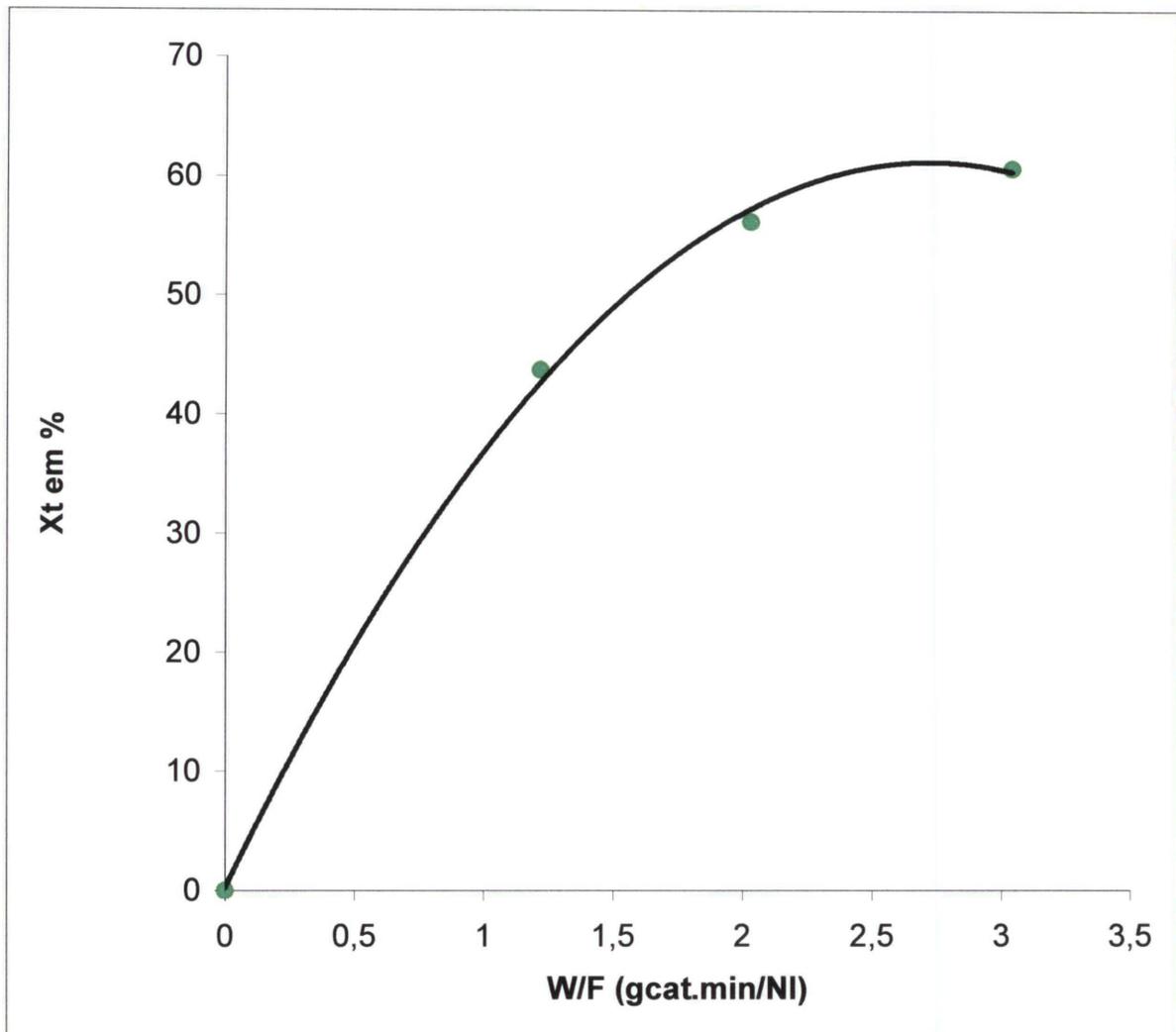


GRÁFICO B.4 CONVERSÃO TOTAL DE β -PINENO EM % PARA TEMPERATURA DE 723 K

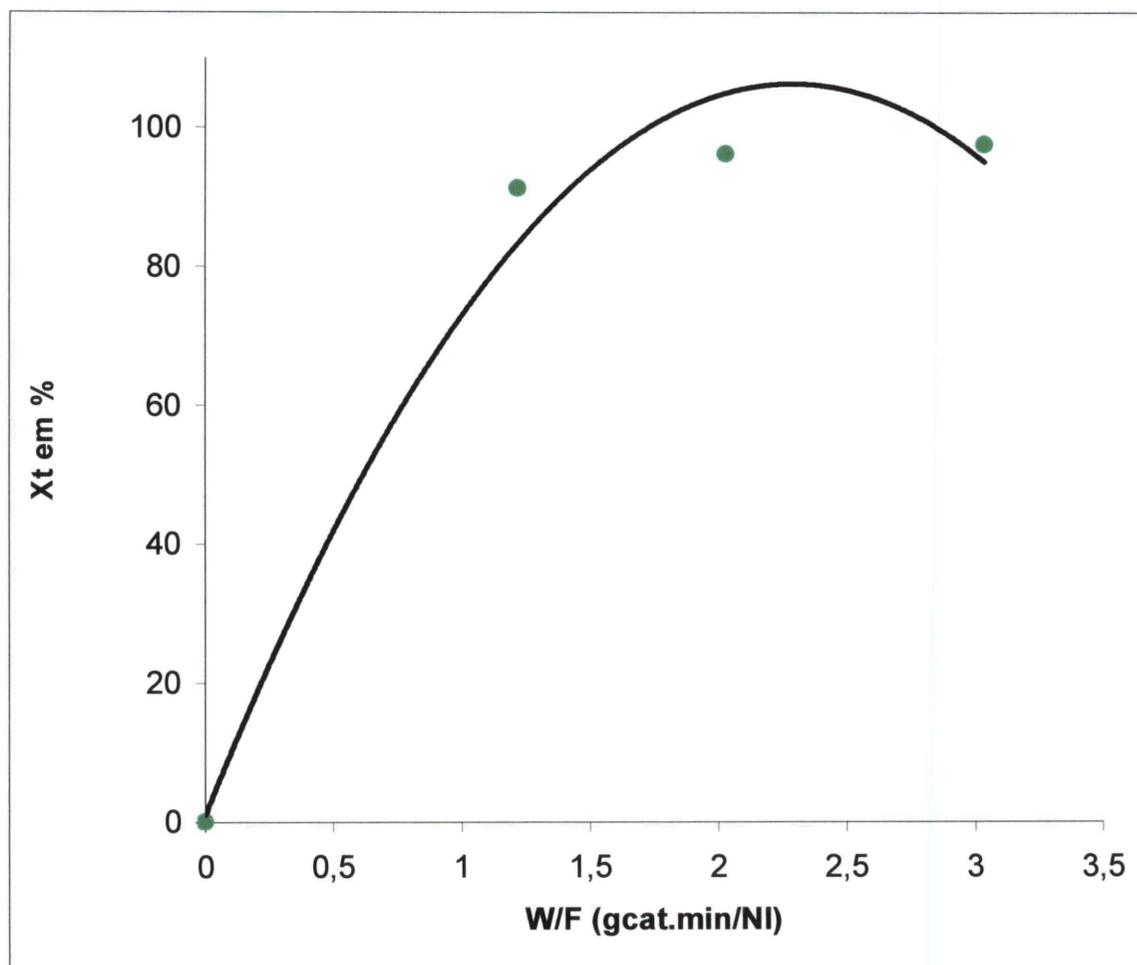


GRÁFICO B.5 CONVERSÃO TOTAL DE β -PINENO EM % PARA TEMPERATURA DE 773 K

B.2 CÁLCULO DA TAXA DE CONSUMO DE β -PINENO

A taxa de consumo de β -pineno r_B é calculada a partir da equação (B.2) que é derivada da equação (B.1), e seus valores apresentados na Tabela B.4

$$dX / d(W/F) = 2a(W/F) + b \quad (B.2)$$

TABELA B.4 VALORES DAS DERIVADAS DA FUNÇÃO PARA CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS ESTUDADAS

Temperatura	$r_B \text{ NI (gcat min)}^{-1}$				
	W/F (0)	W/F (0,87)	W/F (1,22)	W/F (2,03)	W/F (3,04)
K	$\text{gcat min (NI)}^{-1}$	$\text{gcat min (NI)}^{-1}$	$\text{gcat min (NI)}^{-1}$	$\text{gcat min (NI)}^{-1}$	$\text{gcat min (NI)}^{-1}$
573	1,8663	1,43826	1,26606	0,86754	0,37062
623	4,6431	3,02142	2,36902	0,85918	-1,02346
673	11,339	7,28654	5,65624	1,88326	-2,82132
723	44,855	30,509048	24,737688	11,381112	-5,273384
773	91,967	-34,93224	42,98156	10,45844	-30,09508

B.3 CÁLCULO DAS PRESSÕES PARCIAIS

As pressões parciais do β -pineno e do mirreno foram estimadas a partir do volume injetado no cromatógrafo para cada amostra.

Considerando-se o volume injetado = $6,00E-08$ L e a densidade da amostra = $0,8654 \text{ g/cm}^3$, obteve-se uma massa total = $5,19E-05$ g, considerando-se a fração de β -pineno = 97%, obteve-se uma massa de β -pineno inicial = $5,04E-05$ g.

Para calcular o número de mol iniciais de β -pineno dividiu-se a massa de β -pineno inicial pelo massa molecular que é igual a $136 \text{ grama mol}^{-1}$, obtendo-se o valor de $3,70E-07 \text{ gmol}$.

A partir dos valores de conversão total de β -pineno e conversão de mirreno obtidos pela análise dos cromatogramas e assumindo comportamento de gás ideal

calcula-se as pressões parciais dos componentes utilizando a equação (B.3), os valores obtidos podem ser vistos na Tabela B.5.

$$P = nRT/V \quad (\text{B.3})$$

Considerando-se:

V = volume do leito catalítico = 1,59E-05 L

R = 0,08206 L atm (gmol K)⁻¹

TABELA B.5 DADOS DE PRESSÃO PARCIAL DO β -PINENO E MIRCENO NAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

T K	W/F gcat min (NI) ⁻¹	X _B %	X _M %	P _B atm	P _M atm
573	0	0	0	1,0954	0,0000
	0,87	1,67	1,68	1,0772	0,0184
	1,22	1,84	1,255	1,0753	0,0137
	2,03	2,69	1,22	1,0660	0,0134
	3,04	3,853	2,17	1,0584	0,0238
623	0	0	0	1,1910	0,0000
	0,87	2,99	1,85	1,1554	0,0220
	1,22	4,41	2,9	1,1385	0,0345
	2,03	*	*	*	*
	3,04	5,27	3,78	1,1283	0,0450
673	0	0	0	1,2866	0,0000
	0,87	8,04	6,99	1,1832	0,0899
	1,22	10,33	8,34	1,1537	0,1072
	2,03	11,67	8,94	1,1365	0,1149
	3,04	12,61	10,17	1,1244	0,0131
723	0	0	0	1,3822	0,0000
	0,87	*	*	*	*
	1,22	43,7	37,91	0,7782	0,5235
	2,03	54,545	46,25	0,6283	0,6387
	3,04	58,91	50,43	0,5680	0,6964
773	0	0	0	1,4778	0,0000
	0,87	*	*	*	*
	1,22	91,28	69,71	0,1289	1,0292
	2,03	93,36	71,28	0,0981	1,0524
	3,04	94,65	64,99	0,0791	0,9595

* Resultados não considerados

B.4 COMPOSIÇÃO MOLAR DA REAÇÃO DE ISOMERIZAÇÃO CATALISADA DO β -PINENO SOBRE ÓXIDO CÚPRICO

Nos Gráficos B.6 a B.9 observa-se a formação de mirceno e outros compostos em função da temperatura para cada tempo espacial modificado (W/F).

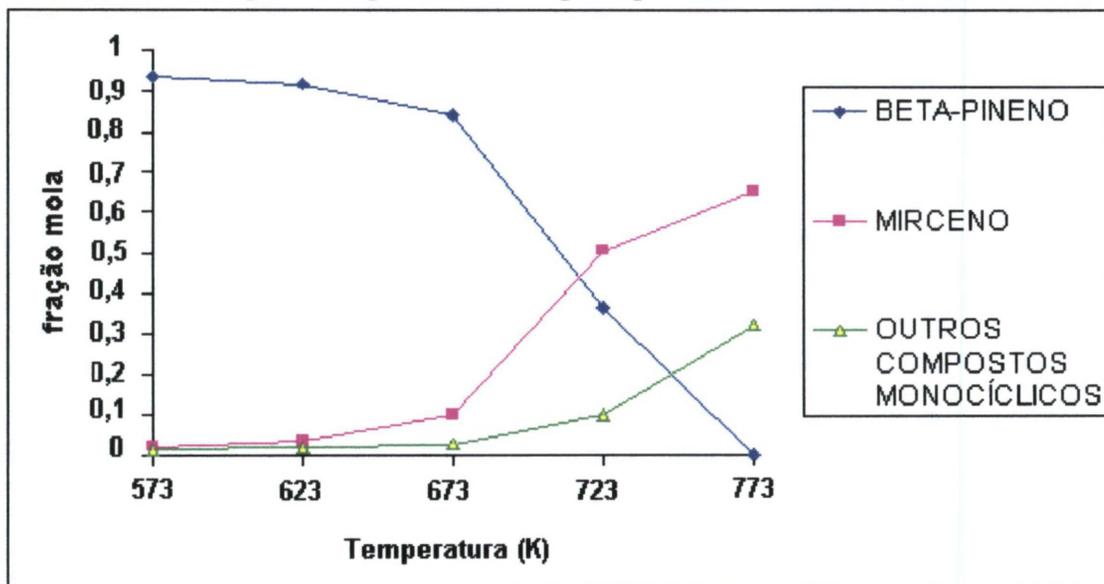


GRÁFICO B.6 COMPOSIÇÃO MOLAR DA REAÇÃO DE ISOMERIZAÇÃO CATALISADA DE β -PINENO PARA $W/F=3,04 \text{ GCAT MIN (NL)}^{-1}$

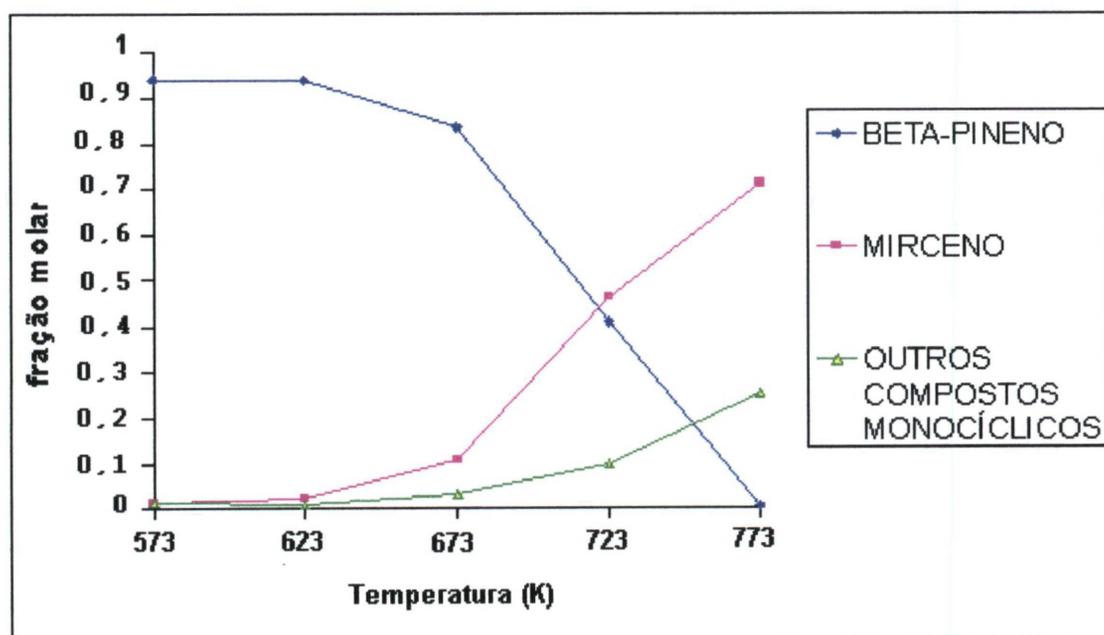


GRÁFICO B.7 COMPOSIÇÃO MOLAR DA REAÇÃO DE ISOMERIZAÇÃO CATALISADA DE β -PINENO PARA $W/F=2,03 \text{ GCAT.MIN (NL)}^{-1}$

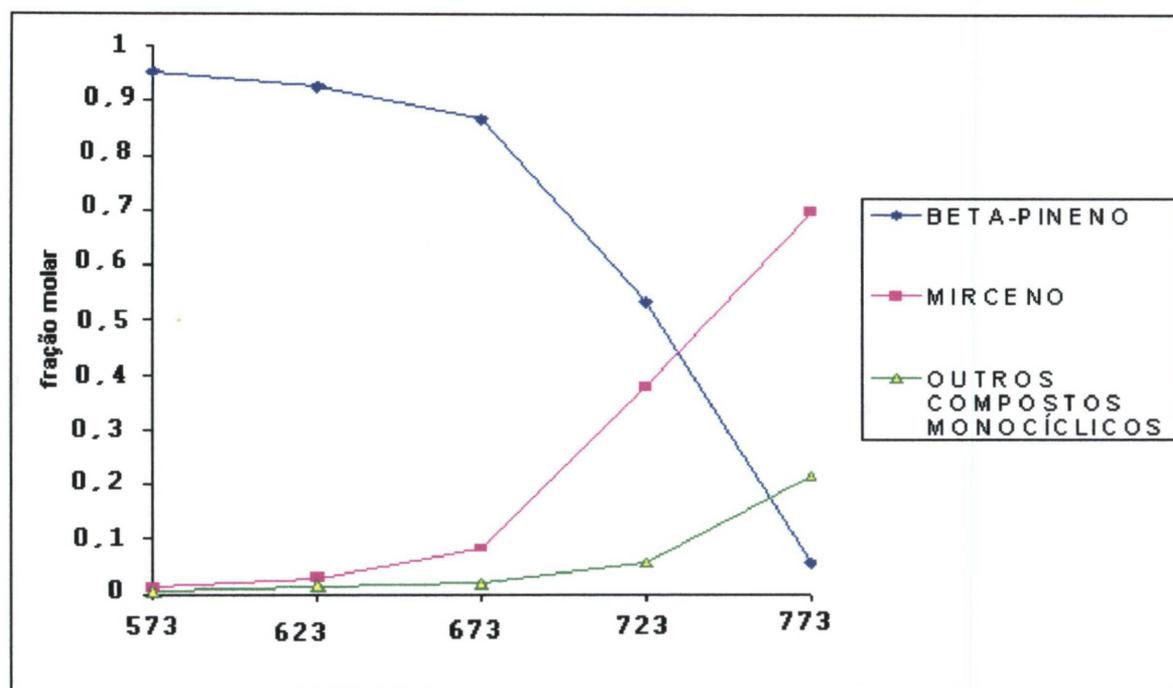


GRÁFICO B.8 COMPOSIÇÃO MOLAR DA REAÇÃO DE ISOMERIZAÇÃO CATALISADA DE β -PINENO PARA W/F=1,22 GCAT MIN (NL)⁻¹

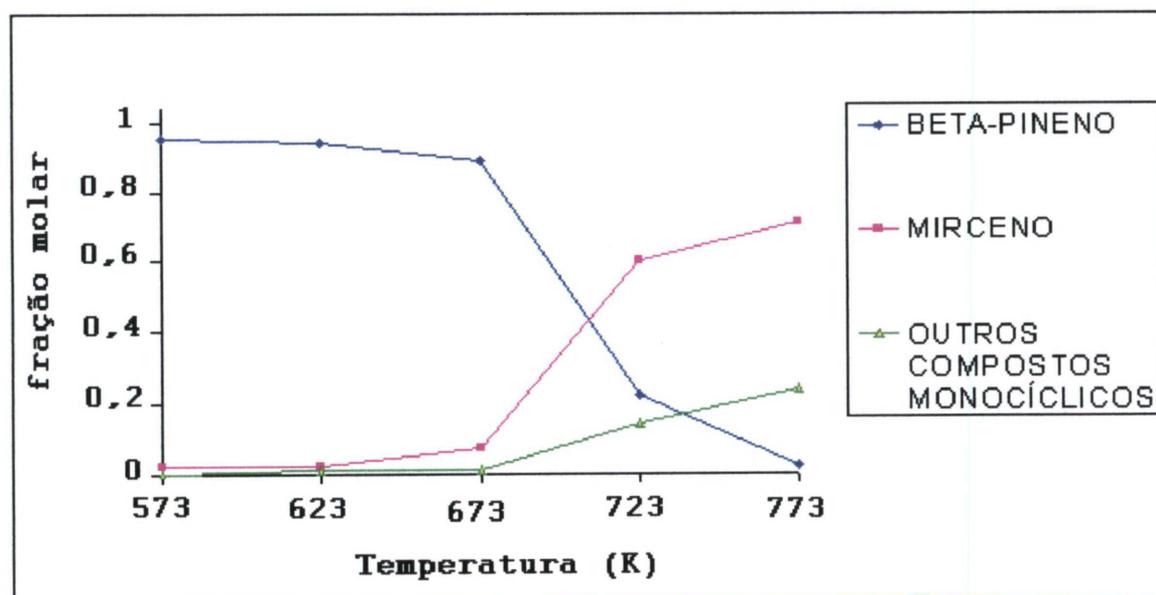


GRÁFICO B.9 COMPOSIÇÃO MOLAR DA REAÇÃO DE ISOMERIZAÇÃO CATALISADA DE β -PINENO PARA W/F=0,87 GCAT MIN (NL)⁻¹

APÊNDICE C

C.1 DISTRIBUIÇÃO DOS RESÍDUOS

Nos Gráficos C.1 a C.5 verifica-se o comportamento dos resíduos, os quais estão distribuídos aleatoriamente em todas as faixas de temperaturas.

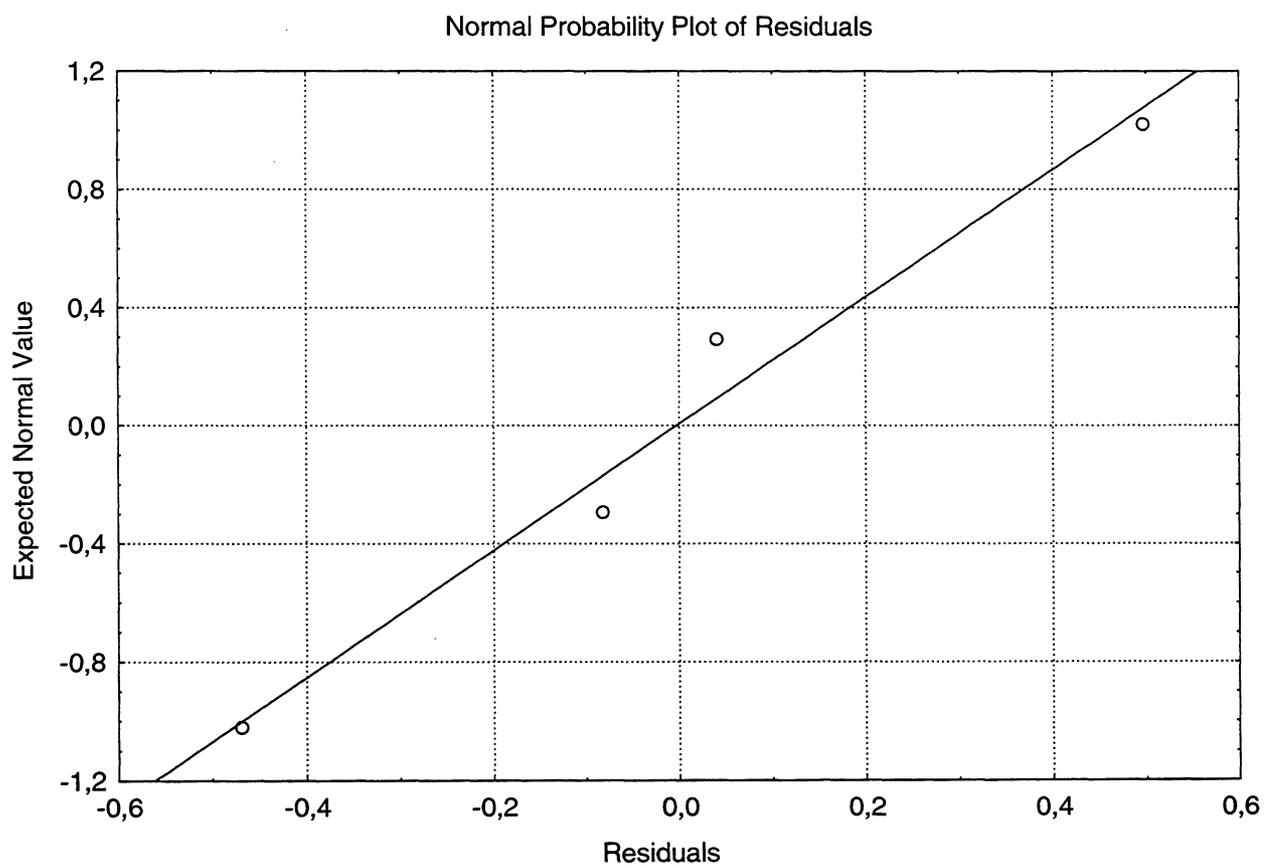


GRÁFICO C.1 RESÍDUOS ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS E PREDITOS PELO MODELO PARA TEMPERATURA DE 573 K

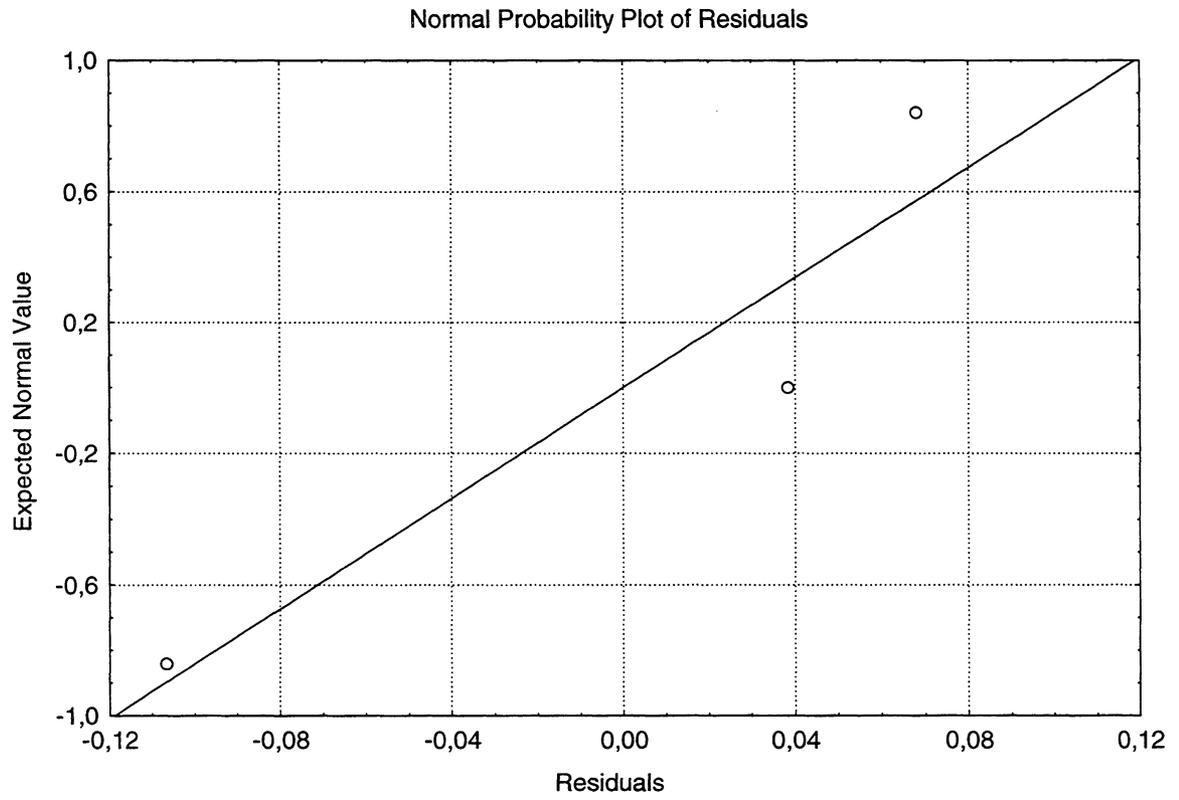


GRÁFICO C.2 RESÍDUOS ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS E PREDITOS PELO MODELO PARA TEMPERATURA DE 623 K

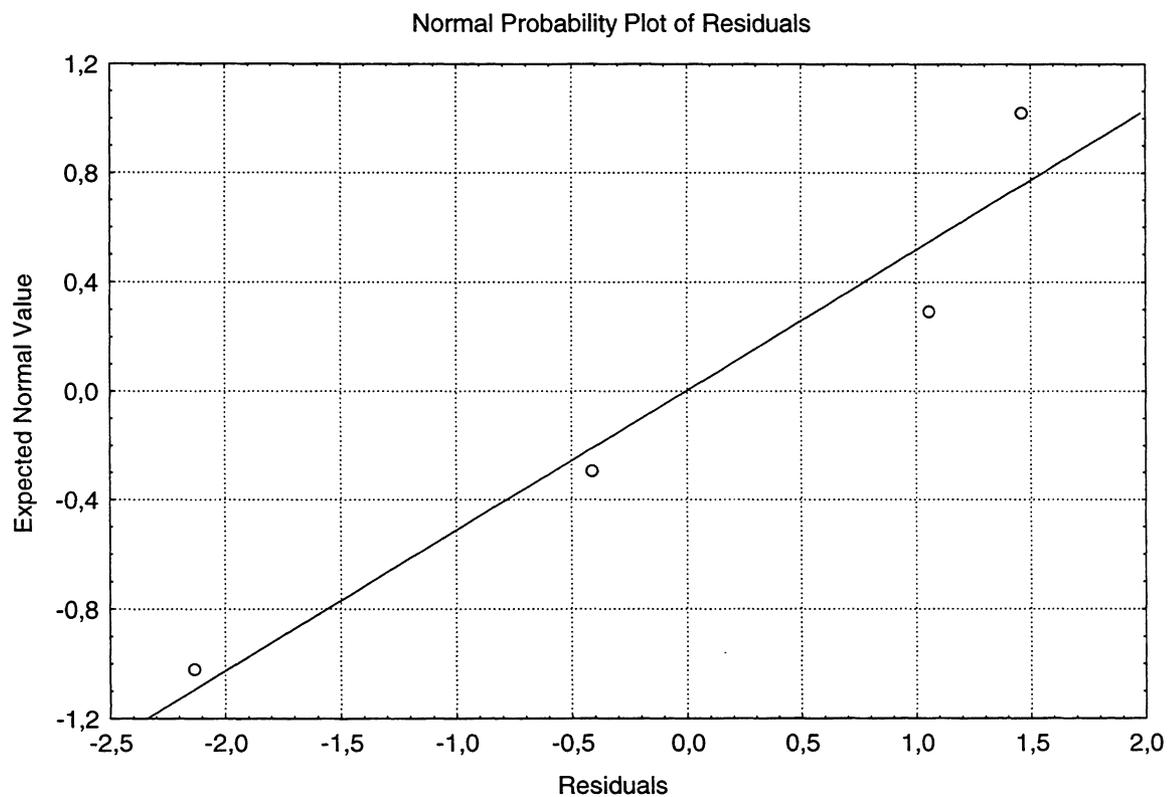


GRÁFICO C.3 RESÍDUOS ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS E PREDITOS PELO MODELO PARA TEMPERATURA DE 673 K

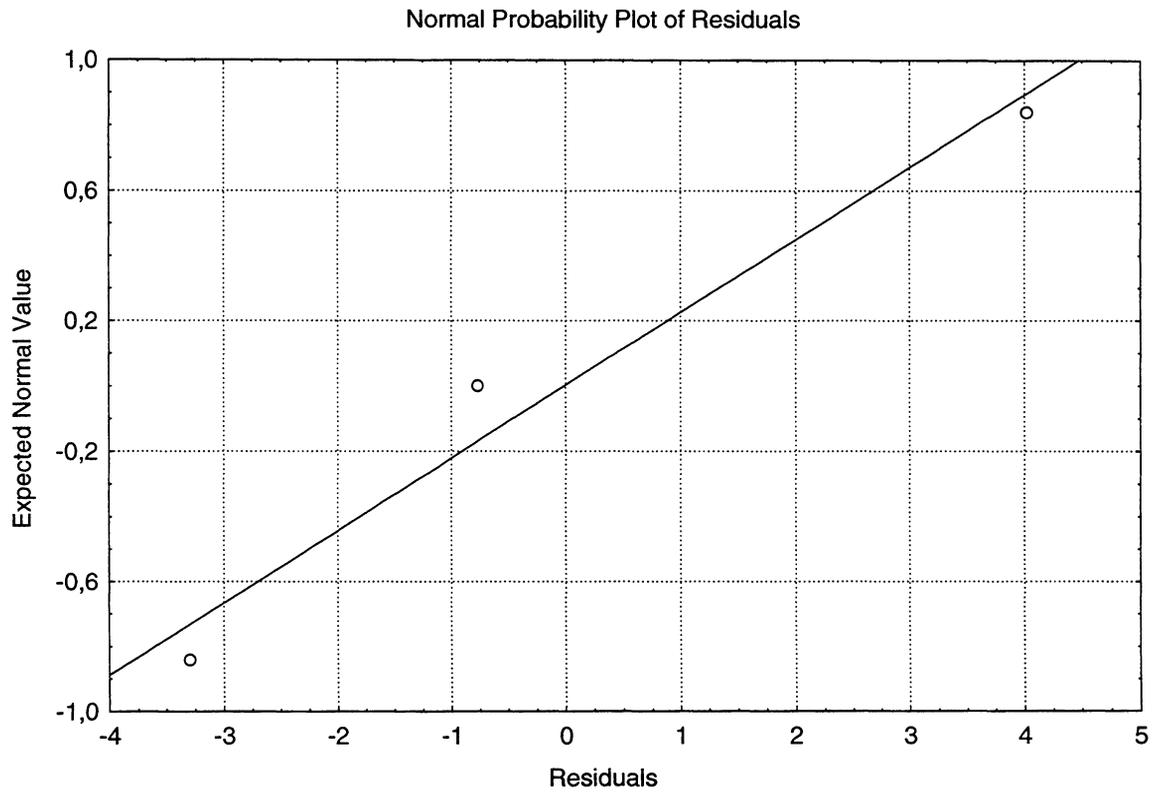


GRÁFICO C.4 RESÍDUOS ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS E PREDITOS PELO MODELO PARA TEMPERATURA DE 723 K

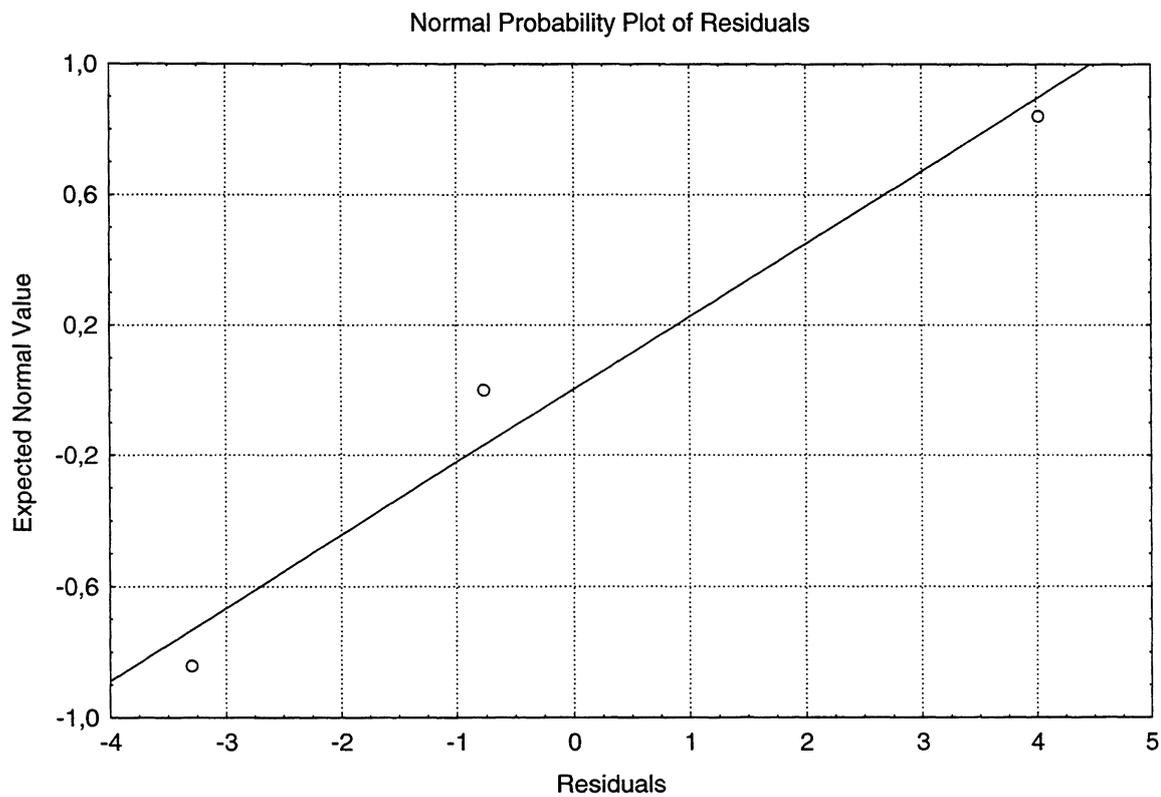


GRÁFICO C.5 RESÍDUOS ENTRE VALORES EXPERIMENTAIS E PREDITOS PELO MODELO PARA TEMPERATURA DE 773 K