

## Avaliação do uso de catalisador de cobre para produção de mirceno a partir da isomerização térmica do $\beta$ -pineno

Mônica Beatriz Kolicheski<sup>[1]\*</sup>, Marcelle Guth de Freitas Batista<sup>[2]</sup>, Demian Pacheco do Nascimento<sup>[3]</sup>, Lucas Hideki Minamida<sup>[4]</sup>, Allan Ribeiro da Silva<sup>[5]</sup>, Vitor Thomé Salvador<sup>[6]</sup>

<sup>[1]</sup> [monica.beatriz@ufpr.br](mailto:monica.beatriz@ufpr.br). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, Paraná, Brasil

<sup>[2]</sup> [marcelleguth@ufpr.br](mailto:marcelleguth@ufpr.br), <sup>[4]</sup> [demian.pacheco@ufpr.br](mailto:demian.pacheco@ufpr.br), <sup>[4]</sup> [lucasminamida@ufpr.br](mailto:lucasminamida@ufpr.br). Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, Paraná, Brasil

<sup>[5]</sup> [allan.silva.bsb@hotmail.com](mailto:allan.silva.bsb@hotmail.com). Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Campinas, São Paulo, Brasil

<sup>[6]</sup> [vitorthome@gmail.com](mailto:vitorthome@gmail.com). Faculdade de Engenharia Industrial (FEI), São Bernardo do Campo, São Paulo, Brasil

\* autora correspondente

### Resumo

Os terpenos são uma matéria-prima natural e sustentável utilizada na indústria de química fina, permitindo a produção de aromas e fragrâncias de interesse para a sociedade. Dentre os inúmeros terpenos identificados, 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, bem como na síntese das vitaminas A e E. O mirceno pode ser sintetizado a partir do  $\beta$ -pineno, o qual é obtido por destilação da terebintina. Dessa forma, este estudo avaliou a eficiência do uso de catalisador de cobre na síntese do mirceno a partir da isomerização térmica do  $\beta$ -pineno. Os ensaios foram realizados em uma unidade de pirólise de bancada, com a temperatura do forno mantida em 500 °C e a temperatura no interior do reator variando entre 280 °C e 540 °C, obtida pela variação da vazão de alimentação ( $1,27 \times 10^{-4} \text{ mL.ms}^{-1}$  a  $2,52 \times 10^{-4} \text{ mL.ms}^{-1}$ ) do  $\beta$ -pineno. Comparou-se a produção de mirceno na presença e ausência de catalisador de cobre, o qual foi mantido fixo no reator tubular. Os resultados da cinética da reação mostraram que a energia de ativação não se altera com o uso do catalisador, mas este aumentou o fator pré-exponencial em aproximadamente 30%. Após a validação da rota proposta para a síntese do mirceno e da cinética das reações envolvidas, essa foi simulada em reatores do tipo *plug flow reactor* (PFR) e *packed bed reactor* (PBR), verificando-se um aumento de 6,1%, 9,1% e 10,5% na produção de mirceno para temperaturas de reação de 450 °C, 475 °C e 500 °C, respectivamente, para o PBR. O uso do catalisador também minimizou a formação de subprodutos em temperaturas superiores a 475 °C.

**Palavras-chave:** catálise; cobre; mirceno; pirólise; terpenos.

### *Evaluation of copper catalyst usage for myrcene production from the thermal isomerization of $\beta$ -pinene*

#### Abstract

*Terpenes are a natural and sustainable raw material used in the fine chemical industry, enabling the production of aromas and fragrances of interest to society. Among the numerous identified terpenes, myrcene is an important intermediate for the commercial production of terpene alcohols such as geraniol and nerol, as well as aromatic compounds like citral and menthol, and the synthesis of vitamins A and E. Myrcene can be synthesized from  $\beta$ -pinene, which is obtained by distillation of turpentine. Thus, this study evaluated the efficiency of using a copper catalyst in synthesizing myrcene from the thermal isomerization of  $\beta$ -pinene. The experiments were carried out in a bench-scale pyrolysis unit, with the furnace temperature maintained at 500 °C and the reactor's internal temperature ranging from 280 °C to 540 °C, achieved by varying the feed rate ( $1,27 \times 10^{-4} \text{ mL.ms}^{-1}$  a  $2,52 \times 10^{-4} \text{ mL.ms}^{-1}$ ) of  $\beta$ -pinene. Myrcene production was compared in the presence and absence of the copper catalyst, which was fixed in the tubular reactor. The reaction kinetics results showed that the activation energy did not change with the use of the catalyst, but it increased the pre-exponential*

factor by approximately 30%. After validating the proposed route for the synthesis of myrcene and the kinetics of the involved reactions, it was simulated in PFR and PBR reactors, showing an increase of 6.1%, 9.1%, and 10.5% in myrcene production at reaction temperatures of 450 °C, 475 °C, and 500 °C, respectively, for the PBR. The use of the catalyst also minimized the formation of by-products at temperatures above 475 °C.

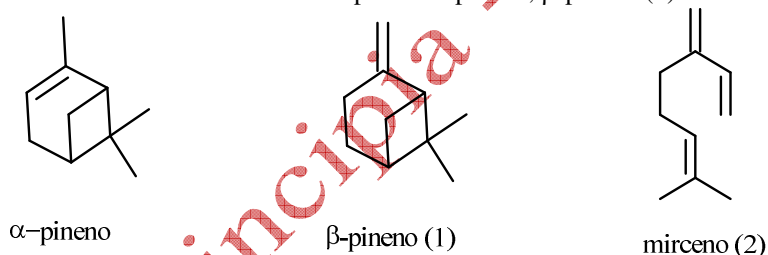
**Keywords:** catalysis; copper; myrcene; pyrolysis; terpenes.

## 1 Introdução

Os compostos terpênicos ou terpenoides, que compõem os óleos essenciais, são constituídos por múltiplos da molécula de isopreno ( $C_5H_8$ ) e podem ser encontrados nas formas cíclica e linear (Santos, 2005; Swift, 2004; Zheng *et al.*, 2017). Os terpenos mais simples – alcenos naturais – consistem de dois blocos de isopreno e são utilizados como matéria-prima para diferentes indústrias de química fina. Os monoterpenos, como o  $\alpha$ - e  $\beta$ -pineno ( $C_{10}H_{16}$ ), possuem baixa massa molecular e alta volatilidade, o que possibilita a produção de aromas e fragrâncias. Uma fonte natural de  $\alpha$ - e  $\beta$ -pineno é a terebintina, obtida pela extração de pinheiros ou como subproduto da fabricação de papel (Bierkandt *et al.*, 2021; Felipe; Bicas, 2017; Swift, 2004).

Tanto o  $\alpha$ -pineno quanto o  $\beta$ -pineno (1) isomerizam-se em diferentes espécies com a estrutura molecular  $C_{10}H_{16}$ , incluindo o mirceno (2). De acordo com Bierkandt *et al.* (2021), a obtenção de mirceno (2) ocorre pela abertura do anel do  $\beta$ -pineno (1) em condições de pirólise. O  $\beta$ -pineno (1) é obtido por destilação da terebintina – no Brasil, esta é majoritariamente originária da resinação do *Pinus elliottii* – que permite a separação do  $\alpha$ -pineno (Buddoo, 2009; Kolicheski, 2006). A Figura 1 ilustra esses monoterpenos.

Figura 1 – Estrutura molecular dos terpenos:  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno (1) e mirceno (2)



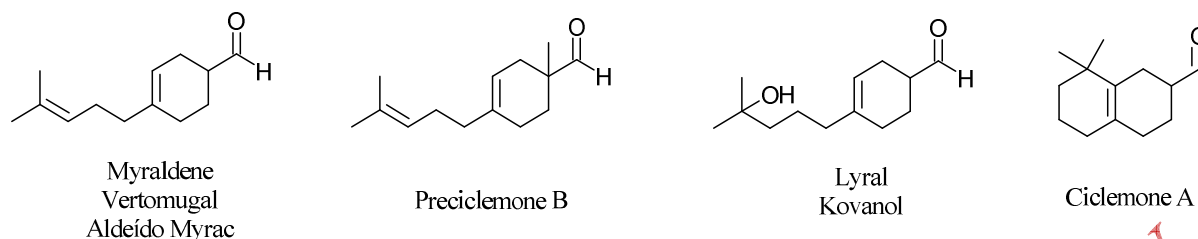
Fonte: elaborado pelos autores

A isomerização térmica de  $\beta$ -pineno (1) – via pirólise – além do mirceno (2) também possibilita a obtenção de limoneno (3),  $\psi$ -limoneno (4) e outros subprodutos formados durante a pirólise (Kolicheski *et al.*, 2007; Stolle, Bonrath, Ondruschka, 2008; Zheng *et al.*, 2017;). A pirólise é um processo de craqueamento a altas temperaturas que permite a abertura do anel do  $\beta$ -pineno (1) e sua isomerização em mirceno (2). A reação ocorre na ausência de oxigênio, de forma sustentável, permitindo diversas sínteses químicas (Albright, Crynes, Corcoran, 1983; Bierkandt *et al.*, 2021; Savich; Goldblatt, 1950).

O mirceno (2) é um importante composto acíclico utilizado como intermediário para a produção comercial de compostos mais complexos, como álcoois terpênicos (geraniol, nerol, linalol e mentol) e aldeídos terpênicos (geranial e neral), que são utilizados como fragrâncias e flavorizantes. Devido à sua estrutura quiral, o mirceno (2) é usado na síntese das vitaminas A e E e de produtos farmacêuticos (Kolicheski, 2006; Stolle, Ondruschka, Hopf, 2009; Wang *et al.*, 2023). Outros compostos acíclicos, como o ocimeno e o allo-ocimeno (5), podem ser sintetizados a partir do  $\alpha$ -pineno (Stolle, Ondruschka, Hopf, 2009).

Por ser um importante composto acíclico e facilmente conjugado, o mirceno (2) é susceptível a reações de Diels-Alder com uma grande variedade de dienófilos, sendo a rota mais viável para obter fragrâncias de alto valor agregado, comercializadas como Myraldene (Givaudan), Vertomugal (Symrise), Aldeído Myrac (*International Flavor and Fragrances* – IFF), Preciclemone B (IFF), Lylral (IFF), Kovanol (Takasago) e Ciclemone A (IFF) (Ohloff *et al.*, 2022). A estrutura química dessas fragrâncias está ilustrada na Figura 2.

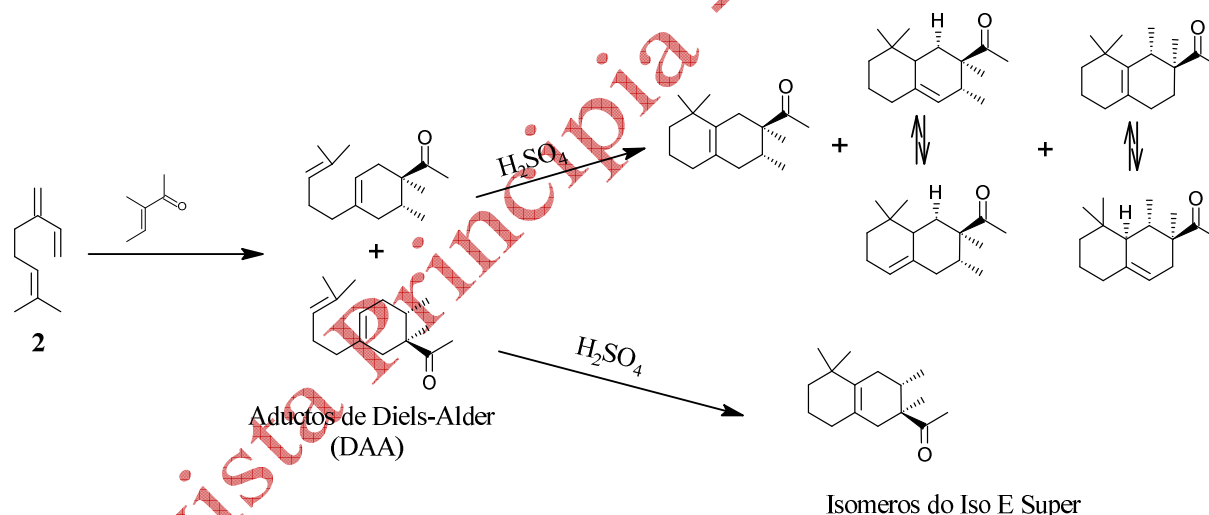
Figura 2 – Estrutura molecular de fragrâncias obtidas comercialmente a partir do mirceno (2)



Fonte: Ohloff *et al.* (2022)

Na indústria de fragrâncias, o principal destino do mirceno (2) é a produção de Iso E Super<sup>®</sup> (C<sub>10</sub>H<sub>26</sub>O), um terpeno sintético de grande sucesso, usado globalmente na composição de muitas fragrâncias e perfumes (Erman *et al.*, 2001). O aroma sintético possui um odor amadeirado-âmbar intenso que se assemelha ao cedro e ao sândalo, com um limite de percepção muito baixo (500 ng.L<sup>-1</sup>) e características de fixador, permanecendo por um longo tempo na pele. O Iso E Super<sup>®</sup> é produzido pela IFF através da reação de Diels-Alder entre o mirceno (2) e a 3-metil-3-penteno-2-ona, na presença de cloreto de alumínio como catalisador, formando um intermediário monocíclico que gera o segundo ciclo na presença de ácido sulfúrico ou fosfórico a 85% (Erman *et al.*, 2001; QNI, 2023). A Figura 3 mostra a produção do Iso E Super<sup>®</sup> a partir do mirceno (2).

Figura 3 – Produção do Iso E Super<sup>®</sup> a partir do mirceno (2)



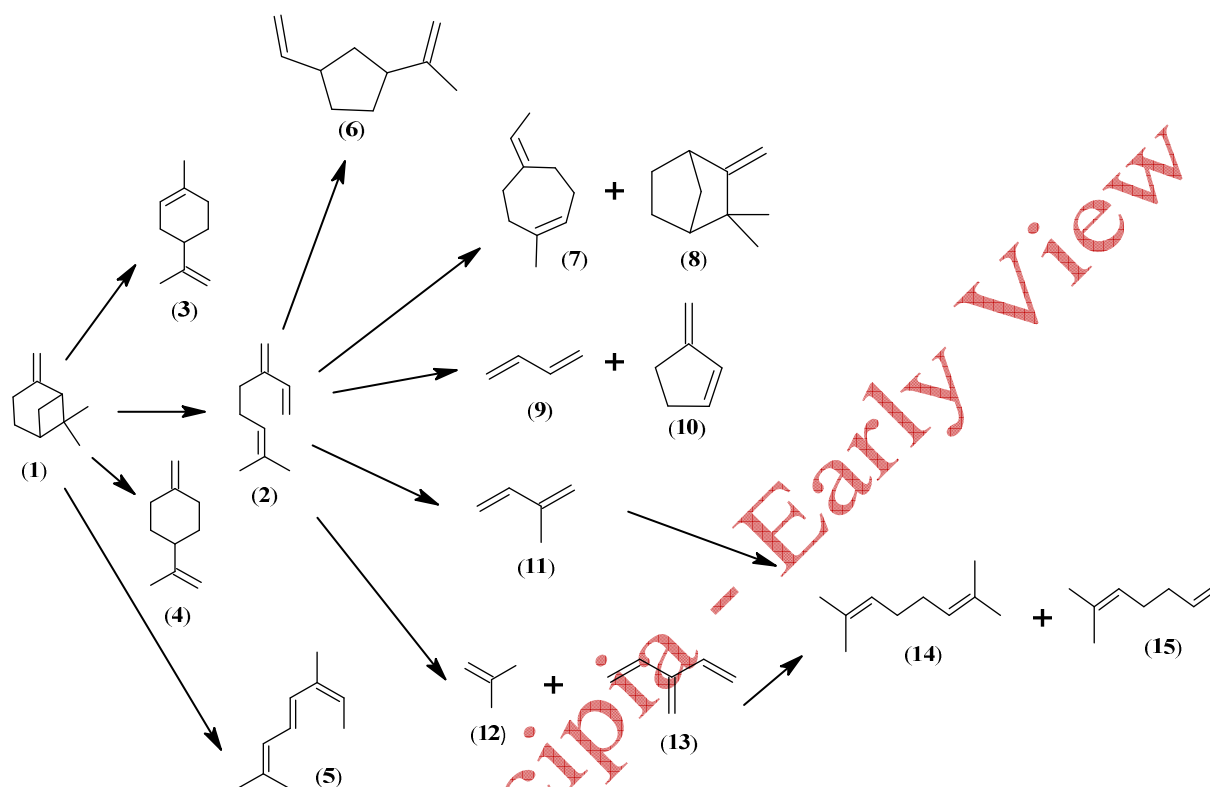
Fonte: elaborado pelos os autores com base nos dados de Erman *et al.* (2001)

De acordo com Erman *et al.* (2001), o Iso E Super<sup>®</sup> é uma mistura complexa e de equilíbrio frágil dos diferentes isômeros das cetonas formadas na reação de Diels-Alder a partir do mirceno (2).

Apesar de o mirceno (2) ser tratado como uma *commodity* pelo setor de fragrâncias, as informações sobre sua obtenção são tratadas como segredo industrial pelas empresas que o produzem. A literatura científica sobre sua síntese é escassa; no entanto, autores como Computation *et al.* (2021), Zheng *et al.* (2017), Stolle, Bonrath, Ondruschka (2008), Stolle *et al.* (2006) e Kolicheskí *et al.* (2007) descrevem a obtenção de mirceno (2) a partir do β-pineno (1) e as demais reações em série e paralelo envolvidas na pirólise do β-pineno (1). Computation *et al.* (2021) avaliaram a pirólise simultânea do α-pineno e β-pineno (1) e validaram as rotas propostas com uma análise termodinâmica computacional. Os autores confirmaram a formação de mirceno (2), limoneno (3), ψ-limoneno (4) e allo-ocimeno (5) na pirólise do β-pineno (1) e a decomposição de mirceno (2) em compostos cíclicos – ciclopenteno (6)

e ciclohepteno (7) – e compostos de baixa massa molecular, como metilpentadieno (13), metilbutadieno e butadieno (10). Contudo, as condições experimentais da pirólise não foram descritas pelos autores, mas confirmaram que a síntese do mirceno (2) é uma reação do tipo série-paralelo (Figura 4).

Figura 4 – Isomerização térmica do  $\beta$ -pineno (1)



(1)  $\beta$ -pineno; (2) mirceno; (3) limoneno; (4)  $\psi$ -limoneno; (5) allo-ocimeno; (6) 1-etenil-3-metiletencilclopentano; (7) 5-etilideno-1-metilciclo-hepteno; (8) canfeno; (9) butadieno; (10) 3-metilenociclopenteno; (11) isopreno; (12) isobutileno; (13) 3-metilpenta-1,4-dieno; (14) 2,7-dimetil-2,6-octadieno; (15) 2-metil-2,6-heptadieno

Fonte: elaborado pelos os autores

O mirceno (2) e os coprodutos limoneno (3),  $\psi$ -limoneno (4) e allo-ocimeno (5) são gerados a partir da isomerização do  $\beta$ -pineno (1). Os autores indicam ainda a decomposição de mirceno (2) em diferentes subprodutos (6-13). Como a formação de mirceno (2) ocorre em temperaturas elevadas – em torno de 470 °C – o produto formado é instável e também sofre isomerização, formando ciclopentenos, como 1-etenil-3-metiletencilclopentano (6), 5-etilideno-1-metilciclo-hepteno (7) e canfeno (8), entre outros. De acordo com Computation *et al.* (2021) e Zheng *et al.* (2017), em temperaturas mais elevadas (acima de 560 °C) ocorre a clivagem do mirceno (2), formando pequenas moléculas, como butadieno (9), isopreno (11), isobutileno (12) e 3-metilpenta-1,4-dieno (13), além de compostos cíclicos do tipo C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>, como 3-metilenociclopenteno (10). Neste estudo, considerou-se a decomposição do mirceno (2) em dois grupos de produtos: a formação de produtos cíclicos – ciclopentanos (6 e 9) e cicloheptanos (7 e 8), pois, de acordo com Zheng *et al.* (2017), esses foram identificados nas condições que maximizam a quantidade de mirceno (2).

A síntese do mirceno (2), em alguns estudos, foi realizada em reatores de quartzo com alimentação de  $\beta$ -pineno (1) com 99% de pureza e N<sub>2</sub> como inerte. Os ensaios foram realizados a pressão atmosférica (1 atm) e com temperatura na faixa de 450 °C a 550 °C (Goldblatt, Palkin, 1941; Stolle, Bonrath, Ondruschka, 2008; Stolle, Ondruschka, Bonrath, 2007; Stolle *et al.*, 2006).

Em estudos realizados por Zheng *et al.* (2017), Kolichski *et al.* (2007), Scheer *et al.* (2002) e Savich e Goldblatt (1950), a reação foi conduzida em reator de aço inoxidável e, exceto os primeiros, os estudos foram realizados com  $\beta$ -pineno (1) comercial (cerca de 95% de pureza). De acordo com

Zheng *et al.* (2017), que utilizou adição de N<sub>2</sub>, a melhor seletividade obtida para o mirceno (2) foi de 82% e o rendimento de 79,5%, nas condições ótimas de operação, ou seja, a 475 °C e 500 ms. Para Kolicheski *et al.* (2007), as melhores condições reacionais (515 °C) permitiram obter 83% de seletividade e 95,5% de rendimento.

Um reator de aço inoxidável também foi adotado por Strugo (2003), neste estudo foi adotado o catalisador de CuO e verificou-se que com o uso de catalisador possibilita obter uma maior seletividade em mirceno (2) e permite que a pirólise ocorra em temperaturas mais baixas (Tabela 1), reduzindo o gasto energético e aumentando a segurança. A autora realizou também ensaios a 500 °C e obteve uma conversão de 97% do  $\beta$ -pineno (1) e seletividade de 74% em mirceno (2), sendo que a seletividade atingiu o valor máximo de 85% a 523 °C, porém nestas condições a conversão foi inferior na presença de catalisador e mesmas condições operacionais.

Tabela 1 – Produção de mirceno (2) com e sem catalisador avaliados no estudo de Strugo (2003)

Catalisador	Temperatura da reação (°C)	$\beta$ -pineno (1) convertido (%)	Seletividade (%)	
			Mirceno (2)	Outros
Sem catalisador	400	34	79	21
Sem catalisador	450	94	74	26
CuO	400	13	77	23
CuO	450	56	83	17

Fonte: Strugo (2003)

As informações sobre a síntese do mirceno (2) a partir da isomerização térmica do  $\beta$ -pineno (1) são escassas e, como os estudos reportados na literatura foram realizados em condições distintas, os resultados não permitem a confirmação. Em função dos poucos dados disponíveis na literatura, especialmente com o uso de catalisadores sólidos, este estudo teve como objetivo avaliar a efetividade de um catalisador de cobre na pirólise do  $\beta$ -pineno (1) de forma a maximizar a produção do mirceno (2).

Neste estudo, foi avaliado o catalisador de cobre metálico, sendo o uso de CuO inviável no reator utilizado. Este reator está descrito e ilustrado na seção 2, juntamente com as condições de alimentação do reator e as análises cromatográficas realizadas na matéria-prima e no produto de pirólise. Na seção 3, os resultados, além de relatar e comparar os estudos de outros autores, são apresentados e discutidos os dados obtidos pelo grupo na pirólise do  $\beta$ -pineno (1) com e sem catalisador de cobre. Por fim, na seção 4, fica evidente que o catalisador de cobre possui resultados similares aos de CuO, porém aquele facilita as condições operacionais da pirólise para a produção de mirceno (2).

## 2 Metodologia

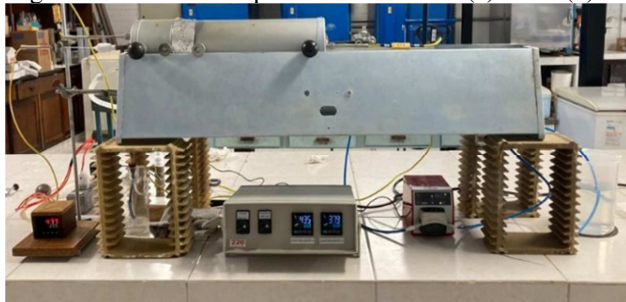
Os ensaios deste estudo foram realizados na unidade de pirólise de bancada pertencente ao Laboratório de Catalise e Processos Químicos (LCPQ) da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Para avaliar a efetividade do catalisador de cobre na síntese do mirceno (2), foram realizados ensaios com e sem catalisador, em condições similares de alimentação da matéria-prima e temperatura do forno de pirólise.

Nas condições dos ensaios, não foi possível controlar a temperatura no interior do reator, que foi apenas mensurada. A matéria-prima utilizada foi  $\beta$ -pineno (1) com 94,8% de pureza, determinada por cromatografia gasosa (CG), conforme descrito na subseção 2.4.

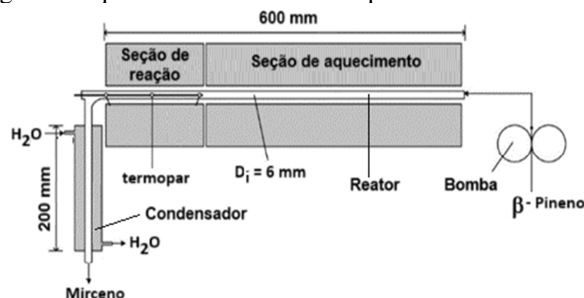
### 2.1 Unidade de pirólise de bancada

A unidade de pirólise de bancada (Figura 5a) conta com um reator tubular de 10 mm de diâmetro interno e 13 mm de diâmetro externo, construído em AISI 304. O reator é acoplado no interior de um forno elétrico. A Figura 5b mostra o forno elétrico, que possui duas seções: uma de aquecimento (470 mm) e outra de reação (130 mm). A temperatura no interior do reator foi mensurada com um termopar do tipo K (1 mm de diâmetro), acoplado no interior do reator e localizado no ponto central da seção de reação, garantindo operação isotérmica.

Figura 5 – Unidade de pirólise de bancada (a) Foto. (b) Diagrama esquemático da unidade de pirólise de bancada



Fonte: arquivo dos autores



O reator tubular foi alimentado com a matéria-prima através de uma bomba peristáltica (Watson Marlon, modelo 120s), com controle de vazão em rpm. A conversão de rpm para  $\text{mL}\cdot\text{ms}^{-1}$  foi realizada com o uso da Equação 1.

$$v_{MP} = 0,926(\text{rpm}) + 0,22 \quad (1)$$

na qual  $v_{MP}$  é a vazão volumétrica ( $\text{mL}\cdot\text{ms}^{-1}$ ) de 1 e  $\text{rpm}$  é a rotação por minuto da bomba peristáltica.

Nos ensaios realizados na presença do catalisador sólido, este foi acoplado no interior do reator (na seção de reação) para garantir o contato do  $\beta$ -pineno (1) em fase vapor com o catalisador de cobre metálico.

## 2.2 Síntese do mirceno

Os experimentos para avaliar a síntese do mirceno (2) foram conduzidos com a temperatura do forno controlada em  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , tanto na seção de aquecimento quanto na seção de reação. A vazão de alimentação de matéria-prima ( $v_{MP}$ ) variou entre  $1,27 \times 10^{-4}\text{ mL}\cdot\text{ms}^{-1}$  a  $2,52 \times 10^{-4}\text{ mL}\cdot\text{ms}^{-1}$ . A temperatura média de reação foi obtida a partir das medições com o termopar acoplado no interior do reator, variando de  $410\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Os ensaios com e sem catalisador seguiram a mesma metodologia, realizados em duplicata, totalizando 36 ensaios na unidade de pirólise de bancada.

O produto obtido foi condensado e, em todas as amostras, após a coleta, foi adicionado 0,5% de hidroxitolueno butilado (BHT) para evitar a decomposição do mirceno (2) em temperatura ambiente. As amostras foram armazenadas à temperatura ambiente em local livre de luz até a análise cromatográfica.

## 2.3 Modelo cinético

O reator acoplado à unidade de bancada utilizado neste estudo era do tipo tubular com escoamento laminar. Assim, o modelo cinético foi desenvolvido considerando o reator como sendo do tipo *plug flow reactor* (PFR), mas com a correção do escoamento pela distribuição do tempo de residência (DTR), conforme recomendado por Fogler (2009).

A partir da DTR obtida experimentalmente para o reator tubular, foi possível obter o fator de correção para o escoamento laminar. Com as dimensões do tubo nas seções de aquecimento e de reação e a vazão de  $\beta$ -pineno (1), foi possível calcular o tempo espacial da unidade de pirólise utilizando a Equação 2.

$$\tau_T = \frac{V}{v_{MP}} \quad (2)$$

na qual  $\tau_T$  é o tempo espacial do tubo (ms),  $V$  é o volume do tubo (mL) e  $v_{MP}$  é a vazão volumétrica de  $\beta$ -pineno (1) alimentado ao reator ( $\text{mL}\cdot\text{ms}^{-1}$ ).

Para se obter o tempo espacial somente da seção de reação, utilizou-se a Equação 3.

$$\tau = (fc)\tau_T \quad (3)$$

na qual  $\tau$  é o tempo espacial da secção de reacção,  $fc$  é o fator de correção para escoamento laminar e  $\tau_T$  (ms) é o tempo espacial das secções de aquecimento e de reacção.

Em seguida, foi calculada a vazão molar da matéria-prima em fase líquida, pois o  $\beta$ -pineno (1) foi alimentado em fase líquida e em temperatura ambiente na unidade de pirólise. A vazão molar foi calculada a partir da vazão volumétrica, da massa específica e da massa molecular, conforme Equação 4.

$$F_{MP} = v_{MP} \frac{\rho_{MP}}{MM_{MP}} \quad (4)$$

na qual  $F_{MP}$  é a vazão molar da matéria-prima ( $\text{mol}\cdot\text{ms}^{-1}$ ),  $v_{MP}$  é a vazão volumétrica ( $\text{mL}\cdot\text{ms}^{-1}$ ),  $\rho_{MP}$  ( $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) é a massa específica da matéria-prima e  $MM_{MP}$  é a massa molecular da matéria-prima ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

Como as condições do reator são de baixa pressão (aprox. 1 atm) e alta temperatura (acima de 450 °C), a concentração do vapor de  $\beta$ -pineno (1) na entrada da secção de reacção pode ser obtida pela Equação 5.

$$C_{Ro} = \frac{P_{Ro}}{R(T_R + 273)} \quad (5)$$

na qual  $C_{Ro}$  é a concentração ( $\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) do vapor de  $\beta$ -pineno (1) na entrada da secção de reacção,  $P_{Ro}$  é a pressão no sistema reacional (atm),  $R$  é a constante dos gases ideais e  $T_R$  é a temperatura no interior do reator (K).

No modelo cinético adotado para a isomerização de  $\beta$ -pineno (1), todas as reacções foram consideradas de primeira ordem, conforme a Equação 6.

$$r_i = k_j C_i \quad (6)$$

na qual  $r_i$  é taxa de reacção ( $\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}\cdot\text{ms}^{-1}$ ) da espécie  $i$ ,  $k_j$  é a constante de taxa ( $\text{ms}^{-1}$ ) para a reacção  $j$  e  $C_i$  é concentração ( $\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) da espécie  $i$ .

A constante de taxa foi obtida pela equação de Arrhenius, conforme Equação 7.

$$k_j = k_{oj} \exp\left[\frac{-E_j}{R(T_R + 273)}\right] \quad (7)$$

na qual  $k_j$  é a constante de taxa ( $\text{ms}^{-1}$ ) para a reacção  $j$ ,  $k_{oj}$  é o fator pré-exponencial ( $\text{ms}^{-1}$ ) para a reacção  $j$ ,  $E_j$  é a energia de ativação ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para a reacção  $j$  e  $T_R$  é a temperatura no interior do reator (K).

Os parâmetros cinéticos – energia de ativação ( $E_j$ ) e fator pré-exponencial ( $k_{oj}$ ) – foram obtidos pelo método dos mínimos quadrados (MMQ) com ajuste linear múltiplo (Fogler, 2009). O ajuste foi obtido encontrando os valores dos parâmetros ideais, ou seja, os que melhor se ajustam aos dados experimentais. Assim, os parâmetros foram obtidos por sucessivas interações para minimizar a soma dos quadrados residuais, conforme Equação 8.

$$S = \sum_{i=1}^n (r_{imod} - r_{iexp})^2 \quad (8)$$

na qual  $S$  é a soma dos quadrados,  $r_{i_{mod}}$  é a taxa de reação ( $\text{mol.mL}^{-1}.\text{ms}^{-1}$ ) obtida pelo modelo cinético e  $r_{i_{exp}}$  é a taxa de reação ( $\text{mol.mL}^{-1}.\text{ms}^{-1}$ ) obtida com os dados experimentais.

Com o valor da soma dos quadrados, foi possível obter a incerteza média do ajuste, dada pela Equação 9. A otimização do ajuste consistiu, portanto, em minimizar o desvio quadrático médio ( $\sigma$ ), o que equivale a minimizar a função  $S$ .

$$\sigma = \sqrt{\frac{S}{N - K}} \quad (9)$$

na qual  $\sigma$  é a incerteza média do ajuste,  $N$  é o número de ensaios realizados e  $K$  é o número de parâmetros a serem determinados.

A conversão de  $\beta$ -pineno (1) foi calculada conforme a Equação 10. O rendimento e a seletividade em mirceno (2) foram calculados com base nas vazões molares de mirceno (2), de  $\beta$ -pineno (1) e dos subprodutos (3 e 4), utilizando as Equações 11 e 12, respectivamente.

$$X_B = 100 \times \frac{F_{Bo} - F_B}{F_{Bo}} \quad (10)$$

$$\gamma_M = 100 \times \frac{F_M}{F_{Bo} - F_B} \quad (11)$$

$$S_M = 100 \times \frac{F_M}{F_M + \sum F_S} \quad (12)$$

nas quais  $X_B$  é a conversão (%)  $\beta$ -pineno (1),  $\gamma_M$  é o rendimento em mirceno (2),  $S_M$  é a seletividade (%) em mirceno (2);  $F_{Bo}$  é a vazão molar ( $\text{mol.ms}^{-1}$ ) de  $\beta$ -pineno (1) na alimentação do reator;  $F_B$ ,  $F_M$  e  $F_S$  são as vazões molares ( $\text{mol.ms}^{-1}$ ) de mirceno (2) e dos subprodutos (3 e 4), respectivamente.

Para verificar a validade do modelo cinético proposto, foi realizada uma análise estatística (análise de variância e Teste F) com 95% de confiança. Para avaliar a efetividade do catalisador de cobre na síntese do mirceno (2), foi realizado um teste estatístico (Teste F com  $p = 0,05$ ), foram utilizando os resultados obtidos com o modelo cinético elaborado neste estudo. A comparação foi feita em diferentes temperaturas.

#### 2.4 Análises cromatográficas

As amostras dos produtos de pirólise obtidas em cada ensaio foram diluídas em tolueno P.A. ( $0,1 \text{ g.mL}^{-1}$ ) e analisados por CG-MS em cromatógrafo Shimadzu (CG-MS-QP2010 SE); coluna HP5-MS ( $30 \text{ m} \times 0,250 \text{ mm} \times 0,25 \text{ }\mu\text{m}$ ). O gás de arraste foi o hélio. O aquecimento foi de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Tanto a temperatura do injetor como a do detector foram mantidas a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Os espectros de massa foram obtidos por ionização eletrônica na faixa de  $m/z$  50 – 400. Com base nos cromatogramas obtidos, foi possível determinar a fração de cada componente presente no produto da pirólise, obtida por percentagem de área.

Para a identificação dos compostos presentes nos produtos da pirólise, foi utilizada a biblioteca do National Institute of Standards and Technology (NIST), sendo considerados somente os compostos com similaridade igual ou superior a 90%.

### 3 Resultados e discussões

Com base no levantamento realizado na literatura existente, foi possível obter informações relevantes sobre a síntese do mirceno (2) através da pirólise de  $\beta$ -pineno (1). As informações estão resumidas no Quadro 1 e foram comparadas com os resultados obtidos neste estudo.



Quadro 1 – Condições de reação e produção de mirceno (2) sem catalisador reportados na literatura

Autores	Características do(s) reator(es)	Pureza do $\beta$ -pineno (1)	Condições operacionais	Condições ótimas
Presente estudo	Reator tubular com 60 cm de comprimento (zona de reação 10 cm) e 10 mm de diâmetro em aço inoxidável	94,8%	$P_{Ro} = 1$ atm $\tau = 55$ a 250 ms	$T_R = 745$ K $\tau = 216$ ms $\gamma_M = 65,00\%$ $S_M = 74,5\%$
Zheng <i>et al.</i> (2017)	Reator com 130 cm de comprimento (zona de reação espiral 50 cm) e 3 mm de diâmetro em aço inoxidável	99,2%	$P_{Ro} = 0,05$ a 0,4 atm* $\tau = 100$ a 2500 ms Com adição de $N_2$	$T_R = 748$ K $\tau = 500$ ms $\gamma_M = 79,53\%$ $S_M = 82\%$
Stolle, Bonrath e Ondruschka, (2008)	Reator tubular com 50 cm de comprimento (zona de reação 20 cm) e diâmetro de 6,2 mm a 15,2 mm	99%	$P_{Ro} =$ atmosférica $\tau = 500$ a 2.500 ms Com adição de $N_2$	$T_R = 698$ K $\tau = 980$ ms $\gamma_M = 90\%$ $S_M = 80\%$
Stolle, Ondruschka e Bonrath (2007)	Reator tubular com 70 cm de comprimento (zona de reação 20 cm)	99%	$P_{Ro} =$ atmosférica $\tau = 40$ a 480 ms Com adição de $N_2$	$T_R = 723$ K $S_M \approx 80\%$
Stolle <i>et al.</i> (2006)	Reator tubular com 20 cm de comprimento (zona de reação) e diâmetro de 6 mm a 20 mm	Não informada	$P_{Ro} =$ atmosférica $\tau = 600$ a 11.800 ms Com adição de $N_2$	$T_R \approx 763$ K $S_M \approx 78\%$
Kolicheski <i>et al.</i> (2007) e Kolicheski (2006)	Reator tubular com 60 cm de comprimento (zona de reação 10 cm) e 6 mm de diâmetro em aço inoxidável	95%	$P_{Ro} =$ atmosférica $\tau = 20$ a 750 ms	$T_R = 788$ K $\tau = 100$ ms $\gamma_M = 95,5\%$ $S_M = 83\%$
Scheer <i>et al.</i> (2002)	Reator com 600 cm de comprimento (diâmetro de 12 mm) na forma de serpentina helicoidal (diâmetro de 160 mm) em aço inoxidável	$\approx 95\%$	Não informado	$T_R = 779$ K $S_M = 64\%$
Savich e Goldblatt (1950)	Reator tubular com 80 cm de comprimento e 1,4 mm de diâmetro em aço inoxidável	$\approx 95\%$	$P_{Ro} =$ atmosférica $\tau = 7$ a 10 ms	$T_R = 934$ a 935 K $\tau = 10$ ms $\gamma_M = 85\%$ $S_M = 80\%$
			$P_{Ro} =$ atmosférica $P_R = 0,007$ atm $\tau = 7$ a 10 ms	$T_R = 998$ a 1023 K $\tau = 4$ ms $\gamma_M = 85\%$ $S_M = 85\%$
Goldblatt e Palkin (1941)	Reator tubular com 100 cm de comprimento e 20 mm de diâmetro de Pyrex	$\approx 95\%$	$P_{Ro} =$ atmosférica $\tau = 7$ a 10 ms Com adição de $N_2$	$T_R = 676$ K $S_M = 40\%$

\* Os autores não deixaram claro se é a pressão total do sistema ou parcial do  $\beta$ -pineno (1) alimentado ao reator  
Fonte: dados da pesquisa

Os estudos reportados na literatura (Quadro 1) indicam que a seletividade em mirceno (2) não foi afetada ao se utilizar a matéria-prima com menor teor de pureza. No entanto, a seletividade obtida neste estudo, com  $\beta$ -pineno (1) de 95% de pureza, foi inferior, resultando em apenas 74,5% de seletividade para o mirceno (2). Como esperado, a pureza da matéria-prima reduz a seletividade do produto de interesse, pois as impurezas, no caso o  $\alpha$ -pineno, geram subprodutos indesejados. De acordo com He *et al.* (2012), a pirólise do  $\alpha$ -pineno produz limoneno (3), ocimeno e allo-ocimeno (5), sendo o primeiro em maior quantidade.

Analisando o Quadro 1, observou-se um pequeno aumento da seletividade quando o reator era de aço inoxidável. Contudo, os ensaios foram realizados em condições de temperatura, pressão e atmosfera reacional distintas das adotadas no presente estudo. Nos ensaios realizados com catalisador neste estudo (subseção 3.1), constatou-se que a diferença no aumento da seletividade na presença de cobre metálico não foi significativa.

A composição do produto de pirólise obtido em diferentes temperaturas está mostrada na Tabela 2, comparada com os resultados obtidos por Zheng *et al.* (2017) em temperaturas similares.

Tabela 2 – Produtos da pirólise obtidos em diferentes temperaturas e comparados com dados da literatura

Substância	Porcentagem molar (%) em diferentes temperaturas (°C)					
	Presente estudo*			Zheng <i>et al.</i> (2017)		
	437	473	540	450	470	560
$\beta$ -pineno (1)	34,54	6,77	5,72	19,65	3,49	0,00
Mirceno (2)	47,33	64,41	41,76	67,20	79,53	46,80
Limoneno (3)	12,23	17,10	26,46	7,91	8,87	7,19
$\psi$ -Limonene (4)	3,06	4,94	7,65	3,02	3,71	8,16
Allo-ocimene (5)	1,03	0,71	0,36	–	–	–
1-etenil-3-metiletencilclopentano (6)	0,41	0,72	1,43	1,38	2,52	9,04
5-etilideno-1-metilciclo-heptano (7)	0,43	1,73	6,20	0,11	0,25	6,62
Canfeno (8)	0,54	1,19	3,79	0,00	0,09	0,91
3-metilenciclopenteno (10)	–	–	–	0,00	0,12	1,73
Isopreno (11)	–	–	–	0,00	0,26	6,46
Isobutileno (12)	–	–	–	0,00	0,00	0,26
3-metilpenta-1,4-dieno (13)	–	–	–	0,00	0,17	4,34
2,7-dimetil-2,6-octadieno (14)	0,00	0,31	1,22	0,00	0,00	6,07
2-metil-2,6-heptadieno (15)	–	–	–	0,00	0,00	0,58
Canforeno	0,07	1,27	0,00	–	–	–
Outros compostos não identificados	0,37	0,86	5,42	0,73	0,99	1,84

\* Valores médios

Fonte: dados da pesquisa

A Tabela 2 mostra que a máxima produção de mirceno (2) foi obtida, em ambos os estudos, em temperaturas próximas a 472 °C. No entanto, em Zheng *et al.* (2017), a quantidade de mirceno (2) foi 19% superior em relação ao obtido neste estudo (64,41%). Verificou-se ainda, na comparação com os dados reportados pelos autores, que as quantidades de limoneno (3) foram consideravelmente inferiores, indicando que as condições reacionais deste estudo favorecem a formação de (3). Também foi constatada a presença de 0,36% a 1,03% de allo-ocimeno (5) no meio reacional, que provavelmente foi formado pela isomerização do  $\beta$ -pineno (1), conforme proposto por Lai *et al.* (2021).

Ainda em relação à quantidade de limoneno (3) (Tabela 2), esta foi o dobro da obtida por Zheng *et al.* (2017). Provavelmente (3) foi produzido em maior quantidade devido à presença de aproximadamente 5% de  $\alpha$ -pineno na matéria-prima. Contudo, mesmo se todo o  $\alpha$ -pineno fosse convertido em limoneno (3), a fração no produto de pirólise seria em torno de 9,4% ( $T = 437$  °C), de 14% ( $T = 473$  °C) e de 23,8% ( $T = 540$  °C), valores ainda superiores aos obtidos por Zheng *et al.* (2017). Portanto, outras reações estão envolvidas na isomerização do limoneno (3), as quais deverão ser avaliadas em estudos futuros com o objetivo de minimizar a produção de (3).

O que poderia justificar as frações menores de mirceno (2) em relação aos valores obtidos em outros estudos é a atmosfera do meio reacional, que utilizou N<sub>2</sub> como inerte. O inerte reduz a concentração do  $\beta$ -pineno (1) alimentado ao reator e, conseqüentemente, pode estar favorecendo a

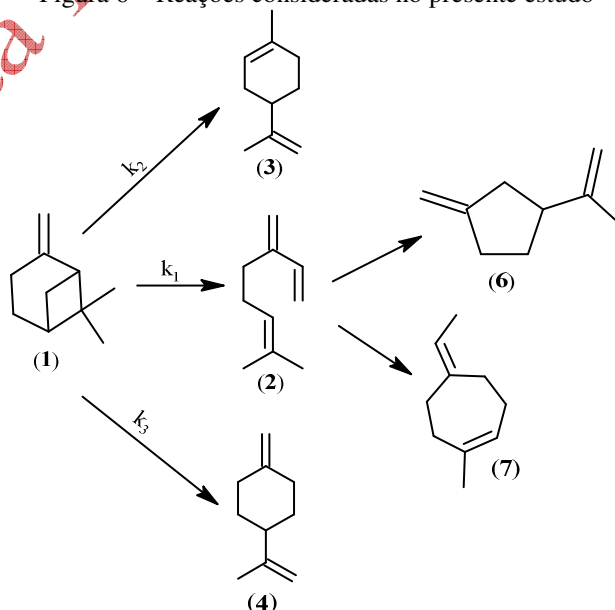
seletividade em mirceno (2). Como a isomerização do  $\beta$ -pineno (1) em (2), (3) e (4) ocorre por reações paralelas (Figura 4), a presença de inertes pode favorecer a seletividade. Contudo, esta hipótese precisa ser comprovada, pois, caso seja verdadeira, as ordens das reações paralelas devem ser distintas. De acordo com Levenspiel (2000), somente quando a ordem de reação de formação do produto de interesse, neste caso o mirceno (2), for menor do que a ordem da reação de formação dos subprodutos (3 e 4). Ou seja, para que a hipótese seja válida é necessário que  $n_1 < n_2$  e  $n_1 < n_3$ , assim a redução da concentração dos reagentes (1) com a presença de  $N_2$  aumentará a seletividade de (2). Ou seja, para que a hipótese seja válida é necessário que  $n_1 < n_2$  e  $n_1 < n_3$ , assim a redução da concentração dos reagentes (1) com a presença de  $N_2$  aumentará a seletividade de (2). Os autores que estudaram a cinética da síntese do mirceno (2) (ver Quadro 1) consideraram modelos de ordem 1, ou seja,  $n_1 = n_2 = n_3 = 1$ . Neste estudo, optou-se por considerar o mesmo modelo cinético, porém realizar os ensaios sem a presença de inertes e a pressão atmosférica.

Conforme a Tabela 2, a quantidade total dos subprodutos 6, 7 e 8, obtidos pela isomerização do mirceno (2), foi similar aos valores obtidos por Zheng *et al.* (2017). Em temperaturas elevadas, acima de 540 °C, a quantidade destes subprodutos aumentou consideravelmente em ambos os estudos, atingindo aproximadamente 16,5% dos compostos cíclicos 6, 7 e 8. No produto de pirólise, também se observou a presença de 14 ( $C_{10}H_{14}$ ) e canforenos ( $C_{20}H_{32}$ ), como mostra a Tabela 2, compostos que não foram evidenciados por Zheng *et al.* (2017). Além dos produtos líquidos, foi constatada a formação de um resíduo sólido, em pequena quantidade, mas que causou uma leve alteração na coloração do produto de pirólise quando obtido em temperaturas mais elevadas. A formação de produtos com maior massa molecular (14), de cadeias mais longas (canforenos) e resíduo sólido, está de acordo com os estudos de Stolle, Ondruschka e Hopf (2009) e Kolicheski (2006). A maior quantidade destes subprodutos provavelmente é decorrente da maior temperatura na parede do reator e, conseqüentemente, do perfil de temperaturas na seção radial do reator.

O mirceno (2) também se decompõe por clivagem, formando produtos de baixa massa molecular (9, 10, 11, 12, 13 e 15). Devido à baixa quantidade desses produtos reportados na literatura, que foi inferior a 0,3%, como pode ser observado na Tabela 2, eles não foram quantificados neste estudo, pois optou-se por uma metodologia analítica simplificada que não quantificou os produtos de baixa massa molecular. O butadieno (9) não foi quantificado no estudo de Zheng *et al.* (2017), mas ressalta-se que Lai *et al.* (2021) e Kolicheski *et al.* (2006) identificaram a formação de (9) na decomposição de (2).

O levantamento bibliográfico (Quadro 1) e os resultados obtidos em diferentes condições reacionais (Tabela 2) possibilitaram a proposição de uma rota reacional simplificada, ilustrada na Figura 6.

Figura 6 – Reações consideradas no presente estudo



Esta rota foi utilizada para a determinação das constantes cinéticas (fator pré-exponencial e energia de ativação) das reações envolvidas na síntese do mirceno (2) a partir da pirólise de  $\beta$ -pineno (1), com e sem catalisador, com o objetivo de fazer uma comparação rápida e simples da eficácia do catalisador.

### 3.1 Eficácia do uso de catalisador na síntese do mirceno (2)

Após estabelecer a rota reacional e as melhores condições, foram realizados ensaios para comparar a isomerização térmica do  $\beta$ -pineno (1) com e sem catalisador. O catalisador sólido utilizado foi o cobre metálico. As condições para os ensaios realizados com catalisador foram as mesmas para a vazão de alimentação e para a temperatura do forno (500 °C) adotadas nos ensaios sem catalisador.

Como não era possível controlar a temperatura no interior do reator, os resultados obtidos para temperaturas e tempos similares foram utilizados para avaliar a eficácia do catalisador de cobre. Também foram comparadas as condições reacionais para a mesma fração de mirceno (2) no produto de pirólise. Os resultados estão apresentados na Tabela 3, que também mostra a seletividade e o rendimento em mirceno (2) e a conversão do  $\beta$ -pineno (1).

Tabela 3 – Produtos da pirólise (%) com e sem a presença de catalisador – valores médios ( $T_{\text{Forno}} = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )

Catalisador	Sim	Não	Sim	Não
$T_R$ (°C)	539	540	464	473
$\tau$ (ms)	95,34	96,71	178,80	105,43
Mirceno (2)	34,58	37,98	60,13*	61,75*
Limoneno (3)	25,69	24,06	15,90	16,39
$\psi$ -Limoneno (4)	7,39	6,95	4,69	4,73
Seletividade	45,39	49,23	70,05	71,19
Rendimento	36,15	42,13	68,04	68,48
Conversão	95,29	94,45	92,69	93,20

\*Máxima produção de mirceno (2)

Fonte: dados da pesquisa

A presença do catalisador não alterou significativamente ( $p > 0,05$ ) a composição dos produtos da pirólise de  $\beta$ -pineno (1). Nas condições de máxima produção de mirceno (2), a seletividade e o rendimento foram similares, bem como a conversão do  $\beta$ -pineno (1). Para os ensaios realizados em tempos e temperaturas similares, a diferença nos valores obtidos pode ser atribuída a pequenas variações operacionais e erros experimentais, e não à presença do catalisador.

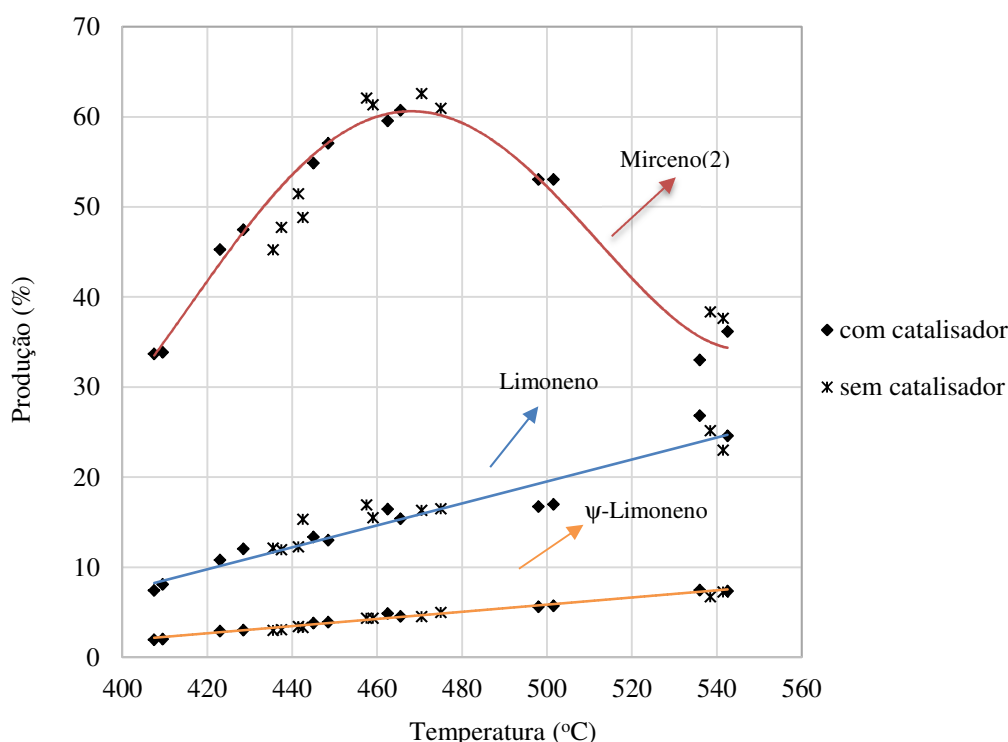
Vale ressaltar que a máxima fração de mirceno (2) no produto de pirólise (aproximadamente 60%) foi atingida na presença do catalisador quando a temperatura do meio reacional era mais baixa (464 °C) em relação ao ensaio realizado sem catalisador (473 °C). Dessa forma, o uso do catalisador possibilita a obtenção de mirceno (2) em temperaturas mais baixas, porém em tempos um pouco maiores. Estas condições operacionais podem reduzir o consumo de energia e permitir um melhor controle do reator, respectivamente. Esta redução na temperatura também foi observada para as demais condições operacionais avaliadas. A Figura 8 ilustra a produção de mirceno (2) com e sem catalisador nas diferentes temperaturas no interior do reator obtidas experimentalmente.

Analisando a faixa de temperatura entre 420 °C e 440 °C (Figura 8), foi possível observar que, para a mesma temperatura, a produção de mirceno (2) foi aproximadamente 5% ( $p < 0,05$ ) maior na presença do catalisador de cobre. O mesmo não ocorreu para a produção de limoneno (3) e de  $\psi$ -limoneno (4) ( $p > 0,05$ ), indicando que o catalisador atuou somente na formação de mirceno (2). Estes

resultados estão de acordo com os obtidos por Strugo (2003), que, ao realizar a pirólise de  $\beta$ -pineno (1) com o catalisador de óxido cúprico, obteve 8% a mais de mirceno (2) em comparação aos ensaios sem catalisador para a mesma temperatura.

Ainda de acordo com Strugo (2003), em temperaturas inferiores a 350 °C, apenas traços de  $\beta$ -pineno (1) foram convertidos em produtos. No entanto, 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 (2) foi de 74%, valores superiores aos obtidos neste estudo. Na temperatura de 500 °C (Figura 7), ocorreu a decomposição de mirceno (2), e a quantidade deste no produto reduziu de 60% para 53%. Este fato está de acordo com o esquema reacional proposto (Figura 6) e corrobora os estudos de Zheng *et al.* (2017), Kolicheski *et al.* (2007), Stolle, Bonrath, Ondruschka (2008) e Stolle, Ondruschka, Hopf (2009).

Figura 7 – Produção de mirceno (2), limoneno (3) e  $\psi$ -limoneno (4) com e sem catalisador



Fonte: dados da pesquisa

Vale ressaltar que as reações de formação de mirceno (2), limoneno (3) e  $\psi$ -limoneno (4) são endotérmicas, e as reações de decomposição de mirceno (2) em ciclopentanos (6) e cicloheptanos (7) são exotérmicas, o que proporciona alta instabilidade na temperatura no interior do reator, pois o mesmo não possui um controle da temperatura interna. O uso do catalisador reduz essa instabilidade; no entanto, estudos mais detalhados devem ser realizados para uma melhor compreensão da redução da instabilidade na atmosfera reacional.

Esses resultados indicam que a síntese pode ser otimizada para obter o tempo e a temperatura ótimos para a reação de formação de mirceno (2). Contudo, como as reações são muito rápidas, seria necessário um controle adequado das temperaturas no interior e na parede do reator, o que não foi possível realizar neste estudo. Porém, na unidade de pirólise de bancada (Figura 1), está prevista a instalação de um termopar na parede do reator, e resultados mais precisos poderão ser obtidos em estudos futuros.

### 3.2 Análise cinética para a síntese do mirceno (2) com e sem o uso de catalisador

Nesta etapa do estudo, foram realizados ensaios para obter as constantes cinéticas (fator pré-exponencial e energia de ativação) e compará-las com dados disponíveis na literatura. A Tabela 4

mostra que as constantes obtidas para produção de mircenol (2), limoneno (3) e  $\psi$ -limoneno (4) estão de acordo com os valores obtidos por Zheng *et al.* (2017).

Analisando as constantes sem e com catalisador (Tabela 4), observa-se que não ocorreu alteração na energia de ativação. De acordo com Chibiryaev, Yermakova e Kozhevnikov (2011), a conversão de  $\beta$ -pineno (1) aumenta consideravelmente com o aumento da temperatura devido a uma mudança no equilíbrio, resultando em maiores concentrações do complexo ativado e em um mecanismo comum para a isomerização em diferentes condições operacionais. Estas constatações justificam os valores de energia de ativação necessários para que o mircenol (2) seja formado, pois é devido à alta concentração do complexo ativado que a pirólise do  $\beta$ -pineno (1) ocorre. O uso do catalisador não proporcionou um mecanismo reacional alternativo e, conseqüentemente, a energia de ativação permaneceu elevada e inalterada.

Tabela 4 – Comparação das constantes cinéticas obtidas no estudo atual e na literatura

Estudo	Sem catalisador		Com catalisador		Zheng <i>et al.</i> (2017)	
Reação	$k_{oj}$ (ms <sup>-1</sup> )	$E_j$ (kJ/mol)	$k_{oj}$ (ms <sup>-1</sup> )	$E_j$ (kJ/mol)	$k_{oj}$ (ms <sup>-1</sup> )	$E_j$ (kJ/mol)
1	$5,08 \times 10^{11}$	191,5	$6,55 \times 10^{11}$	191,6	$5,01 \times 10^{11}$	192,5
2	$6,15 \times 10^{10}$	187,0	$6,15 \times 10^{10}$	187,0	$6,31 \times 10^{10}$	197,5
3	$4,65 \times 10^{10}$	193,0	$4,72 \times 10^{10}$	192,5	$2,51 \times 10^9$	173,5
MMQ	$\sigma = 2,819$		$\sigma = 0,008$		-	

$k_{oj}$  = fator pré-exponencial para a reação j

$E_j$  = energia de ativação para a reação j

Fonte: dados da pesquisa

Observou-se um aumento de 28,9% no fator pré-exponencial para a reação 1 (Tabela 4), indicando que a presença do catalisador influenciou os parâmetros considerados no cálculo do fator pré-exponencial, como a formação do complexo ativado e o número de colisões entre as moléculas (Levenspiel, 2000). Esse efeito não foi observado nas reações de formação de limoneno (3) e  $\psi$ -limoneno (4), sendo que a pequena variação (1,5%) para o  $\psi$ -limoneno (4) pode ser atribuída a erros experimentais.

Para comparar a isomerização de 1 para a produção de 2, utilizou-se o modelo cinético obtido (Figura 6 e Tabela 4). Adotou-se um modelo para um reator tipo *packed bed reactor* (PBR) com a hipótese de reação pseudo-homogênea (Equações 13 a 18) para validar os dados experimentais com o modelo cinético proposto neste estudo. As constantes de taxa foram calculadas pela Equação 7.

$$\frac{dF_B}{d\tau} = -v_o(k_1 + k_2 + k_3)C_B \quad (13)$$

$$\frac{dF_M}{d\tau} = v_o[k_1C_B - (k_4 + k_5)C_M] \quad (14)$$

$$\frac{dF_L}{d\tau} = v_o k_2 C_B \quad (15)$$

$$\frac{dF_P}{d\tau} = v_o k_3 C_B \quad (16)$$

$$C_B = C_{T_o} \frac{F_B T_o}{F_T T} \quad (17)$$

$$C_M = C_{T_o} \frac{F_M T_o}{F_T T} \quad (18)$$

Nas Equações 13 a 18,  $F_B$ ,  $F_M$ ,  $F_L$ ,  $F_P$  e  $F_T$  representam as vazões molares de 1, 2, 3, 4 e total ( $\text{mol}\cdot\text{ms}^{-1}$ ), respectivamente;  $v_o$  é a vazão volumétrica ( $\text{mL}\cdot\text{ms}^{-1}$ );  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$  são as constantes de taxa ( $\text{ms}^{-1}$ ) para a produção de 2, 3 e 4, respectivamente;  $k_3$  e  $k_4$  são as constantes de taxa ( $\text{ms}^{-1}$ ) para a decomposição de 2;  $C_B$ ,  $C_M$  e  $C_{T_o}$  são as concentrações molares de 1, 2 e total ( $\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ ); respectivamente e  $T_o$  e  $T$  são as temperaturas (K) de entrada e no interior do reator, respectivamente.

Para a validação, foram utilizadas as condições de tempo e temperatura em que se obteve a máxima seletividade, ou seja, 178,80 ms e 464 °C na presença do catalisador de cobre metálico (Tabela 3). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.

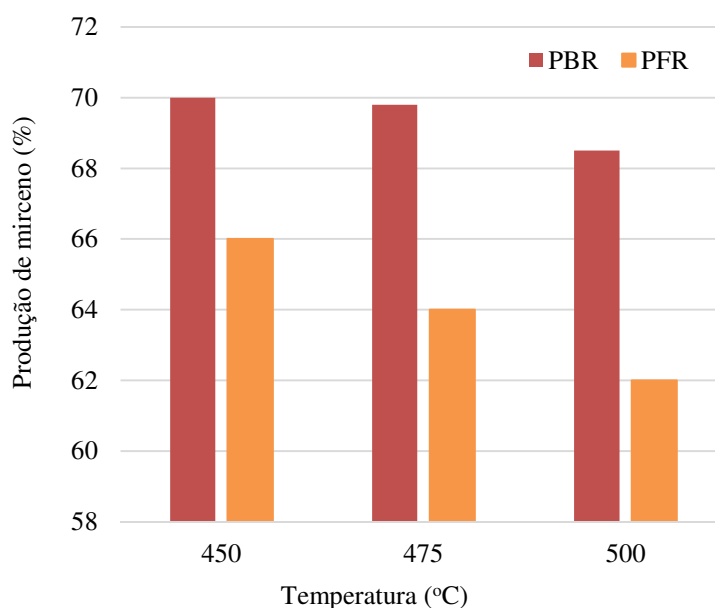
Tabela 5 – Comparação de dados experimentais e simulados para a síntese do mirceno (2) na presença de catalisador

Produção	Dados experimentais	Dados obtidos pelo modelo
Mirceno (2)	60,13%	66,75%
Limoneno (3)	15,90%	16,82%
$\psi$ -Limoneno (4)	4,69%	4,93%
Seletividade	70,05	70,08
Rendimento	68,05	72,78
Conversão	92,69	98,97

Fonte: dados da pesquisa

Realizou-se uma análise estatística (Teste F), que indicou não haver diferença significativa ( $p > 0,05$ ) entre os dados experimentais e o modelo adotado neste estudo para a produção de mirceno (2). Assim, o uso da rota reacional mostrada na Figura 7 simplifica os cálculos para obtenção das informações cinéticas e a estimativa da produção de mirceno (2) em diferentes condições operacionais. Para simular a produção de mirceno (2) em reatores ideais sem catalisador (PFR) e com catalisador (PBR), foram utilizadas as Equações 13 a 18 considerando a hipótese de sistema pseudo-homogêneo para o PBR. A Figura 8 mostra os resultados obtidos por essas simulações.

Figura 8 – Simulação da produção de mirceno (2) com e sem catalisador de cobre utilizando o modelo cinético proposto neste estudo



Fonte: dados da pesquisa

Os resultados da Figura 8 foram obtidos entre 40 ms e 250 ms em diferentes temperaturas de reação. A máxima produção foi alcançada nas temperaturas de 475 °C (95 ms) e 500 °C (40 ms); para 450 °C, a produção foi ligeiramente inferior (68,5% em 250 ms), indicando que pequenas variações na temperatura e no tempo de reação afetam a quantidade de mirceno (2) no produto de pirólise, conforme esperado. Nas temperaturas avaliadas, a produção de 2 foi superior na presença do catalisador de cobre, sendo a quantidade obtida em torno de 70%, valor superior ao experimental (60%), porém inferior aos 80% obtidos por Zheng *et al.* (2017) e Stolle, Ondruschka, Hopf (2009), que utilizaram  $\beta$ -pineno (1) com pureza superior a 99%.

As simulações mostram também que, quanto maior a temperatura da reação, maior a eficácia do catalisador (Figura 8), sendo que a quantidade de mirceno (2) no produto reacional aumentou de 6,1% (450 °C) a 10,5% (500 °C), indicando que o uso do catalisador provavelmente minimiza a decomposição do mirceno (2) em subprodutos sem interesse comercial quando se adota temperaturas superiores a 475 °C.

#### 4 Conclusão

O mirceno (2) é um produto fundamental para a fabricação de aromas, fragrâncias e para a síntese de algumas vitaminas. Apesar de ser um produto tratado como commodity neste setor, as informações sobre sua obtenção são frequentemente consideradas segredo industrial pelas empresas produtoras. Além disso, há uma escassez de informações na literatura sobre a pirólise do  $\beta$ -pineno (1). Este estudo avaliou a síntese do mirceno (2) a partir do  $\beta$ -pineno (1) e dos principais subprodutos formados (3 e 4), bem como a decomposição do mirceno (2) em subprodutos (6 e 7), visando contribuir para o conhecimento científico sobre essa reação.

O estudo demonstrou que o uso de rotas químicas simplificadas é útil para realizar comparações de eficácia entre diferentes tipos de catalisadores, além de possibilitar a otimização das condições operacionais da pirólise, como temperatura e tempo de reação, e a atmosfera reacional. O uso de inertes e vácuo, conforme relatado na literatura, pode melhorar a seletividade em mirceno (2).

Com relação ao uso do catalisador de cobre metálico na síntese do mirceno (2), os resultados mostraram um aumento na produção de 5%, embora não significativamente superior ao sem o uso do catalisador e similar ao catalisador de CuO. No entanto, o uso do catalisador pode reduzir o consumo energético, contribuindo para a sustentabilidade na produção de mirceno (2), um intermediário importante para sínteses químicas, e pode reduzir o custo de obtenção de outros compostos terpênicos amplamente utilizados na indústria de química fina. Além disso, o catalisador de cobre proporcionou condições reacionais mais estáveis e possibilitará um melhor controle operacional do reator em escalas de bancada e industrial, potencialmente reduzindo o consumo energético no processo de pirólise.

Não foi observada alteração na energia de ativação com o uso do catalisador; no entanto, o fator pré-exponencial aumentou em 28,9% apenas para a síntese do mirceno (2), possibilitando a modelagem de reatores do tipo PFR e PBR para temperaturas que maximizam essa síntese, confirmando o melhor desempenho da reação na presença do catalisador de cobre.

Neste estudo, observou-se que o catalisador de cobre proporcionou um aumento de 5% na produção de mirceno (2). No entanto, outros catalisadores, como platina e paládio, ainda não foram avaliados. Esses catalisadores podem favorecer a reação e devem ser estudados, embora sejam mais caros que o cobre. Em relação ao catalisador de cobre, a quantidade utilizada foi mantida constante em todos os ensaios realizados. Portanto, é importante correlacionar a massa de cobre com a produção de mirceno (2), possibilitando um maior entendimento sobre a síntese catalítica do composto. A avaliação da granulometria do catalisador também pode ser investigada para verificar se o aumento da área superficial favorece a produção de mirceno (2), desde que as condições reacionais permitam baixas perdas de carga. Verificou-se neste estudo que a quantidade de mirceno (2) no produto de pirólise diminui quando a pressão da atmosfera reacional aumenta.

#### Financiamento

O estudo não teve financiamento.

#### Conflito de interesses



Os autores declaram que os dados incluídos neste texto não possuem conflito de interesse.

## Referências

ALBRIGHT, L. F.; CRYNES, B. L.; CORCORAN, W. H. **Pyrolysis: theory and industrial practice**. USA: Academic Press, 1983.

BIERKANDT, T.; HOENER, M.; GAISER, N.; HANSEN, N.; KÖHLER, M.; KASPER, T. Experimental flat flame study of monoterpenes: Insights into the combustion kinetics of  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, and myrcene. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 38, n. 2, p. 2431-2440, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2020.06.204>.

BUDDOO, S.; SIYAKATSHANA, N.; ZEELIE, B.; DUDAS, J. Study of the pyrolysis of 2-pinanol in tubular and microreactor systems with reaction kinetics and modelling. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 48, n. 9, p. 1419-1426, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2009.07.009>.

CHIBIRYAEV, A. M.; YERMAKOVA, A.; KOZHEVNIKOV, I. V. Activation parameters of supercritical and gas-phase  $\beta$ -pinene thermal isomerization. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, v. 85, p. 1621-1632, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024411090068>.

COMPUTATION, W.-J. L.; LU, J.-H.; SHI, Z.-W.; LEI, F.-H.; QI, W.-L.; YANG, J.; XING, Z.; WU, A.-Q.; SHEN, L.-Q. Thermal isomerism and pyrolysis mechanism of  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene in a solvent-free solution and ethanol based on density functional theory. **Chemical Physics**, v. 544, 111103, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2021.111103>.

ERMAN, M.; WILLIAMS, M.; WHELAN, P.; CÁRDENAS, C.; ANTIPIN, M. The composition of Iso E Super. **Perfumer & Flavorist**, v. 26, p. 16-21, 2001. Disponível em: [https://img.perfumerflavorist.com/files/base/allured/all/document/2016/02/pf.PF\\_26\\_02\\_016\\_05.pdf](https://img.perfumerflavorist.com/files/base/allured/all/document/2016/02/pf.PF_26_02_016_05.pdf). Acesso em: 12 jul. 2024.

FELIPE, L. O.; BICAS, J. L. Terpenos, aromas e a química dos compostos naturais. **Química Nova na Escola**, v. 39, n. 2, p. 120-130, 2017. DOI: <http://dx.doi.org/10.21577/0104-8899.20160068>.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

GOLDBLATT, L. A.; PALKIN, S. Vapor phase thermal isomerization of  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 63, n. 12, p.3517-3522, 1941. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01857a075>.

HE, J., GONG, Y., ZHAO, W., TANG, X., QI, X. A comparative study on the gas-phase and liquid-phase thermal isomerization reaction of  $\alpha$ -pinene. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 26, n. 15-22, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1002/poc.3011>.

KOLICHESKI, M. B. **Síntese do mirceno a partir da isomerização térmica do  $\beta$ -pineno**. 2006. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/7360>. Acesso em: 10 nov. 2023.

KOLICHESKI, M. B.; COCCO, L. C.; MITCHELL, D. A.; KAMINSKI, M. Synthesis of myrcene by pyrolysis of  $\beta$ -pinene: analysis of decomposition reactions. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 80, n. 1, p. 92-100, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.01.005>.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. São Paulo: Blücher, 2000.

OHLOFF, G.; PICKENHAGEN, W.; KRAFT, P.; GRAU, F. **Scent and chemistry: the molecular world of odors**. 2. Ed. Wiley-VCH, 2022.

QNI – Química Nova Interativa. **Iso E Super®**, C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>O. Sociedade Brasileira de Química. Disponível em: <https://qnint.s bq.org.br/novo/index.php?hash=molecula.382>. Acesso em: 12 jul. 2024.

SANTOS, M. G. **Refino da terebintina sulfatada desodorizada por destilação e sua utilização na síntese do  $\alpha$ -terpineol**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/102501>. Acesso em: 05 set. 2023

SAVICH, T. R.; GOLDBLATT, L. A. **Process for producing myrcene from beta-pinene**. Cl 260-677 US n° 2, 507, 546, USA, 16/05/1950. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/06/6d/e9/9a1d196f760f69/US2507546.pdf>. Acesso em: 12 jul. 2024.

STOLLE, A.; ONDRUSCHKA, B.; HOPF, H. Thermal rearrangements of monoterpenes and monoterpenoids. **Helvetica Chimica Acta**, v. 92, n. 9, p. 1673-1719, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1002/hlca.200900041>.

STOLLE, A.; BONRATH, W.; ONDRUSCHKA, B. Kinetic and mechanistic aspects of myrcene production via thermal-induced  $\beta$ -pinene rearrangement. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 83, n. 1, p. 26-36, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.06.001>.

STOLLE, A.; ONDRUSCHKA, B.; BONRATH, W. Comprehensive kinetic and mechanistic considerations for the gas-phase behaviour of pinane-type compounds. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2007, n. 14, p. 2310-2317, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejoc.200601098>.

STOLLE, A.; BRAUNS, C.; NÜCHTER, M.; ONDRUSCHKA, B.; BONRATH, W.; FINDEISEN, M. Thermal behaviour of selected C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> monoterpenes. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2006, n. 15, p. 3317-3325, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejoc.200600022>.

SCHEER, A. P., ALMEIDA, N. H.; WIEDMER, C. A.; KOLICHESKI, M. B. Projeto de forno de pirólise do beta-pineno para obtenção de mirceno. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA (COBEQ 2002), 15., 2012, Natal. Anais [...]. Natal: ABEQ, 2002.

STRUGO, M. C. A. **Estudo da cinética da reação de isomerização catalítica do  $\beta$ -pineno em fase vapor**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) –Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/xmlui/handle/1884/88470>. Acesso em: 12 jul. 2024.

SWIFT, K. A. D. Catalytic transformations of the major terpene feedstocks. **Topics in Catalysis**, v. 27, p. 143-155, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000013549.60930.da>.

ZHENG, H.; CHEN, J.; LI, C.; CHEN, J.; WANG, Y.; ZHAO, S.; ZENG, Y. Mechanism and kinetics of the pyrolysis of  $\beta$ -pinene to myrcene. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 123, p. 99-106, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.12.020>.

WANG, X.; WANG, J.; ZHANG, X.; ZHANG, J.; ZHOU, Y.; WANG, F.; LI, X. Efficient myrcene production using linalool dehydratase isomerase and rational biochemical process in *Escherichia coli*. **Journal of Biotechnology**. v. 371-372. p. 33-40, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2023.05.008>.