Avaliação da eficiência do uso de catalisador para produção de mirceno a partir da isomerização do β-pineno

Mônica Beatriz Kolicheski1,3, Marcelle Guth de Freitas Batista1, Demian Pacheco do Nascimento1, Lucas Hideki Minamida1, Allan Ribeiro da Silva2, Vitor Thomé Salvador2

1Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química, Avenida Coronel Heráclito dos Santos, 100, Jardim das Américas, Curitiba, Paraná.

2SOCER BRASIL INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA – Estrada do Guarujá, 3150, Jardim Marília, Salto, São Paulo.

*3monica.beatriz@ufpr.br*

RESUMO – Os terpenos são matéria-prima natural e sustentável para a indústria de química fina, sendo fonte para produção de aromas e fragrâncias. O mirceno é um importante intermediário para a produção comercial de álcoois terpênicos, como o geraniol e o nerol, além de compostos aromatizantes como o citral e o mentol, e para síntese das vitaminas A e E. Desta forma o objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do catalisador a base de cobre para a síntese de mirceno a partir da isomerização do **-pineno via pirólise. Os ensaios foram realizados em uma unidade de pirólise de bancada. A temperatura do forno de pirólise foi mantida em 500 °C e a temperatura no interior do reator foi avaliada entre 407 °C e 540 °C, para tal variou-se a vazão de alimentação de 7,6 mL/min a 15,1 mL/min de **-pineno. Os ensaios foram realizados na presença e ausência de catalisador a base de Cu. Os resultados indicaram a diminuição de energia de ativação de 191,5 kJ/mol para 180,4 kJ/mol, a obtenção de mirceno na presença do catalisador em temperaras mais baixas em relação aos ensaios sem catalisador e a inibição da produção dos subprodutos da reação.

*Palavras-chave: catálise, terpenos, pirólise, cobre*

ABSTRACT - Terpenes are a natural and sustainable raw material for the fine chemicals industry, a source to produce flavor and fragrances. Myrcene is an important intermediate for the commercial terpene alcohols production, as geraniol and nerol, flavoring compounds, citral and menthol, and for the synthesis of vitamins A and E. The objective was to evaluate the efficiency of the copper-based catalyst for myrcene synthesis from *β*-pinene isomerization. The experiments were performed in a bench top pyrolysis unit. The pyrolysis oven temperature was maintained at 500 °C and the temperature inside the reactor was evaluated between 407 °C and 540 °C, for this purpose the feed flow rate was varied from 7.6 mL/min to 15.1 mL/min of *β*-pinene. The experiments were performed in the presence and absence of Cu-based catalyst. The results indicated a decrease in activation energy from 191.5 kJ/mol to 180.4 kJ/mol, the obtainment of myrcene in the presence of catalyst at lower temperatures compared to the tests without catalyst and the inhibition of the production of reaction byproducts.

*Keywords: catalysis, terpenes, pyrolysis, copper*

## Introdução

Os compostos terpênicos ou terpenóides, que compõem os óleos essenciais, são constituídos por múltiplos da molécula do isopreno (C5H8) e podem ser encontrados nas formas cíclica e linear (1-4).

Os terpenos são matéria-prima natural para a indústria de química fina, sendo uma importante fonte para produção de aromas e fragrâncias (4). O **-pineno (C10H16) é uma matéria-prima sustentável para sínteses químicas, pois é obtido de fontes naturais – no Brasil utiliza-se majoritariamente *Pinus eliottii* – por meio da destilação da terebintina, que separa esse do **-pineno (C10H16) (5-6). Após uma etapa de isomerização térmica – pirólise – é possível obter mirceno a partir do **-pineno (3-7). A pirólise é um processo de craqueamento a altas temperaturas, que permite a conversão do **-pineno em mirceno na ausência de oxigênio

O mirceno é um importante composto acíclico que pode ser utilizado como intermediário para a produção comercial de álcoois terpênicos – geraniol, nerol, linalol e mentol – e aldeídos terpênicos - geranial e citral – que são utilizados como fragrâncias, flavorizantes e também como auxiliares quirais para sínteses químicas, como por exemplo para sintetizar as vitaminas A e E (5,7-8). Outros compostos acíclicos como o ocimeno e alloocimeno que podem ser sintetizados a partir do **-pineno, além do **-citronelano e *iso*-citronelano que são obtidos a partir dos isômeros *cis*- e *trans*-pinano (C10H18) (8).

A literatura (2-3,5,7-9) descreve a obtenção de mirceno como uma reação do tipo série-paralelo (Figura 1). O mirceno (**M**) e os coprodutos limoneno (**L**) e *ψ*-limoneno (**Y**) são gerados a partir do *β*-pineno (**B**). O mirceno se decompõe formando dois produtos cíclicos do tipo ciclopentanos (**S**) e cicloheptanos (**Z**).

Alguns estudos (2,7-8) utilizaram reatores de quartzo com alimentação com **-pineno a 99% de pureza e inerte N2. Os ensaios foram realizados a pressão atmosférica (1 atm) e temperatura na faixa de 450°C a 550 °C. Nas condições ótimas de operação (475 °C e 500 ms) a seletividade para o mirceno foi de 82% e o rendimento de 79,5% (2).



Figura 1. Isomerização térmica do *β*-pineno

Em outros estudos (3,5) a reação foi conduzida sem a presença de inertes e em reator de aço inoxidável, porém foi utilizado **-pineno comercial (97% de pureza). Estes autores obtiveram nas melhores condições (515 °C) 83% de seletividade e 95,5% de rendimento.

O uso do catalisador CuO foi reportado na literatura (9) e se obteve a conversão de 97% de *β*-pineno e seletividade de 74% em mirceno para a síntese do mirceno ocorrendo a 500 °C. Este estudo indicou que a seletividade atinge o valor máximo de 85% a 523 °C, porém a conversão reduz.

Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência de catalisador a base de cobre para produção de mirceno a partir da isomerização térmica do ** -pineno.

## Experimental

*Materiais e equipamentos*

Os ensaios cinéticos foram realizados na unidade de pirólise de bancada pertencente ao Laboratório de Catálise e Processos Químicos da UFPR. A unidade conta com um reator tubular de AISI 304 com 10 mm de diâmetro interno e 13 mm de diâmetro externo acoplado a um forno elétrico (Figura 2). O forno elétrico possui duas secções, uma de aquecimento (forno) de 470 mm e outra de reação de 130 mm. O controle de vazão da unidade de pirólise é realizado por bomba peristáltica (Watson Marlon, modelo 120s) e de temperatura no interior do reator por um termopar tipo K (1 mm de diâmetro).

Para os ensaios com o catalisador sólido este foi acoplado no interior do reator - na secção de reação -, de forma a garantir o contato do **-pineno em fase vapor com o catalisador a base de cobre.



Figura 2. Unidade de pirólise de bancada

A matéria-prima utilizada foi *β*-pineno (SOCER) com 94,8% de pureza, a pureza foi determinada por cromatografia gasosa (CG).

*Ensaios*

Os experimentos foram conduzidos à temperatura de *set point* do forno de 500 °C – aquecimento e reação – a vazão de alimentação de *β*-pineno () variou de 7,6 mL/min a 15,1 mL/min. A temperatura média de reação foi obtida a partir de duas medições da temperatura pelo termopar acoplado no interior do reator e localizado no ponto central da secção de reação, esta variou de 410 oC a 540 oC. Os ensaios com e sem catalisador foram conduzidos utilizando a mesma metodologia. O estudo foi realizado em duplicata e totalizou 36 ensaios de pirólise.

O produto obtido foi condensado e todas as amostras coletadas receberam 0,5% de BHT para evitar a decomposição de mirceno a temperatura ambiente. As amostras foram armazenadas a temperatura ambiente em local livre de luz até o momento da análise.

*Modelo cinético*

O reator de bancada utilizado neste estudo é do tipo tubular com escoamento laminar e o modelo cinético foi desenvolvido considerando o reator como sendo PFR com a correção do escoamento pela distribuição do tempo de residência (DTR) (10). A partir da DTR foi determinado o tempo de permanência média na unidade de pirólise () e o fator de correção () do escoamento. Com as dimensões do tubo nas secções de aquecimento de reação e a vazão de **-pineno foi calculado o tempo espacial da unidade de pirólise (). Para se obter o tempo espacial somente da seção de reação () foi utilizada a Equação 1.

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

Na qual:

= fator de correção obtido com a DTR.

Inicialmente foi calculada a vazão molar da matéria-prima () em fase líquida a partir da vazão volumétrica e da massa específica () e da massa molecular () da mesma conforme Equação 2:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (2) |

Como as condições do reator, pressão () baixa (aprox. 1 atm) e temperatura () elevada (acima de 450oC), a concentração do vapor (**-pineno) na entrada da secção de reação () pode ser obtida pela Equação 3.

|  |  |
| --- | --- |
|  | (3) |

Na qual:

 = Constante dos gases ideias.

No modelo cinético adotado para a isomerização do **-pineno (Esquema 1) as reações foram consideradas de primeira ordem (Equação 4).



Esquema 1. Reações consideradas no presente estudo

|  |  |
| --- | --- |
|  | (4) |

Na qual:

= Taxa de reação da espécie i

= Concentração da espécie i.

 = Constante de taxa para a reação j.

A constante de taxa foi obtida pela equação de Arrhenius (Equação 5).

|  |  |
| --- | --- |
|  | (5) |

Os parâmetros cinéticos - energia de ativação () e fator pré-exponencial () - foram obtidos, para cada reação, utilizando o método dos mínimos quadrados com ajuste linear múltiplo (10).

O rendimento e a seletividade em mirceno foram calculados pelas Equações 6 e 7, respectivamente.

|  |  |
| --- | --- |
|  | (6) |
|  | (7) |

Para comparar a seletividade e rendimento obtidos com os dados experimentais com os obtidos pelo modelo proposto (Equações 4 e 5) considerando a presença de catalisador foi realizada uma análise estatística (Teste F).

*Análises cromatográficas*

As amostras dos produtos de pirólise foram diluídas em tolueno, grau cromatográfico, (0,1 g/mL) e analisados por CG-MS em cromatógrafo Shimadzu (CG-MS-QP2010 SE); coluna HP5-MS MS (30 m x 0,250 mm x 0,25 µm). O gás de arraste foi o He (57,4 kPa; fluxo de entrada de 1,05 mL/min, fluxo total de 112,2 mL/min e split 1:100). O aquecimento foi: 50 °C (1 min) a 120 °C à 10 °C/min, 140-250°C à 15 °C/min, 250 °C (20 min). A temperatura do injetor e do detector foram mantidas a 250 °C. Os espectros de massa foram obtidos por ionização eletrônica na faixa de m/z 50 – 400 eV, a temperatura da fonte de íon foi mantida em 200 °C. Com base nos cromatogramas obtidos foi determinada a fração (por porcentagem de área) de cada componente presente no produto da pirólise. Para a identificação dos compostos identificados foi utilizada a biblioteca NIST, sendo considerados os que possuíam similaridade igual ou superior a 90%.

## Resultados e Discussão

Para comparar a isomerização térmica do *β*-pineno com e sem catalisador a base de cobre foram realizados ensaios com as mesmas condições de vazão de alimentação e temperatura do forno (500 oC). Os melhores resultados (Tabela 1) foram obtidos para a vazão de 10,6 mL/min, ou seja, 216 ms. A Tabela 1 mostra também a seletividade, rendimento e conversão para os ensaios realizados.

**Tabela 1.** Produtos da pirólise com e sem catalisador (216 ms; TFORNO = 500 °C)

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Catalisador** | **Sim** | **Não** |
| (°C) | 464,00 | 472,75 |
| Mirceno | 60,13% | 61,75% |
| Limoneno | 15,90% | 16,39% |
| **-Limoneno | 4,70% | 4,73% |
| Seletividade | 2,92 | 2,92 |
| Rendimento | 68,0% | 69,5% |
| Conversão | 92,7% | 93,2% |

A presença do catalisador não alterou a composição dos produtos da pirólise do **-pineno. A seletividade em mirceno foi igual e a máxima produção de mirceno foi similar. Contudo na presença do catalisador foi possível obter em torno de 60% de mirceno em temperaturas mais baixas, desta forma o uso do catalisador reduz o consumo de energia para obter a mesma quantidade de mirceno.

Este comportamento foi observado para as demais vazões de alimentação e temperaturas do reator avaliadas, como ilustra a Figura 3. Nesta também é possível observar que para a mesma temperatura a produção de mirceno é aproximadamente 5% (p < 0,05) maior na presença de catalisador (ver a faixa entre 440 e 450 °C).

O mesmo não ocorreu para a produção de limoneno e *ψ*-limoneno (p > 0,05) indicando que o catalisador atua somente na isomerização do mirceno. Estes resultados estão de acordo com os obtidos na literatura (9), os estudos realizados com catalisador também a base de cobre - óxido cúprico – obteve-se 8% a mais de mirceno em comparação aos ensaios sem catalisador para a mesma temperatura.

Ainda de acordo com a literatura (9) abaixo de 350 °C apenas traços de *β*-pineno foram convertidos em produtos, porém a produção aumenta com o aumento da temperatura até 500 °C, temperatura na qual a conversão atingiu um máximo de 97% e a seletividade em mirceno foi de 74%, valores superiores aos obtidos no presente estudo.

Figura 3. Produção de mirceno (—), limoneno (—) e ψ-limoneno (—) com e sem catalisador.

Pela Figura 3 também foi possível observar a decomposição do mirceno em outros produtos, o que está de acordo com o esquema reacional ilustrado na Figura 1. Na Figura 3 observa-se que a decomposição do mirceno ocorreu em temperaturas superiores a 475 °C, fato que corrobora com os estudos de (2,5,7-8). A presença do catalisador não reduziu os produtos de decomposição de mirceno.

Com os ensaios realizados foi possível obter as constantes cinéticas (e) e compará-las com dados disponíveis na literatura (2). A Tabela 2 mostra que as constantes obtidas para produção de mirceno, produto de interesse deste estudo, estão de acordo com o obtido na literatura.

Analisando as constantes sem e com catalisador (Tabela 2) é possível observar não ocorreu alteração na energia de ativação, porém um aumento de 28,9% no fator pré-exponencial para a reação 1 – síntese do mirceno – o que indica que a presença do catalisador influência de forma mais significativa o fator pré-exponencial. O mesmo não ocorreu para a formação de limoneno e **-limoneno, sendo que a pequena variação para o **-limoneno pode ser explicada devido ao erro experimental.

Vale ressaltar ainda que na presença do catalisador o reator apresentou maior estabilidade operacional, em relação a temperatura do reator cuja oscilação foi menor. Fato confirmado com o bom ajuste para a obtenção das constantes cinéticas, por exemplo para a determinação das constantes da reação 1 – formação do mirceno – a incerteza passou de σ = 2,819 para σ=0,008.

**Tabela 2.** Comparação das constantes cinéticas obtidas no estudo atual e na literatura.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Estudo** | **Sem catalisador*****Com catalisador*** | **Zheng *et al*, 2017 (2)** |
| **Reação** | **ms-1)** | **(kJ/mol)** | **ms-1)** | **(kJ/mol)** |
| **1** | 5,08x1011*6,55x1011* | 191,5*191,6* | 5,01x1011 | 192,5 |
| **2** | 6,15x1010*6,15x1010* | 187,0*187,0* | 6,31x1010 | 197,5 |
| **3** | 4,65x1010*4,72x1010* | 193,0*192,5* | 2,51x109 | 173,5 |

Uma comparação da isomerização do mirceno utilizando o modelo proposto com as constantes cinéticas obtidas para a pirólise na presença de catalisador em relação aos dados experimentais foi feita para a temperatura de 464 °C e tempo espacial de 216 ms. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Comparação dos dados experimentais e modelados para a produção de mirceno e principais subprodutos (com catalisador).

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Produção** | **Dados experimentais** | **Dados obtidos pelo modelo** |
| Seletividade | 2,92 | 3,59 |
| Rendimento (%) | 68,04 | 72,78 |
| Conversão (%) | 92,169 | 98,97 |

Uma análise estatística (Teste F) foi realizada para os dados experimentais e modelados e foi verificado que não existe diferença significativa, com 95% de confiança, entre o modelo e os dados experimentais para a produção de mirceno.

Ainda para avaliar a performance do reator do tipo PFR na presença de catalisador de cobre o modelo foi comparado com a utilização das constantes cinéticas obtidas neste estudo (Tabela 2). A Figura 4 mostra o resultado obtido para as temperaturas de 450 °C, 475°C e 500 °C.

Para as 3 temperaturas avaliadas a produção de mirceno foi superior, como esperado, na presença de catalisador a base de cobre, sendo que a produção de mirceno foi em torno de 70%, valor superior ao obtido experimentalmente (aproximadamente 60%), porém inferior aos 80% citados na literatura (2,7) que utilizaram **-pineno com pureza superior a 99%.

**Figura 4.** Comparação dos modelos com e sem catalisador para a máxima produção de mirceno em diferentes temperaturas.

Esta produção foi obtida entre 40 a 250 ms, dependendo da temperatura da reação. A máxima produção foi alcançada nas temperaturas de 475 °C (95 ms) e 500 °C (40 ms), para 450 oC a produção foi um pouco inferior (68,5% em 250 ms), o que indica que pequenas variações na temperatura e tempo de reação afetam a produção de mirceno.

## Conclusões

Os resultados obtidos neste estudo indicaram a redução no consumo energético do processo de isomerização térmica do **-pineno quando catalisadores são utilizados. Verificou-se uma produção de mirceno de 5 a 8% superior - para a mesma temperatura – na presença de catalisadores a base de cobre, mostrando que os mesmos são eficientes e o uso destes tipos de catalisadores é indicado. O efeito catalítico não foi evidenciado na formação dos subprodutos da reação.

## Agradecimentos

Agradecemos a SOCER BRASIL INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA que forneceu a matéria-prima para a execução dos ensaios de pirólise e realizou as análises cromatográficas dos produtos de pirólise.

## Referências

1. M. G. Santos, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

2. H. Zheng *et al.*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2017**, vol. 123, 99–106.

3. M. B. Kolicheski, L. C. Cocco, D. A. Mitchell, M. Kaminski, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2007**, 80, 92–100.

4. K. A. D. Swift, *Top. Catal.*, **2004**, 27, 143–155.

5. M. B. Kolicheski. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, 2006.

6. S. R. Buddoo, N. Siyakatshana, B. Zeelie, J. Dudas, *J. Eng. and Proc.*, **2008**, 1419-1426.

7. A. Stolle, W. Bonrath, and B. Ondruschka, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2008**, 83,26–36.

8. A. Stolle, B. Ondruschka, and H. Hopf, *Helvetica Chimica Acta*, **2009**, 92, 1673-1719.

9. M. C. A. Strugo, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2003.

10. H. S. Fogler in *Elementos de Engenharia das Reações Químicas,*  LTC, Rio de Janeiro, 2009.