

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

CENTRO DE TECNOLOGIA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Larissa Lima de Arruda Melo

# AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS E EQUILÍBRIO DE FASES NO PROCESSO DE PRODUÇÃO E PURIFICAÇÃO DO FEROMÔNIO RINCOFOROL

Maceió- AL 2021 Larissa Lima de Arruda Melo

# AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS E EQUILÍBRIO DE FASES NO PROCESSO DE PRODUÇÃO E PURIFICAÇÃO DO FEROMÔNIO RINCOFOROL

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Alagoas, Unidade Acadêmica Centro de Tecnologia, como parte das exigências do ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. João Inácio Soletti

**Coorientador:** Prof. Dr. Allan de Almeida Albuquerque

Catalogação na fonte Universidade Federal de Alagoas Biblioteca Central Divisão de Tratamento Técnico Bibliotecario: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

 M528a Melo, Larissa Lima de Arruda. Avaliação das condições operacionais e equilíbrio de fases no processo de produção e purificação do farometnio rincoforol / Larissa Lima de Arruda Melo. - 2021. 102 f. il. color. Orientador: João Inácio Soletti. Co-orientador: Allan de Almesida Albuenserque. Dissertação (Mestrado em Engenharia Quimica) - Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceio, 2021. Bibliografia: f. 97-102.
Rincoforol. 2. Extração laquido-lequido. 3. Scale up. I. Titulo. CDU: 66.067.8

Dedico este trabalho aos meus pais, Patrícia e Cláudio, por todo amor, esforço, dedicação e paciência, por acreditarem no meu potencial, me apoiarem nas minhas decisões e estarem sempre ao meu lado, principalmente nos momentos mais difíceis. Não teria chegado até aqui se não tivesse tido todo amor e suporte. Obrigada!

Com todo carinho e amor à Claudete Almeida (*in memoriam*).

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por seu infinito amor e misericórdia, por todas a oportunidades concedidas e por me permitir chegar até aqui. Sem Ele eu nada seria.

Aos meus pais, Patrícia e Cláudio, por todo amor, paciência, incentivo, suporte e por depositar em mim confiança para alcançar os meus objetivos. Serei eternamente grata!

Ao meu esposo Rogério, por todo amor, carinho, paciência e compreensão, por trazer esperança em suas palavras e me encorajar nos momentos difíceis. Tudo se torna mais leve ao seu lado.

Aos meus familiares, especialmente ao meu avô Lauro Castro de Arruda, minha tia Paloma Arruda, meu irmão Matheus, minha irmã Lorena, minha "boadrasta" Glauce, minha avó Vadilce, aos meus tios e primos, obrigada por todo carinho, compreensão e torcida.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. João Inácio Soletti e Prof. Dr. Allan de Almeida Albuquerque, pela oportunidade de desenvolver esse trabalho, pela excelente orientação e pela confiança em mim depositada. O conhecimento adquirido foi enriquecedor, contribuindo para a minha formação pessoal e acadêmica.

Ao Prof. Dr. Rodolfo Junqueira Brandão, por todo incentivo, paciência e orientação. Seu direcionamento tornou possível a concretização desse trabalho.

Com um carinho imenso, só tenho a agradecer por toda a família LASSOP, especialmente aos seus responsáveis, João Inácio e Sandra Helena; e aos meus colegas de trabalho Daniele Carlos, Wedja Vieira, Felipe Vilela, Rodrigo Farias, Rafaela Gabriel, Renato Guimarães, Taumeri, Ícaro Mychel, Luana Tásila, Alson, Lucas Lins e Bárbara Carvalho por todo incentivo e amizade. Aos alunos de iniciação científica, Alex Tenório e Milena Alves, por toda prestatividade e companheirismo nos dias mais trabalhosos. A Flavinha, nossa amiga e fiel confidente, sempre de coração e ouvidos abertos para nos acolher. Ao melhor técnico da universidade: Kléber Jean, que sempre me estendeu a mão, além de me motivar e dar suporte para trilhar essa intensa jornada. E aos demais membros que tive a oportunidade de criar laços de amizade e me ajudaram, direta ou indiretamente.

Ao colega de trabalho, Mozart Daltro, por toda paciência, orientação e amizade. Agradeço por sua disponibilidade e por sempre me "socorrer" nos momentos mais críticos.

Às amigas mais lindas que o mestrado me deu: Mayara Figueredo, Hamyne Lisboa e Magda Correia. Obrigada por fazer das aulas práticas de termodinâmica as mais divertidas de todas.

Aos laboratórios parceiros, sem os quais não seria possível realizar a pesquisa: Laboratório de Pesquisa e Recursos Naturais (LPqRN), na pessoa dos professores Dr. Antônio Euzébio Goulart Santana, Dr. Henrique Fonseca Goulart e Dr. Vanderson Barbosa Bernardo, agradeço por toda confiança e orientação, bem como aos seus colaboradores por toda auxílio e disponibilidade; e ao Laboratório de Processos (Lapro).

Agradeço a todos os professores que tive a honra de conhecer e que contribuíram forma significativa na minha formação.

Agradeço à FAPEAL, ao projeto PPGEmpresa e ao CNPq por todo auxílio à pesquisa e pelo apoio financeiro.

## **RESUMO**

A espécie *Rhynchophorus palmarum* ataca diversas culturas, principalmente coqueiros, que apresentam grande importância socioeconômica para o desenvolvimento do país. Essa praga é o principal vetor da doença do anel vermelho, contaminando as plantas com o nematoide Bursaphellencus cocophilos, prejudicando todo seu o desenvolvimento, podendo levá-la à morte. Atualmente, o método mais efetivo no combate a praga é o uso do feromônio de agregação Rincoforol ((-)-(4S,2E)-6-metil-2-hepten-4-ol), aliado a armadilhas artesanais distribuídas em torno da área de plantio. O presente projeto tem como objetivo aperfeiçoar o processo de produção e purificação do feromônio rincoforol, avaliando as condições que favoreçam o processo reativo e a purificação do produto, de modo a minimizar o uso de água e reagentes, gerando assim, melhores condições operacionais e menores volumes de efluentes. Para isso, foi proposta uma metodologia de purificação que emprega menores volumes de reagentes, analisando as fases geradas em cada etapa da purificação, bem como do produto, determinando suas propriedades físico-químicas, sendo possível identificar o caráter ácido da fase orgânica, a variação da densidade e da condutividade apresentada por cada fase ao longo do processo, sem significativas variações na temperatura. O rincoforol obtido apresentou pH na faixa de 0,62  $\pm$  0,029, densidade e condutividade iguais a 0,8647  $\pm$  0,0042 g/cm<sup>3</sup> e 0,70  $\pm$  0,05 µS/cm, respectivamente, estando em torno de 31,40 °C. A fim de verificar a eficiência da metodologia proposta, as fases aquosas foram analisadas por cromatografia gasosa acoplada a um detector por ionização em chama (GC- FID), sendo possível identificar e quantificar as frações de THF e de rincoforol presente, bem como avaliar a eficiência das lavagens efetuadas, resultando em um produto contendo ainda frações de compostos orgânicos oriundos da reação. Em seguida, foi feito o estudo de equilíbrio líquido-líquido envolvendo os componentes majoritários do sistema ao final da síntese, THF+ Rincoforol+ Água, realizado a 20 °C e 30 °C. Foram preditos pelo modelo termodinâmico UNIFAC diagramas ternários característicos do tipo 2, em que há completa solubilidade entre o soluto (feromônio) e solvente (THF), havendo parcial miscibilidade entre as soluções binárias Rincoforol/Água e Água/THF. No entanto, resultados de simulação de um tanque *flash* trifásico com o modelo NRTL demonstraram que para temperaturas abaixo de 341,45 K não há formação de duas fases líquidas para a mistura binária Água/THF, de modo que diagramas ternários do tipo 1 devem ser obtidos. Verificou-se ainda que a temperatura exerce forte influência no processo de extração, fato justificado através da diminuição da região de formação de fases. A partir dos diagramas e do gráfico do coeficiente de partição do rincoforol, comprovou-se que a extração usando THF como solvente é favorecida em temperaturas menores. Além disso, foi realizada uma modelagem termodinâmica com os modelos NRTL e UNIQUAC por meio da regressão dos dados experimentais de ELL. Os modelos correlacionaram razoavelmente a inclinação das tie lines, porém o ajuste não foi satisfatório por ter previsto regiões heterogêneas similares para ambas as temperaturas, diferentemente do observado experimentalmente. Os desvios médios quadráticos (RMSD) entre os valores experimentais e correlacionados por NRTL e UNIQUAC foram, respectivamente, 6,76% e 6,87%. Contudo, o estudo realizado foi fundamental para determinar as variáveis do processo que necessitam ser monitoradas, de modo que a produção e purificação seja mais efetiva, almejando o *scale-up* da produção.

Palavras-Chave: Rincoforol; Extração Líquido-Líquido; Scale-up.

## ABSTRACT

The species Rhynchophorus palmarum attacks several cultures, mainly coconut trees, which have great socioeconomic importance for the development of the country. This pest is the main vector of the red ring disease, contaminating the plants with the nematode Bursaphellencus cocophilos, impairing all their development, and can lead to death. Currently, the most effective method to combat the pest is the use of the aggregation pheromone Rhynchophorol ((2E) -6methyl-2-hepten-4-ol)), combined with artisanal traps distributed around the planting area. The present project aims to improve the process of production and purification of the pheromone rincoforol, evaluating the conditions that favor the reactive process and the purification of the product, in order to minimize the use of water and reagents, thus generating better operational conditions and lower effluent volumes. For this, a purification methodology was proposed that uses lower volumes of reagents, analyzing the phases generated in each purification step, as well as the product, determining its physical-chemical properties, making it possible to identify the acid character of the organic phase, the variation density and conductivity presented by each phase throughout the process, without significant variations in temperature. The rhynchophorol obtained had pH in the range of  $0.62 \pm 0.029$ , density and conductivity equal to  $0.8647 \pm 0.0042$ g / cm3 and  $0.70 \pm 0.05 \,\mu$ S / cm, respectively, being around 31.40 ° C. In order to verify the efficiency of the proposed methodology, the aqueous phases were analyzed by gas chromatography coupled to a flame ionization detector (GC-FID), being possible to identify and quantify the fractions of Tetrahydrofuran (THF) and rhynchophorol present, as well as to evaluate the efficiency of the washes carried out, resulting in a product containing fractions of organic compounds from the reaction. Then, the study of liquid-liquid balance involving the major components of the system at the end of the synthesis, THF + Rhynchophorol + Water, carried out at 20 ° C and 30 ° C. Characteristic ternary diagrams of type 2 were predicted by the UNIFAC thermodynamic model, in which there is complete solubility between the solute (pheromone) and solvent (THF), with partial miscibility between the binary solutions Rincoforol / Water and Water / THF. However, simulation results of a three-phase flash tank with the NRTL model demonstrated that for temperatures below 341.45 K there is no formation of two liquid phases for the water / THF binary mixture, so that type 1 ternary diagrams must be used. obtained. It was also found that the temperature has a strong influence on the extraction process, a fact justified by the reduction of the phase formation region. From the diagrams and graph of the partition coefficient of rhynchophorol, it was proved that extraction using THF as a solvent is favored at lower temperatures. In addition, thermodynamic modeling was performed with the NRTL and UNIQUAC models by regressing the experimental ELL data. The models reasonably correlated the slope of the *tie lines*, however the adjustment was not satisfactory because it predicted similar heterogeneous regions for both temperatures, differently from what was observed experimentally. The mean quadratic deviations (RMSD) between the experimental values and correlated by NRTL and UNIQUAC were, respectively, 6.76% and 6.87%. However, the study carried out was fundamental to determine the process variables that need to be monitored, so that the production and purification is more effective, aiming at the production *scale-up*.

Key words: Rincoforol; Liquid-liquid extraction; Scale-up.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção regional do coco-da-baía.	20
Figura 2 - Evolução mundial da produção e da área destinada ao cultivo de	coco entre
2010 a 2017	21
Figura 3 - Rhynchophorus palmarum.	22
Figura 4 - Danos causados ao coqueiro devido a doença do anel vermelho	23
Figura 5 - Estrutura molecular do (-)-(4S,2E)-6-metil-2-hepten-4-ol	27
Figura 6 - Síntese simplificada do feromônio de agregação Rincoforol	
Figura 7 - Representação de um diagrama ternário triangular contendo as es	pécies A, B
e C	
Figura 8 - Diagrama de ELL do tipo I representativo de mistura ternária co	om um par
parcialmente miscível	
Figura 9 - Diagramas de ELL ternário: a) Tipo 0, b) Tipo 1, c) e d) Tipo 2 e e)	<b>Tipo 3.</b> .38
Figura 10 - Reação de formação do reagente de Grignard.	51
Figura 11 - Reação de Grignard: formação do alcóxido	52
Figura 12 - Reação de hidrólise: formação do Rincoforol	52
Figura 13 - Etapas de purificação do Rincoforol	53
Figura 14 - Fluxograma da metodologia proposta para a purificação do rincol	<b>orol.</b> 54
Figura 15 - Estrutura molecular do ácido nonanóico (padrão interno)	58
Figura 16 - Esquema de simulação no Aspen Plus para o ELL.	59
Figura 17 - Estudo de equilíbrio líquido-líquido para o sistema terná	rio THF+
Rincoforol+ H2O.	61
Figura 18 - Síntese do rincoforol realizada em triplicata.	64
Figura 19 - Reação de benzofenona com sódio na ausência de umidade	65
Figura 20 - Primeira e segunda etapa da produção do feromônio rincoforol	66
Figura 21 - Mudanças observadas na etapa de hidrólise	67
Figura 22 - Aspecto físico das amostras aquosas obtidas durante a puri	ficação do
rincoforol.	75
Figura 23 - Amostras obtidas após extrações com acetato de etila	75
Figura 24 - Cromatograma da amostra aquosa obtida após extração de co	mponentes
orgânicos com acetato de etila	77
Figura 25 - Cromatograma da amostra aquosa após 2ª lavagem com H2O dest	<b>ilada.</b> 78

Figura 26 - Comparação entre os cromatogramas das amostras aquosas obtidas apó	s a 1ª
(preto) e a 2ª (rosa) lavagem da fase orgânica com solução de NaHCO3 2,5%	78
Figura 27 - Comparação entre os cromatogramas das amostras após a 1ª (preto) o	e a 2 <sup>a</sup>
(rosa) lavagem da fase orgânica H2O destilada.	79
Figura 28 - Comparação entre os cromatogramas das amostras aquosas obtidas apó	s a 1ª
(preto) e a 2ª (rosa) lavagem da fase orgânica com solução saturada de NaCl	80
Figura 29 - Cromatograma do rincoforol obtido após purificação.	81
Figura 30 - Cromatograma do DCM.	81
Figura 31 - Cromatograma da solução do P.I. diluído em DCM.	82
Figura 32 - Diagrama ternário a 20°C.	84
Figura 33 - Diagrama ternário a 30°C.	84
Figura 34 - Diagrama ternário do sistema THF + Rincoforol + Água a 20 °C de ac	cordo
com o ajuste realizado para o modelo NRTL.	88
Figura 35 - Diagrama ternário do sistema THF + Rincoforol + Água a 20 °C de ac	cordo
com o ajuste realizado para o modelo UNIQUAC.	89
Figura 36 - Diagrama ternário do sistema THF + Rincoforol + Água a 30 $^\circ \mathrm{C}$ de ac	cordo
com o ajuste realizado para o modelo NRTL.	89
Figura 37 - Diagrama ternário do sistema THF + Rincoforol + Água a 30 °C de ao	cordo
com o ajuste realizado para o modelo UNIQUAC.	90
Figura 38 - Diagrama de fase de ELL de circuito fechado do sistema THF + Água	91
Figura 39 - Cromatograma do rincoforol empregado nos experimentos de ELL	92
Figura 40 - Gráfico comparativo dos coeficientes de partição do rincoforol a 20 °C	e 30
°C	93

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Descrição da origem e pureza dos reagentes e solventes utilizados	
Tabela 2 - Procedimento de extração com acetato de etila	56
Tabela 3 - Condições aplicadas à análise de cromatografia gasosa	57
Tabela 4 - Vazões molares dos componentes do sistema para as simulações a 20	e 30 °C.
	59
Tabela 5 - Determinação do pH, temperatura, condutividade e densidade da	as fases
orgânica e aquosa formadas durante o processo de purificação do rincoforol	69
Tabela 6 - Concentração de rincoforol e THF nas amostras aquosas geradas nas et	apas de
purificação.	76
Tabela 7 - Frações mássicas dos componentes THF, rincoforol e água para a con	strução
das tie lines experimentais a 20 e 30 °C	
Tabela 8 - Valores de r, q e q' para THF, rincoforol e água	85
Tabela 9 - Frações mássicas experimentais e calculadas dos componentes do sister	na THF
+ Rincoforol + Água a 20°C para a fase orgânica	
Tabela 10 - Frações mássicas experimentais e calculadas dos componentes do sister	na THF
+ Rincoforol + Água a 20°C para a fase aquosa	
Tabela 11 - Frações mássicas experimentais e as calculadas dos componentes do	sistema
THF + Rincoforol + Água a 30°C para a fase orgânica	
Tabela 12 - Frações mássicas experimentais e as calculadas dos componentes do	sistema
THF + Rincoforol + Água a 30°C para a fase aquosa	87
Tabela 13 - Parâmetros de interação binária obtidos do modelo NRTL e RMSD	entre os
dados de ELL experimentais e calculados	
Tabela 14 - Parâmetros de interação binária obtidos do modelo UNIQUAC e RMS	D entre
os dados de ELL experimentais e calculados.	

# LISTA DE ABREVIAÇÕES

DCM	Dilorometano
THF	Tetrahidrofurano
ELL	Equilíbrio líquido-líquido
EXP	Frações mássicas experimentais
UFAL	Universidade Federal de Alagoas
GC	Cromatografia Gasosa
GC-FID	Cromatografia Gasosa acoplada a um detector por ionização em chama
GC-MS	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas
MIP	Manejo Integrado de Pragas
NRTL	Non-Random Two Liquid
UNIQUAC	Modelo Universal Quasi-Chemical
UNIFAC	Uniquac Functional-goup Activity Coefficients

# SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	.16
2.	OBJETIVOS	.19
2.1	Objetivo Geral	.19
2.2	Objetivos Específicos	.19
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	.20
3.1	Rhynchophorus palmarum: ameaça à cultura do coco	.20
3.2	Feromônios	.24
3.2.1	Semioquímicos: alternativa para o combate a pragas	.24
3.2.2	Rincoforol: alternativa promissora no controle da broca-do-olho-do-coqueiro	.27
3.3	Scale-up de um processo reacional	.29
3.4	Fundamentos Termodinâmicos e Equilíbrio Líquido-Líquido	.31
3.4.1	Equilíbrio Líquido-Líquido	.31
3.4.2	Sistemas Ternários e Diagrama de fases	.35
3.4.3	Extração Líquido-Líquido	.39
3.4.4	Modelos Termodinâmicos	.41
3.4.4.1	Modelo Non-Random Two-Liquid (NRTL)	.42
3.4.4.2	Modelo Universal Quasi-Chemical (UNIQUAC)	.43
3.4.4.3	Uniquac Functional-goup Activity Coefficients (UNIFAC)	.46
3.5	Modelagem Termodinâmica e Estimativa dos parâmetros	.48
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	.50
4.1	Materiais	.50
4.2	Síntese e purificação do Rincoforol	.51
4.3	Determinação de propriedades físico-químicas	.54
4.3.1	Análise de pH e temperatura	.54
4.3.2	Análise de densidade	.55
4.3.3	Análise de condutividade	.55

4.4	Análise das amostras aquosas obtidas no processo de purificação	55
4.5	Estudo de Equilíbrio Líquido-Líquido	58
4.5.1	Determinação das linhas de amarração (tie lines)	58
4.5.2	Análise das amostras orgânicas e aquosas	61
5.	RESULTADOS	64
5.1	Síntese do Rincoforol	64
5.2	Determinação de propriedades físico-químicas	68
5.3	Análise das frações aquosas	74
5.4	Equilíbrio Líquido-Líquido	83
5.4.1	Determinação das linhas de amarração (tie lines)	83
б.	CONCLUSÃO	94
7.	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	96
REFE	RENCIAS	97

# 1. INTRODUÇÃO

A cultura do coco (*Cocos nucifera* L.) é predominante em diversos países, como Indonésia, Filipinas, Índia, Brasil, México, Tailândia, Costa do Marfim, Sri Lanka, alcançando uma produção mundial em 2020 de cerca de 63,6 milhões de toneladas. O Brasil ocupa, atualmente, a posição de quinto maior produtor, contribuindo com 4,5% do total da produção mundial (BRAIBER; XIMENES, 2020).

O desenvolvimento do coqueiro se iniciou por todo o litoral nordestino, graças à sua fácil adaptação ao clima tropical e às condições de cultivo encontradas nessas regiões. Posteriormente, se disseminou para as regiões interioranas do país onde a irrigação era predominante, como Norte, Sudeste e Centro-Oeste (MARTINS; JESUS JUNIOR, 2014). Entre os estados do Brasil que apresentam maior produção de coco, destacam-se Bahia, Ceará, Pará, Rio Grande do Norte, Alagoas e Sergipe (ALVES et al., 2018; BRAINER, 2018). No entanto, Alagoas vem se destacando bastante na exportação do coco e seus derivados a países como os Estados Unidos, Canadá, Reino Unido e outros (BRAINER; XIMENES, 2020).

No entanto, essa cultura está sob constante ameaça ao ataque de pragas e ocorrência de doenças, ocasionando perdas significativas nos lucros, pois grande parte das plantações de coco são de responsabilidade de pequenos agricultores, os quais dispõem de limitados recursos financeiros e tecnológicos para conter esses impasses (ARAUJO JUNIOR, 2018). Uma das espécies de maior ameaça é a coleobroca *Rhynchophorus palmarum* L. (Coleoptera: Curculionidae), que além de atacar coqueiros, coloca em risco outras plantações, como a do dendê (*Elaeis guineensis*) (TIGLIA et al., 1998; CYSNE et al., 2013), de caiaué (*E. oleífera* (HBK) Cortes) (CYSNE et al., 2013), de pupunha (*Bactris gasipaes*) (GOMES, 2008), além de plantações de cana-de-açúcar, mamoeiro, abacaxizeiro, dentre outros (NAVARRO et al., 2002).

O ataque aos coqueiros pelo inseto adulto *Rhynchophorus palmarum* pode ocorrer de diversas formas, uma delas é a partir dos odores exalados por plantas que estão passando por um processo fermentativo ou infeccioso. Os insetos são atraídos para o local em busca de alimento, realizando fissuras na estrutura da planta, podendo até encontrar ferimentos oriundos do manejo humano, permitindo o acesso direto aos seus tecidos internos. Encontrada a fonte de alimento, o inseto transmite o feromônio de agregação atraindo indivíduos da mesma espécie para o local, podendo ocorrer o acasalamento e, consequentemente, a oviposição, podendo contaminar a planta com bactérias e outros microrganismos (DUARTE; LIMA, 2001;

ARAUJO JUNIOR, 2018). Se os insetos adultos estiverem contaminados pelo nematoide *Bursaphellenchus cocophilus* (Cobb) Baujard, transmite-o ao coqueiro através da deposição de larvas ou de material fecal, sendo esse o principal agente causador da doença do anel vermelho (GIBLIN-DAVIS, 1993; FONTES; FERREIRA; SIQUEIRA, 2002; ALENCAR; HAJI; BARBOSA, 2002). Para que o ciclo de evolução do inseto se complete, as larvas se alimentam dos tecidos internos da planta, comprometendo a distribuição de nutrientes e todo o seu desenvolvimento. Contudo, os principais sintomas externos da doença só aparecem após três meses, período de incubação da larva, que são o surgimento de coloração amarelada nas folhas novas, aparecimento do anel amarronzado ou vermelho-tijolo na seção longitudinal do caule, evoluindo para o apodrecimento do meristema apical e secagem da flecha, ocasionando a morte da planta (NAVARRO et al., 2002; BOARI et al., 2016).

Muitos métodos de controle foram empregados no combate a essa praga, como o controle biológico, por meio da ação natural do fungo entomopatogênico Beauveria bassiana; o controle cultural, em que são eliminados todo e qualquer vestígio de ferramentas e plantas contaminadas; o controle químico, através do uso de inseticidas; e o controle por feromônios sintetizados, aplicados em conjunto com armadilhas artesanais e iscas alimentares. Dentre esses, o método que apresentou resultados satisfatórios no combate à praga do anel-vermelho foi a utilização de feromônios sintetizados, como o feromônio de agregação liberado pela espécie R. palmarum, correspondendo à mesma substância liberada pelo inseto ao indicar o local de alimento. A ação do feromônio de agregação apresenta vantagens em relação às demais técnicas por apresentar ação mais rápida do que a biológica e eliminar o uso de químicos agrícolas nocivos ao meio ambiente e à saúde humana, visto que esses não apresentam eficiência frente à praga. Contudo, o controle cultural deve estar associado ao uso de feromônios para evitar a proliferação da doença na plantação. Geralmente, o rincoforol é colocado dentro das armadilhas artesanais junto com pedaços de cana-de-açúcar, abacaxi ou partes da planta para tornar a captura mais eficaz, sendo distribuídas em pontos estratégicos ao longo da área do plantio (DUARTE; LIMA, 2001; ALENCAR, HAJI, BARBOSA, 2002; MENDONÇA, 2007; WARWICK, 2008; NEGRISOLI JUNIOR et al., 2011; RAMOS, 2012).

Em 1991, Rochat et al. identificaram o feromônio de agregação liberado pelo inseto adulto *R. palmarum* e descobriram que se tratava de um álcool secundário, o  $(\pm)$  4*S*,2*E*-6metil-2-hepten-4-ol, mais conhecido como Rincoforol. A partir de então, diversas pesquisas foram voltadas à síntese desse composto, de modo que Navarro et al. (2002) propuseram uma rota reacional mais simplificada e com alto rendimento.

No Brasil, a empresa Interacta Química, localizada no município de Maceió-AL, foi a pioneira no ramo de síntese do feromônio de agregação rincoforol, aperfeiçoando o mecanismo proposto por Navarro et al. (2002) para obtenção de um produto com alto teor de pureza. Atualmente, sua produção consegue suprir a demanda de agricultores nacionais, mas a perspectiva da empresa é alcançar novos mercados, realizando o controle da praga em outros países produtores de dendê e coco.

Diante desse cenário, a parceria entre essa empresa e a Universidade Federal de Alagoas foi firmada por meio do atual projeto Chamada 08/2018 - PPG Empresa CNPq/FAPEAL, que visa estudar o processo de síntese e purificação do feromônio atualmente executado pela Interacta Química e avaliar parâmetros operacionais que forneçam informações necessárias para uma futura ampliação de escala da produção. O presente trabalho está concentrado no processo de purificação do rincoforol, buscando compreender as variáveis que favorecem as etapas de extração e lavagens, propondo reduzir etapas e quantidades de água e soluções empregadas na descontaminação do rincoforol. Para isso, as fases aquosas e orgânicas formadas durante as etapas de extração e lavagem foram analisadas, determinando algumas de suas propriedades físico-químicas, como pH, temperatura, densidade e condutividade. Além disso, as fases aquosas obtidas mediante o procedimento anterior foram analisadas por cromatografia a fim de verificar a eficiência do procedimento proposto. Por fim, foi avaliado o equilíbrio líquidolíquido (ELL) do sistema composto por Tetrahidrofurano (THF) + rincoforol + água, componentes majoritários no sistema ao final da síntese do rincoforol. Esse estudo visou compreender as condições que favoreçam o processo de extração do rincoforol, bem como realizar uma modelagem termodinâmica a partir dos dados experimentais de ELL avaliando se os modelos Non-Random Two-Liquid (NRTL) e Uniquac Functional-goup Activity Coefficients (UNIQUAC) representam satisfatoriamente o comportamento do sistema avaliado. A partir dos estudos realizados, foi possível determinar os parâmetros que influenciam o processo de extração, otimizando-o tanto em escala de bancada como na planta piloto, visando a ampliação da escala de produção.

# 2. OBJETIVOS

## 2.1 Objetivo Geral

Tornar eficiente e sustentável o processo de purificação do feromônio rincoforol para estruturar a produção em larga escala.

# 2.2 Objetivos Específicos

- Analisar o processo de produção e purificação do feromônio;
- Identificar parâmetros que devem ser quantificados e procedimentos que necessitam de melhorias;
- Determinar as propriedades físico-químicas (pH, temperatura, densidade e condutividade) das fases formadas nas etapas de purificação;
- Analisar, por cromatografia gasosa, as fases aquosas obtidas em cada etapa a fim de verificar a eficiência da metodologia proposta;
- Realizar estudos de equilíbrio termodinâmico a 20 °C e 30 °C, envolvendo os componentes THF/Rincoforol/Água;
- Realizar modelagem termodinâmica a fim de avaliar se os modelos NRTL e UNIQUAC representam satisfatoriamente o comportamento do sistema em estudo;
- Determinar as condições favoráveis à obtenção do feromônio com alto grau de pureza;
- Definir um novo procedimento de purificação eficiente para a ampliação de escala da produção e purificação do rincoforol.

# 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Rhynchophorus palmarum: ameaça à cultura do coco

O coqueiro (*Cocos nucifera* L.) apresenta uma grande importância econômica mundial, pois além do consumo do seu fruto ser de forma *in natura*, é aproveitado industrialmente para fabricação de diversos produtos alimentícios, bem como seus subprodutos podem ser reaproveitados em outros cadeias produtivas, como no setor cerâmico e de revestimentos, movelaria, arquitetura e artesanato de um modo geral. Essa cultura se desenvolve em diversos países, como Indonésia, Filipinas, Índia, África, México, Brasil, Vietnã, Tailândia, mas em produtividade, o Brasil apresenta o maior rendimento (MARTINS; JESUS JUNIOR, 2014).

Por ser muito bem adaptável ao clima tropical, essa cultura conseguiu se desenvolver bem na faixa litorânea das regiões Norte e Nordeste, e aos poucos foi migrando para regiões interioranas mais irrigadas, como São Paulo, Mato Grosso, Minas Gerais, Goiás e Tocantins, evidenciando um aumento na produção (MENDONÇA, 2007). No entanto, a região Nordeste lidera em produção do coco-da-baía (Figura 1), correspondendo a 82,9 % da produção nacional (BRAINER, 2018).



Figura 1 - Produção regional do coco-da-baía.

Fonte: Adaptado de BRAINER, 2018.

Avaliando o cenário mundial, vemos que os resultados de produção de coco apresentam variação ao longo do tempo, como pode ser observado na Figura 2.



Figura 2 - Evolução mundial da produção e da área destinada ao cultivo de coco entre 2010 a 2017.

Fonte: BRAINER, 2018 apud FAOSTAT, 2018.

De acordo a Figura 2, verifica-se que a produção mundial de coco sofre oscilações em decorrência de inúmeras causas, as quais podem estar associadas à falta de recursos financeiros para investir em tecnologia e em melhores condições de plantio, somado à predominante ameaça do ataque pragas que geralmente agem de forma agressiva, podendo causar danos irreparáveis, comprometendo toda a produção.

Dentre os 75 tipos de espécies de pragas identificadas que atacam plantações de coqueiros, apenas 15% delas podem causar danos econômicos consideráveis, como ácaros, traças, brocas e lagartas (FERREIRA, 2008). No entanto, as brocas são as mais prejudiciais, como a broca-do-olho-do-coqueiro, representada pela espécie *Rhynchophorus palmarum*, sendo a principal responsável pela transmissão da doença do anel-vermelho, letal tanto para coqueiros quanto para outras tipos de palmeiras, como dendezeiro (*Elaeis guineensis*), além da cana de açúcar (*Saccharum officinarum*), mamozeiro (*Carica papaya*), abacaxizeiro (*Ananas comosus*), entre outras (NAVARRO et al., 2002; MOLIN; BARRETO, 2012; VIANA et al., 2018).

O inseto adulto de *R. palmarum* apresenta coloração preta, como mostrado na Figura 3, possui comprimento variando de 20 a 60 mm, sendo encontrado em todo o continente americano, como em alguns países da Europa e Ásia. No Brasil, já foi encontrado em diversos estados do país, como Amazônia, Pará, Bahia, Alagoas, Pernambuco, Maranhão, Rio Grande do Norte, Sergipe, Paraíba, bem como na região sudeste (Minas Gerais, São Paulo e Rio de Janeiro) e sul (Rio Grande do Sul) (SÁNCHEZ-SOTO; NAKANO, 2002).



Figura 3 - Rhynchophorus palmarum.

Fonte: Autora, 2021.

Considera-se que as fêmeas são as principais responsáveis pela disseminação da doença a partir da deposição de ovos na base ou em ferimentos do caule ou das folhas, gerando larvas que se alimentam dos seus tecidos internos, propiciando uma contaminação generalizada pela ação de bactérias e outros microrganismos (DUARTE; LIMA, 2001; GIBLIN-DAVIS et al., 2003). Durante a oviposição do inseto nas plantas, ocorre a deposição do nematoide *Bursaphelenchus cocophilus* (Cobb) Baujard, que é o principal agente causador da doença do anel vermelho (GIBLIN-DAVIS, 1993; FONTES et al., 2002; ALENCAR; HAJI; BARBOSA, 2002). Sem hospedeiro, seja inseto ou planta, esse nematoide não sobrevive. Uma vez contaminada, a planta serve como fonte de alimento para o desenvolvimento do ciclo completo do inseto, consumindo seus nutrientes e tecidos internos, afetando seu crescimento e produção. A ação da praga é letal, podendo causar a morte da planta em até 4 meses (GIBLIN-DAVIS, 1993; FERREIRA, 2008).

De acordo com Moura et. al (1997), as plantas atacadas pelo *R. palmarum* liberam odores da fermentação da seiva e favorecem a proliferação da doença, pois atraem insetos adultos que, ao encontrar alimento, liberam o feromônio de agregação, incentivando tanto machos como fêmeas para o local. Além disso, a alimentação e o acasalamento pode ocorrer no mesmo lugar, favorecendo a liberação das larvas e, consequentemente, do nematoide, reiniciando o clico de vida do inseto-praga. Além disso, os insetos contaminados pelo nematoide saem em busca de mais alimento em torno da plantação e, assim, transmitem o agente infeccioso para as plantas sadias (DUARTE et al., 2008).

Os principais sintomas da doença são o surgimento de coloração amarelada nas folhas novas, queda precoce dos frutos, aparecimento de um anel com coloração vermelho-tijolo ou amarronzada ao longo do cumprimento da planta, evoluindo para o apodrecimento do meristema apical e secagem da flecha, como pode ser observado na Figura 4. Os sintomas variam com o avanço da doença, podendo ocasionando a morte da planta (NAVARRO et al., 2002; GIBLIN-DAVIS, 1993; BOARI et al., 2016).

Figura 4 - Danos causados ao coqueiro devido a doença do anel vermelho.



Fonte: WARWICK, 2005. Disponível em:

http://www.cpatc.embrapa.br/publicacoes\_2005/cot-38.pdf. Acesso em 2020.

Devido às consequências agressivas desse tipo de doença, alternativas econômica e ambientalmente viáveis estão sendo estudadas no controle da praga. Dentre as já empregadas, a que vem ganhando destaque é o uso de semioquímicos.

## 3.2 Feromônios

#### 3.2.1 Semioquímicos: alternativa para o combate a pragas

Estudos realizados buscaram compreender a forma de comunicação entre as diversas espécies de insetos e seus hospedeiros, as plantas. Descobriu-se que esta interação ocorria através de substâncias químicas, denominadas de semioquímicos ou sinais químicos, mais comumente chamados de feromônios. Os semioquímicos abrangem um conjunto ou uma mistura de componentes que são liberadas por indivíduos que emitem um sinal para o meio ambiente, a fim de obter uma resposta fisiológica ou comportamental de outros seres de uma mesma espécie ou de espécies diferentes (EL-GHANY, 2019).

Os semioquímicos são classificados de acordo com o tipo de comunicação que estabelecem. Quando se trata de uma comunicação interespecífica, ou seja, comunicação entre diferentes espécies, as substâncias responsáveis são denominadas de aleloquímicos. Já para a comunicação entre indivíduos de mesma espécie, comunicação intraespecífica, as substâncias químicas participantes são os feromônios (ZARBIN; RODRIGUES; LIMA, 2009; FREITAS, 2011).

Os feromônios são classificados de acordo com suas funções (NAVARRRO et al., 2002; MORAIS, 2017):

- Feromônios sexuais: liberado por ambos os sexos para atrair indivíduos do sexo oposto para o acasalamento;
- Feromônios de agregação: liberado para atrair indivíduos da mesma espécie para indicar a presença de alimentos;
- Feromônio de trilha: emitido para localizar a colônia, indicar fonte de alimento ou novo sítio de moradia;
- Feromônio de território ou marcação: liberado para indicar a delimitação a área da colônia, evitando encontros e visitas indesejáveis;
- Feromônio de alarme: emitido para transmitir sinal de perigo ou a presença de um inimigo;
- Feromônio de oviposição: transmitido para auxiliar as fêmeas a localizarem o local adequado para postura de ovos.

Tem-se estudado o emprego de feromônios nas atividades agrícolas, principalmente no controle de insetos nocivos à agricultura, horticultura, florestas, aos produtos armazenados e aos insetos vetores de doenças (WITZGALL; KIRSCH; CORK, 2010; MORAIS; 2017). Essa estratégia é considerada ecologicamente viável e de grande importância para o monitoramento e controle de diferentes tipos de pragas (EL-GHANY, 2019).

Atualmente, foram reunidas técnicas de controle e monitoramento de insetos-praga na agricultura a fim de chegar ao modelo ideal, denominado de Manejo Integrado de Pragas (MIP), o qual aborda medidas de proteção às lavouras, apoiando o acúmulo de informações importantes sobre o manejo e conservação das espécies, redução no consumo de matérias-primas e minimização dos prejuízos sociais, econômicos e ambientais no processo de combate às epidemias (ZARBIN; RODRIGUES; LIMA, 2009). Até que se chegasse ao desenvolvimento do MIP, vários estudos foram realizados utilizando adubos naturais, agroquímicos e inseticidas, sendo estes dois últimos compostos por substâncias tóxicas que comprometem a saúde humana e contaminam o meio ambiente, além de apresentarem alto valor de aquisição.

A implantação do MIP incluiu a utilização de feromônios no campo, cuja técnica está se tornando cada vez mais frequente e com retorno bastante positivo no combate efetivo de pragas (AMBROGI, 2009). No entanto, a resposta positiva que se deseja alcançar a partir da utilização de feromônios depende de suas propriedades físico-químicas, como natureza química, volatilidade, solubilidade e estabilidade, bem como do inseto-alvo e da cultura a ser preservada (FREITAS, 2011; GOULART et al., 2015).

A partir de então, os feromônios passaram a ser estudados, isolados e sintetizados em laboratórios a fim de aplicá-los na agricultura, seja de maneira isolada ou associada a outra estratégia de combate, como armadilhas contendo iscas de alimentos e feromônios (DUARTE e LIMA, 2001; NAVARRRO et al., 2002; GOMES, 2008; GOULART, 2012).

Existem diferentes maneiras de empregar feromônios sintetizados, como a partir do monitoramento de insetos-praga e do emprego das seguintes técnicas (GONÇALVES, 2005; ZARBIN; RODRIGUES; LIMA, 2009; FREITAS, 2011; GOULART et al., 2015; MORAIS, 2017; EL-GHANY, 2019):

 Coleta massal: Consiste no uso de feromônios de agregação atraindo indivíduos de ambos os sexos para a armadilha, a qual contém pedaços de cana de açúcar ou outro atrativo alimentar. O principal objetivo desta técnica é a captura de uma quantidade significativa de insetos para reduzir a população da espécie em níveis considerados seguros. Quando bem-sucedida, esta técnica não necessita do uso de inseticidas, tornando o procedimento econômico e seguro tanto por questão de operação quanto por preservação da cultura plantada.

- Atrair e matar: Nesta técnica captura-se o maior número de insetos, fazendo-se uso de feromônio em conjunto com inseticidas ou outro produto químico, como regulador de crescimento, esterilizador ou um organismo patogênico (bactérias, vírus ou fungos). O feromônio atrai o inseto até a armadilha, onde este terá contato direto com o agente eliminador, matando-o. Essa técnica é bastante efetiva, pois impede que o agricultor e a plantação entrem em contato direto com inseticidas, reduzindo a quantidade aplicada e o custo do tratamento, trazendo poucas consequências ambientais.
- Confundimento sexual ou interrupção do acasalamento: Tem como finalidade interromper ou impedir a transmissão de feromônio sexual sintético entre os indivíduos de sexos opostos, ficando a substância dispersa no ambiente para impedir o encontro para a cópula. Faz-se uso de altas concentrações desse tipo de feromônio e com frequência constante a fim de provocar um excesso de estímulos químicos no campo, chegando a saturar os sítios receptores dos sinais e a causar uma desorientação entre os parceiros, inviabilizando o acasalamento.
- Estímulo-inibição (*push-pull*): Consiste na alteração do comportamento das pragas ou de seus inimigos naturais, fazendo-se uso de pistas visuais e olfativas. Nesse caso, há a inibição ou repulsão dos insetos-praga da cultura principal (*push*), que são concomitantemente atraídos para outro alvo (*pull*). As espécies capturadas são concentradas em outra área e eliminadas em seguida, de maneira controlada.

A associação dessas técnicas possibilitou um controle mais efetivo da população de insetos indesejáveis, mantendo-a em níveis seguros para conservação das espécies.

## 3.2.2 Rincoforol: alternativa promissora no controle da broca-do-olho-do-coqueiro

Diante da problemática encontrada nas plantações de coqueiro, técnicas de combate a brocado-olho-do-coqueiro foram desenvolvidas. Foi realizado o controle biológico usando o fungo entomopatogênico *Beauveria bassiana*, comumente empregado por apresentar elevada eficiência frente ao grande número de pragas. No entanto, o emprego desse inimigo natural não consegue capturar todos os insetos do gênero *R. palmarum*, pois a eficiência da técnica depende das condições ambientais e da dispersão dos insetos no meio (VIANA et al., 2018).

Então, o comportamento do *Rhynchophorus palmarum* L. começou a ser analisado por meio de técnicas de aeração e eletroantenografia realizada por Rochat et al. (1991), possibilitando a identificação e o isolamento do feromônio de agregação liberado pelo inseto adulto ao encontrar uma fonte de alimento. Foi constatado que a substância se tratava de um álcool secundário de cadeia longa e ramificada, identificado como (-)-(4*S*,2*E*)-6-metil-2-hepten-4-ol, mais conhecido como rincoforol, cuja estrutura molecular corresponde à apresentada na Figura 5.

Figura 5 - Estrutura molecular do (-)-(4S,2E)-6-metil-2-hepten-4-ol.



Fonte: Autora, 2021.

Muitas rotas de síntese desse feromônio foram estudadas, como as desenvolvidas por Mori et al. (1992), Navarro et al. (2002) e por Bach (2010). Dentre essas, a proposta por Navarro foi aprimorada e atualmente é utilizada pela empresa Interacta Química, pioneira na produção e comercialização do feromônio no Brasil.

A síntese do feromônio rincoforol, desenvolvida pela Interacta, consiste na reação entre um haleto de alquila, o 1-bromo-2-metilpropano, com magnésio sólido e iodo, atuando este como catalizador. O produto dessa reação é um haleto de organomagnésio, conhecido como compostos de Grignard, o qual é estabilizado pelo solvente tetraidrofurano (THF). Metade do

volume inicial de solvente é adicionado, preparando o meio reacional para a etapa seguinte, na qual o reagente de Grignard reage com crotonaldeído, dando origem ao alcóxido que, em seguida, é convertido ao Rincoforol através de uma reação de hidrólise ácida, alcançando um rendimento de até 98 %. A Figura 6 mostra a reação simplificada da síntese do feromônio.





Fonte: Adaptado de NAVARRO et al. (2002).

Após ser sintetizado, o produto é separado da fase aquosa e submetido a uma sequência de lavagens para remoção de contaminantes, seguido de secagem em sulfato de sódio anidro. O rincoforol é, então, obtido por destilação horizontal a vácuo, separando-o do solvente sob temperatura controlada.

A aplicação do feromônio de agregação no campo foi avaliada por Duarte e Lima (2001) e por Duarte et al. (2003), comprovando que a associação da substância sintetizada com pedaços da planta hospedeira ou iscas alimentares em armadilhas artesanais, aumentaram em até 20 vezes a captura dos insetos-praga.

Atualmente, é possível produzir consideráveis volumes de rincoforol que atendam ao mercado nacional brasileiro, mas a empresa necessita ampliar sua produção para atender a demanda internacional, visto que a praga atinge diversas regiões do mundo onde o coqueiro e outras culturas são desenvolvidas. Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo estudar o processo de purificação do rincoforol, a fim de otimizá-lo para uma futura ampliação de escala da produção.

Como as etapas de purificação envolvem extração líquido-líquido, será preciso, inicialmente, compreender o equilíbrio líquido-líquido existente entre as fases formadas ao final da síntese, de modo a determinar as condições que favoreçam a extração do rincoforol, como

temperatura, pressão e o solvente mais adequado, reduzindo perdas e otimizando o processo como um todo.

#### 3.3 Scale-up de um processo reacional

O *scale-up* consiste na ampliação de escala de um determinado processo, partindo de uma produção de bancada, para uma escala piloto e/ou industrial. Geralmente, a ampliação é decorrente da necessidade do aumento da quantidade de certo produto, podendo sua produção ser em batelada, semibatelada ou em fluxo contínuo (DE PAULA; RIBEIRO, 2001).

A ampliação de escala de uma produção não é uma tarefa trivial, visto que isso requer um investimento econômico apreciável. O projeto de aumento de escala se inicia através da coleta de informações a respeito dos equipamentos utilizados e das quantidades dos reagentes utilizados na reação em pequena escala, as quais são aplicadas nos cálculos de projeto de equipamentos com maiores dimensões e na escolha dos métodos de controle (VASCONCELOS, 2015).

Na maioria das vezes a ampliação não é linear, ou seja, o aumento proporcional da quantidade de reagentes e volume de reatores não satisfaz a realidade do processo ampliado, carecendo de um estudo mais aprofundado que deve levar em consideração diversos fatores, como a transferência térmica e de massa, os parâmetros relacionados à agitação e mistura do meio, e a segurança do processo. Dentro desse contexto, são realizadas análises dimensionais dos parâmetros relacionados ao reator, como também são usadas equações baseadas em modelos empíricos e semiempíricos que dependem das condições experimentais aplicadas. Dessa forma, a generalização das equações para qualquer modelo de reator torna-se inviável (ROSA, 2017). Todavia, a projeção deve ser de tal forma que garanta as condições otimizadas obtidas em escala de bancada.

As reações de Grignard requerem uma atenção ainda maior quando o assunto é aumento de escala, pois além dos parâmetros de projeto, a segurança do processo é um dos parâmetros mais importantes a serem priorizados. Como esse tipo de reação é altamente exotérmica, estão envolvidos diversos riscos, como alta pressão, explosão ocasionada pelo aumento de temperatura, alteração do rendimento do produto, bem como a alteração da pureza de algum componente envolvido em decorrência do aumento acentuado de energia no sistema. No caso

do preparo do feromônio rincoforol, os riscos anteriormente citados estão associados a todas às reações envolvidas no processo, devendo realizar um monitoramento rigoroso quanto à presença de umidade, pois as reações de Grignard são sensíveis ao excesso desse parâmetro, bem como ao aumento da temperatura e da concentração de haletos orgânicos no meio (ARN ENDE et al., 1999).

Portanto, para o aumento de escala de um processo reacional que envolva reação de Grignard e outros tipos de reação altamente exotérmicas, a segurança é um dos fatores essenciais que devem ser priorizados a fim de que a produção seja segura e todos os parâmetros de controle sejam devidamente monitorados. Para alcançar esse resultado, o dimensionamento do reator deve garantir que haja uma área superficial suficiente para que a transferência de calor seja efetiva. Esse fator está associado diretamente à adição dos reagentes que, para um aumento de escala, deve ser realizada por bombeamento de modo que o gotejamento seja adequado para não ocasionar elevação descontrolada de temperatura no meio reacional. Diante disso, faz-se necessário realizar ensaios de adição de reagentes por bombeamento em escala de bancada e em escala piloto, além de utilizar reator de vidro encamisado que seja acompanhado por termopar, permitindo o monitoramento da temperatura em tempo real, além de possuir aberturas para adição dos reagentes e coleta de material durante a síntese. O resfriamento do sistema deve ser feito através da recirculação de água na camisa do reator por meio de um banho termostático. Como a reação é sensível à umidade, o sistema deve estar hermeticamente fechado e sob atmosfera inerte de nitrogênio. Conforme ensaios realizados por Arn Ende et al. (1999) e Broadmann et al. (2012), o monitoramento da reação de Grignard pode ser feito in situ, utilizando tecnologia analítica de processo por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), permitindo a detecção do ponto inicial e final da reação, de modo a evitar o acúmulo de haletos orgânicos durante o processo, além de reduzir o risco de reações exotérmicas.

## 3.4 Fundamentos Termodinâmicos e Equilíbrio Líquido-Líquido

#### 3.4.1 Equilíbrio Líquido-Líquido

Ao promover o contato de dois ou mais líquidos, em determinadas condições de pressão e temperatura, é possível obter duas ou mais fases com composições distintas que estabelecem um equilíbrio termodinâmico. O estado bifásico formado é mais estável comparado ao estado monofásico e o equilíbrio atingido é denominado de equilíbrio líquido-líquido (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2013).

Todo sistema sempre busca um estado de equilíbrio termodinâmico. Para um sistema fechado, o estado de equilíbrio é alcançado quando um critério de estabilidade é cumprido, de modo que a uma certa temperatura e pressão constantes, a energia livre de Gibbs deve ser mínima, de acordo com a Equação 1, conhecido como critério de estabilidade (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2013).

$$dG_{T,P} \le 0 \tag{01}$$

Em situações em que duas ou mais substâncias se misturam em determinada faixa de composições, se estabelece dG como a diferença entre a energia livre de Gibbs da solução e a dos componentes puros. Quando a mistura resulta em uma solução homogênea, admite-se que o sistema é estável e  $dG \leq 0$ . Contudo, quando a formação de uma solução monofásica não é possível, isso implica em  $dG \geq 0$ , indicando que o critério de estabilidade não foi alcançado, tem-se a separação do sistema em duas ou mais fases para minimização da energia livre de Gibbs. Consequentemente, para a faixa de composições analisadas, o sistema é constituído de uma solução líquida heterogênea apresentando duas ou mais fases de composições distintas que, ao atingir o equilíbrio termodinâmico, pode-se afirmar que também foi alcançado o equilíbrio líquido-líquido (ELL) (HACKBART, 2007; SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2013).

Para um sistema fechado, com duas fases em equilíbrio, não há transferência de massa entre o sistema e o meio externo, porém ocorre de uma fase para outra, se comportando como um sistema aberto incluso em um sistema fechado maior. Por essa razão, sistemas que apresentam fases em contato sem reação química são considerados estar em equilíbrio quanto à transferência de massa, de calor e de momento.

Além das variáveis intensivas relacionadas à energia livre de Gibbs, como pressão (*P*) e temperatura (*T*), há mais uma variável fundamental no estudo de equilíbrio de fases, que é o potencial químico ( $\mu_i$ ). Nesse caso, o equilíbrio de um sistema heterogêneo é atingido se a temperatura, a pressão e o potencial químico for uniforme em todas as fases, conforme mostram as Equações 2, 3 e 4.

$$T^{\alpha} = T^{\beta} \dots = T^{\pi} \tag{02}$$

$$P^{\alpha} = P^{\beta} \dots = P^{\pi} \tag{03}$$

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} \dots = \mu_i^{\pi} \tag{04}$$

Em que *i* representa o componente; e  $\alpha$  e  $\beta$  são as fases em equilíbrio termodinâmico.

O potencial químico não é um termo mensurável, por isso Lewis desenvolveu uma variável que fosse capaz de expressar o potencial químico em função da temperatura, pressão e composição. Essa variável corresponde à fugacidade, cuja relação com o potencial químico está expressa a partir da Equação 05 (PEREIRA, 2001; SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2013; SILVA JUNIOR, 2013).

$$\mu_i - \mu_i^\circ = RT ln \frac{f_i}{f_i^\circ} \tag{05}$$

Onde f corresponde à fugacidade e o subscrito  $^{\circ}$  representa a propriedade em um estado de referência padrão.

Um critério fundamental para o equilíbrio de fases é que a fugacidade de um certo componente seja igual em todas as fases envolvidas no sistema, por estarem à mesma pressão e temperatura (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2013).

$$\widehat{f_{\iota}^{\alpha}} = \widehat{f_{\iota}^{\beta}} \dots = \widehat{f_{\iota}^{\pi}}$$
(06)

32

Além disso, a fugacidade se relaciona com outro termo para descrever o ELL a partir da Equação 07, chamado coeficiente de atividade,  $\gamma_i$ , termo inserido na Lei de Raoult modificada para correção da não idealidade da fase líquida e, consequentemente, das fases que estão em equilíbrio (HACKBART, 2007; SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2013).

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \tag{07}$$

Na Equação 7,  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade da espécie *i* na solução;  $\hat{f}_i$  a fugacidade da espécie *i* em solução;  $x_i$  a fração molar da espécie *i* em solução; e  $f_i^{\circ}$  a fugacidade do líquido puro *i* na temperatura e pressão do sistema analisado. Assim, nessa equação tem-se a relação do coeficiente de fugacidade com o coeficiente de atividade e a composição do componente *i* em solução.

$$x_i^{\alpha} \gamma_i^{\alpha} f_i^{\alpha} = x_i^{\beta} \gamma_i^{\beta} f_i^{\beta}$$
(08)

Como a espécie pura é líquida na temperatura do sistema, é suposto que  $f_i^{\alpha} = f_i^{\beta} = f_i$ , que resulta na Equação 9.

$$x_i^{\alpha} \gamma_i^{\alpha} = x_i^{\beta} \gamma_i^{\beta} \tag{09}$$

Na qual os coeficientes de atividade  $\gamma_i^{\alpha} e \gamma_i^{\beta}$  estão relacionados com a energia livre de Gibbs parcial molar em excesso ( $\overline{G_i^E}$ ) por meio da Equação 10.

$$G_i^E = RT ln \gamma_i \tag{10}$$

Como o termo  $ln\gamma_i$  é uma propriedade parcial em relação a  $G^E = RT$ . Essa relação é substituída na Equação 10, gerando a seguinte função da energia livre de Gibbs molar em excesso.

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i x_i ln\gamma_i \tag{11}$$

Dessa forma, os coeficientes de atividade  $\gamma_i^{\alpha} e \gamma_i^{\beta}$  são obtidos a partir dessa relação, diferenciando-se apenas nas frações molares das quais pertencem. Para um sistema líquido-líquido composto por *n* espécies, são obtidas as Equações 12 e 13.

$$\gamma_i^{\alpha} = \gamma_i(x_1^{\alpha}, x_2^{\alpha}, \dots, x_{n-1}^{\alpha}, T, P)$$
(12)

$$\gamma_{i}^{\beta} = \gamma_{i} \left( x_{1}^{\beta}, x_{2}^{\beta}, \dots, x_{n-1}^{\beta}, T, P \right)$$
(13)

As quais estabilizam o desvio da idealidade (solução ideal) para cada componente *i* contidos nas soluções reais das fases  $\alpha \in \beta$ .

Vale ressaltar que os valores de  $\gamma_i^{\alpha}$  e  $\gamma_i^{\beta}$  podem ser calculados diretamente por medidas experimentais e por modelos termodinâmicos baseados em expressões de  $G^E$ . Como isso, resultados empíricos de ELL podem ser preditos ou correlacionados, de modo a evitar custos experimentais.

Diante do que foi exposto, o conhecimento a respeito do ELL é de fundamental importância para o entendimento do processo de purificação do rincoforol, visto que envolve um equilíbrio bifásico ao ser produzido, além de diversos outros durante a execução das etapas de purificação.

## 3.4.2 Sistemas Ternários e Diagrama de fases

Em sistemas compostos por duas ou mais fases, sem reação química, o número de variáveis independentes que estabelecem completamente o estado intensivo do sistema pode ser determinado a partir da regra das fases de Gibbs (Equação 14):

$$F = 2 - \pi + N \tag{14}$$

Em que *F* é o número de grau de liberdade do sistema,  $\pi$  é o número de fases presentes e *N* o número de espécies químicas que se distribuem entre as fases (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2013).

O estado intensivo de um dado sistema em equilíbrio corresponde ao estado em que a temperatura, pressão e composição das fases envolvidas são definidas, existindo dependência entre elas. Considerando um sistema contendo três componentes, a regra das fases apresenta-se como  $F = 5 - \pi$ . Para um sistema a temperatura e pressão constantes, tem-se  $F = 3 - \pi$ . Caso a mistura apresente apenas uma fase líquida, tem-se F = 2, indicando que é necessário determinar duas composições para fixar o estado intensivo do sistema e, consequentemente, obter uma região homogênea dentro de um diagrama ternário. No caso da formação de duas fases no sistema, tem-se F = 1, de modo que a composição de apenas um componente em uma das fases é especificada e haverá uma região heterogênea no diagrama ternário. Se F = 0, ou seja, há presença de três fases em equilíbrio, admitindo apenas uma composição fixa para o sistema. Tanto nos equilíbrios bifásicos quanto nos trifásicos, a região homogênea é separada da heterogênea por uma fronteira, mais conhecida como curva de equilíbrio ou curva binodal (MADURO, 2009).

Um sistema constituído de três componentes pode ser bem representado pelo diagrama de fases triangular, a temperatura e a pressão constantes. As espécies puras envolvidas são distribuídas nos três vértices do triângulo equilátero e cada um de suas arestas correspondem as misturas binárias entre os componentes que compõem o lado. A composição do sistema ternário é indicada por um ponto localizado dentro do diagrama, conforme indicado na Figura 7.





Fonte: Autora, 2021.

O ponto F indicado no diagrama ternário da Figura 7 representa a mistura dos componentes A, B e C, sendo composto por 50 % do componente A, 25 % do componente B e 25 % do componente C. As porcentagens indicadas podem ser expressas em frações mássicas ou molares. O lado 'AB' corresponde à mistura binária entre esses componentes, sem presença de 'C'. Por outro lado, quanto mais distante um certo ponto estiver de 'AB' e mais próximo do vértice 'C', maior é a fração de 'C' na mistura ternária. O mesmo raciocínio é aplicado para as demais arestas do triângulo. Além disso, a adição ou remoção de algum componente do sistema a uma dada composição (ponto no diagrama) pode ser identificada através do deslocamento ao longo da linha que une o ponto ao vértice correspondente ao componente.

O estudo do equilíbrio líquido-líquido no diagrama de fases é aplicado a sistemas em que é evidente a imiscibilidade, pois é justamente na região heterogênea que há instabilidade no sistema devido à inexistência das três espécies em uma única fase, originando duas. Nesse caso, o diagrama ternário é representado como mostrado na Figura 8, na qual são identificadas duas regiões: homogênea e heterogênea. A linha que separa essas regiões é a curva de equilíbrio 'LRPEK', representando o limite de miscibilidade entre elas. Abaixo dela se encontra a região heterogênea e acima, a homogênea.

# Figura 8 - Diagrama de ELL do tipo I representativo de mistura ternária com um par parcialmente miscível.



Fonte: Adaptado de HACKBART, 2007.

A mistura ternária, representada pelo ponto M, se separa em duas fases, sendo uma com maior fração em A e a outra com maior fração em B, representada pelos pontos R e E, respectivamente. Esses pontos representam as composições das fases em equilíbrio e são unidos pela linha 'EMR', denominada linha de amarração ou *tie line*. Além dessa, outras linhas de amarração são identificadas dentro da região bifásica, as quais representam as composições globais da mistura de duas fases em equilíbrio. Essas indicam a composição do ELL de uma mistura ternária estudada, de acordo com a solubilidade dos componentes no sistema e sua inclinação varia com a concentração das espécies envolvidas (HACKBART, 2007; SENA, 2014; SANTOS, 2015).

No diagrama da Figura 8, o ponto 'P' corresponde ao ponto crítico ou *plait point*, no qual os dois segmentos da curva binodal se encontram, ou seja, nesse ponto as duas fases líquidas apresentam a mesma composição e densidade, sendo o limite entre a região homogênea e heterogênea. O componente C, denominado de soluto, se dissolve completamente tanto em A (diluente) quanto em B (solvente), a mistura binária 'AB' é parcialmente solúvel, e a linha 'LK' representa a parte mais solúvel, visto que esses pontos são os mais próximos dos vértices.

Além do modelo da curva binodal apresentado, existem diversos outros para um sistema ternário, cuja classificação depende do número de pares de líquidos parcialmente miscíveis. De acordo com Treybal (1968), há quatro tipos principais de sistemas, conforme está disposto na Figura 9:
- ✓ Tipo 0: não há a formação de par parcialmente miscível;
- ✓ Tipo 1: ocorre a formação de um par parcialmente miscíveis;
- ✓ Tipo 2: formam-se dois pares de líquidos parcialmente miscíveis;
- ✓ Tipo 3: há a formação de três pares parcialmente miscíveis.

Figura 9 - Diagramas de ELL ternário: a) Tipo 0, b) Tipo 1, c) e d) Tipo 2 e e) Tipo 3.



Fonte: Adaptado de Treybal, 1963.

O diagrama Tipo 0 (Figura 9a) apresenta a forma de ilha, uma vez que os pares binários não são parcialmente miscíveis. O diagrama Tipo 1 (Figura 9b) é representado por grande parte dos equilíbrios líquido-líquido, em que os pares 13 e 32 são miscíveis em todas as proporções a determinada temperatura, embora os líquidos 1 e 2 são parcialmente miscíveis. Nas Figuras 9c e 9d tem-se o diagrama Tipo 2, o qual representa casos específicos de ELL. Verifica-se nesse tipo de diagrama que os pares 12 e 13 são parcialmente miscíveis, de modo que o componente 2 é completamente solúvel no componente 3, não havendo a presença de ponto crítico no diagrama representado pela Figura 9d (SENA, 2014). Já no diagrama Tipo 3 é possível identificar que os três pares de líquidos são parcialmente miscíveis, conforme a Figura 9e (MADURO 2009).

# 3.4.3 Extração Líquido-Líquido

A extração líquido-líquido, mais conhecida como extração por solvente, consiste em uma técnica destinada à purificação, separação e pré-concentração de um ou mais compostos presentes em uma mistura líquida. Adiciona-se ao sistema um solvente líquido, imiscível ou parcialmente miscível ao diluente, porém, que seja capaz de capturar, preferencialmente, o soluto, composto de interesse. A partir dessa operação, são originadas duas fases: o rafinado, com alta concentração do diluente, mas pobre em solvente e em soluto; e o extrato, rico em solvente e no soluto recuperado (RODRIGUES, 2004).

O princípio da extração líquido-líquido está baseado na distribuição do soluto entre a alimentação e o solvente, sendo essas fases imiscíveis ou parcialmente. Essa distribuição é governada pelo fenômeno de transferência de massa e pela solubilidade do soluto entre o solvente e o diluente, havendo variação de sua composição entre as fases.

Esse tipo de operação é amplamente utilizada na indústria química e se destaca das demais por empregar solventes com alto grau de pureza e seletividade. Além disso, possui grande vantagem no que diz respeito à recuperação de produtos sintetizados, à remoção de contaminantes de efluentes, quando o analito de interesse se encontra em pequenas quantidades; os compostos da mistura possuem pontos de ebulição muito próximos, formando azeótropo; o soluto apresenta alto ponto de ebulição; a mistura possui elevado percentual de água e/ou compostos sensíveis à temperatura (SANTOS, 2015). Vale ressaltar que esta técnica dependente das propriedades físico-químicas dos solventes para se alcançar a separação efetiva de misturas líquidas de diferentes naturezas. A escolha do processo de separação para ser aplicado leva em consideração o custo e a eficiência do mesmo (TREYBAL, 1980).

Alguns critérios devem ser avaliados na escolha do solvente a ser usado na extração líquidolíquido, como estabilidade, viscosidade, volatilidade, seletividade, coeficiente de distribuição, miscibilidade em água ou em outro diluente, constante dielétrica, toxicidade, capacidade corrosiva e custo. No entanto, são selecionadas alguns desses critérios na seleção do solvente de modo que apresente densidade, viscosidade, tensão superficial, pressão de vapor e reatividade química que atendam os requisitos mínimos exigidos para o processo (HENLEY & SEADER, 1981; MADURO, 2009). A extração líquido-líquido é regida pela Lei de Distribuição, expressa em termos do coeficiente de distribuição *K*, também denominado de coeficiente de partição, definido como a razão da concentração do analito no solvente e no diluente a temperatura constante. Desse modo, para uma substância distribuída entre dois solventes, *K* é dado pela seguinte Equação 15 (SANDLER, 1993):

$$K_i = \frac{x_{ij}}{x_{ik}} \tag{15}$$

Em que  $x_{ij}$  e  $x_{ik}$  é a fração molar ou mássica do componente *i* na fase *j* e na fase *k*, respectivamente. No presente trabalho, a fase superior é rica em rincoforol e a fase inferior em água.

Para que a extração com um determinado solvente seja efetiva deve-se obter o valor do coeficiente de partição maior que 1, o que significa que a fração do soluto será maior na fase rica no solvente do que no diluente. Portanto, quanto maior for o valor apresentado pelo coeficiente de distribuição, mais eficiente será a extração (LOPES, 2012).

De acordo com Perry e Green (1984), o valor de K é um dos principais parâmetros usados para determinar a razão mínima de solvente/alimentação que deve ser aplicada em um processo de extração. Para que essa razão seja menor possível, deve-se obter um coeficiente de distribuição para o soluto suficientemente grande, uma vez que isso é possível quando esse apresenta elevada afinidade com o solvente, necessitando de um pequeno número de estágios para se alcançar a separação desejada.

Outro parâmetro a ser avaliado quanto à eficiência de extração é a seletividade (*S*), chamada de fator de separação, calculada a partir da Equação 16, que tem a finalidade de medir a separação entre A e B (MADURO, 2009; LOPES, 2012).

$$S_{BA} = \frac{K_B}{K_A} = \frac{(x_{BC}/x_{BA})_{fase \ org.}}{(x_{AC}/x_{AB})_{fase \ aq.}}$$
(16)

Onde  $K_i$  é o coeficiente de distribuição do componente *i*.

A seletividade varia de acordo com a concentração total ou com a concentração do outro componente. Quando seu valor é igual à unidade, afirma-se que a extração é possível de acontecer. Além disso, não permanece constante em toda a região de duas fases, variando conforme a inclinação das linhas de amarração e da posição da curva binodal.

### 3.4.4 Modelos Termodinâmicos

A fim de prever o comportamento de soluções líquidas em diversos tipos de equilíbrios termodinâmicos, modelos teóricos foram desenvolvidos baseados no conceito de composição local. O pioneiro em introduzir esse conceito foi Wilson (1964), ao desenvolver uma equação que permitisse correlacionar os dados de equilíbrio líquido-vapor. Em decorrência desse estudo, outros modelos mais aprimorados de composição local foram desenvolvidos, considerando interações de curto alcance sem aleatoriedade devido à diferença do tamanho e das forças moleculares. Entre os modelos mais conhecidos dessa classe se encontram o *Non-Random Tow Liquid* (NRTL) e o *UNIversal quase-Chemical* (UNIQUAC).

Por outro lado, o método *Universal quase-chemical Functional group Activity Coefficient* (UNIFAC) é baseado no conceito de solução por grupos, cujos coeficientes de atividade são determinados a partir das contribuições das unidades estruturais que formam as moléculas que compõem uma mistura líquida (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2013; SANTOS, 2015).

Esses modelos são largamente aplicados em simulações de processos químicos, como os que envolvem extração líquido-líquido, em que o equilíbrio de fases precisa ser conhecido. Nesse caso, é de fundamental importância realizar a predição do comportamento real da mistura, uma vez que nem sempre é possível obter todos os dados experimentais do sistema em estudo na temperatura, pressão e composição aplicados. Então, é realizado o ajuste dos modelos termodinâmicos aos dados experimentais avaliando qual deles melhor prediz ou correlaciona com precisão o equilíbrio de fases do sistema estudado. Isso possibilita a escolha adequada de solventes, de unidades operacionais, bem como permite traçar procedimentos de separação e estabelecer condições favoráveis tanto para operação quanto para a ampliação da unidade de projeto (OLIVEIRA et al., 2011).

Os modelos termodinâmicos acima mencionados são os principais que são aplicados para a descrição do ELL. Relacionam a energia livre de Gibbs em excesso com a posição da mistura,

possuindo parâmetros a serem ajustáveis aos dados experimentais para o cálculo do coeficiente de atividade. São aplicados a sistemas contendo compostos apolares, polares, com associação deles e não eletrolíticas. Todavia, apresentam certas limitações, como faixa estreita de temperatura e uso a baixas pressões (MADURO, 2009; OLIVEIRA et al., 2011; SANTOS, 2015).

Para o sistema contendo THF+ Rincoforol+ Água, é possível realizar uma predição do ELL utilizando o modelo UNIFAC, realizando simulações termodinâmicas para um processo em batelada para avaliar seu comportamento e estimar as condições experimentais a serem aplicadas. Em posse dos dados obtidos experimentalmente, é possível realizar o ajuste aos modelos NRTL e UNIQUAC.

#### 3.4.4.1 Modelo Non-Random Two-Liquid (NRTL)

O modelo termodinâmico NRTL, proposto por Renon e Prausnitz (1968), é comumente aplicado a sistemas ternários e multicomponentes, envolvendo ELL, equilíbrio líquido-vapor (ELV) e equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV) de misturas não eletrolíticas e com propriedades fortemente não ideais, contendo compostos polares ou apolares. Esse modelo permite obter parâmetros de interação binária entre componentes da mistura através da regressão de dados de equilíbrio experimentais. Logo, para o caso do ELL, possibilita o cálculo do coeficiente de atividade das fases líquidas envolvidas no sistema analisado (BASSO, 2013; SENA, 2014).

Nesse modelo, são ajustados três parâmetros de interação:  $\Delta g_{ij}$ ,  $\Delta g_{ji}$  e  $\alpha_{ij}$ , e pode ser descrito pelas Equações 17 a 21.

$$ln\gamma_{i} = \frac{\sum_{j} \tau_{ji} G_{ji} x_{j}}{\sum_{k} G_{ki} x_{k}} + \sum_{j} \frac{x_{j} G_{ij}}{\sum_{k} G_{kj} x_{k}} \left[ \tau_{ij} - \frac{\sum_{k} x_{k} \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_{k} G_{kj} x_{k}} \right]$$
(17)

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} = \frac{(a_{ij} - a_{jj})}{RT} \quad (\tau_{ij} \neq \tau_{ji}) \tag{18}$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (\alpha_{ij} \neq \alpha_{ji})$$
<sup>(19)</sup>

42

$$\tau_{ij} = \tau_{0ij} + \tau_{1ij}.T \tag{20}$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{0ij} + \alpha_{1ij}.T \tag{21}$$

O parâmetro  $\alpha_{ij}$  está associado à não aleatoriedade da mistura, cujo valor varia de 0,2 a 0,47, sendo nulo para misturas completamente aleatórias. Os parâmetros  $\Delta g_{ij} e \Delta g_{ji}$ , expressos em J.mol<sup>-1</sup>, estão relacionados à energia ocasionada pela diferença das interações entre os componentes puros *i* e *j*. Esses parâmetros podem ser representados pelos parâmetros de interação binária  $a_{ij} e a_{ji}$ , também expressos na mesma unidade (HENLEY; SEADER, 1968; LOPES, 2012).

Os parâmetros de interação binária obtidos pelas Equações 18 e 19 representam o efeito da temperatura sobre as propriedades do sistema. A partir do cálculo desses parâmetros é possível obter o coeficiente de atividade do componente *i* ( $\gamma_i$ ), integrante de uma mistura multicomponente, sendo  $x_i$  a fração molar desse componente. O modelo NRTL é capaz de representar satisfatoriamente misturas fortemente não ideais e sistemas parcialmente imiscíveis, aplicando a regressão de dados experimentais para uma grande variedade de sistemas binários quando os parâmetros de interação são conhecidos (PRAUSNITZ, LICHTENTHALER, AZEVEDO, 1999; BASSO, 2013; ALBUQUERQUE, 2019).

# 3.4.4.2 Modelo Universal Quasi-Chemical (UNIQUAC)

O modelo UNIQUAC foi desenvolvido por Abrams e Prausnitz (1975) e pode ser usado para representar sistemas binários e multicomponentes, envolvendo ELV, ELL e ELLV (PRAUSNITZ & ANDERSON, 1978). Além disso, pode ser aplicado para misturas líquidas não-eletrolíticas, com parcial miscibilidade, contendo compostos polares e não polares, bem como em sistemas não ideais que apresentam parâmetros de interação dependentes da temperatura (SENA, 2014; SILVA, 2016).

A Equação 22 que representa esse modelo é baseada na energia livre de Gibbs em excesso  $(g^E)$ , considerando tanto a parte combinatória (diferença no tamanho e forma das moléculas) quanto a parte residual (energia de interação entre as moléculas). É necessário obter dados de componentes puros para determinação dos parâmetros de área superficial  $(q_i)$  e volume  $(r_i)$ , obtidos a partir de informações da estrutura molecular, por meio do método de contribuição de

grupos. Além disso, existem dois parâmetros de interação binária ajustáveis,  $\tau_{ij} \in \tau_{ji}$ , que são dependentes da temperatura. Esse modelo considera que uma molécula é composta por vários grupos funcionais, de modo que tanto o volume quanto a área superficial de um determinado grupo são iguais, aproximadamente, em todas as moléculas (BASSO, 2013; SMITH, VAN NESS, ABBOTT, 2013).

$$\frac{g^{E}}{RT} = \left(\frac{g^{E}}{RT}\right)_{Combinatorial} + \left(\frac{g^{E}}{RT}\right)_{Residual}$$
(22)

O termo combinatorial é calculado a partir de dados dos componentes puros e o termo residual é obtido a partir dos parâmetros binários para pares específicos de moléculas. Para um sistema binário, esses termos são descritos pelas Equações 23 e 24 (PRAUSNITZ & ANDERSON, 1978; SMITH, VAN NESS, ABBOTT, 2013; SENA, 2014):

$$\left(\frac{g^{E}}{RT}\right)_{Combinatorial} = x_{1}ln\frac{\Phi_{1}}{x_{1}} + x_{2}ln\frac{\Phi_{2}}{x_{1}} + \left(\frac{z}{2}\right)\left(q_{1}x_{1}ln\frac{\theta_{1}}{\Phi_{1}} + q_{2}x_{2}ln\frac{\theta_{2}}{\Phi_{2}}\right)$$
(23)

$$\left(\frac{g^{E}}{RT}\right)_{Residual} = -q_{1}'x_{1}\ln(\theta_{1}' + \theta_{2}'\tau_{21}) - q_{2}'x_{2}\ln(\theta_{2}' + \theta_{1}'\tau_{12})$$
(24)

Em que z é o número de coordenação (z = 10);  $\theta_i$ ,  $\theta'_i$  são as frações de área;  $\Phi_i$  é a fração segmentada;  $\tau_{21}$ ,  $\tau_{12}$  são os parâmetros ajustáveis. Esses podem ser calculados através das Equações 25 a 32.

$$\Phi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \tag{25}$$

$$\Phi_2 = \frac{x_2 r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \tag{26}$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \tag{27}$$

$$\theta_2 = \frac{x_2 q_2}{x_1 q_1 + x_2 q_2} \tag{28}$$

$$\theta_1' = \frac{x_1 q_1'}{x_1 q_1' + x_2 q_2'} \tag{29}$$

$$\theta_2' = \frac{x_2 q_2'}{x_1 q_1' + x_2 q_2'} \tag{30}$$

$$\tau_{12} = exp\left(-\frac{\Delta u_{12}}{RT}\right) \equiv exp\left(-\frac{a_{12}}{T}\right)$$
(31)

$$\tau_{21} = exp\left(-\frac{\Delta u_{21}}{RT}\right) \equiv exp\left(-\frac{a_{21}}{T}\right)$$
(32)

Os termos  $\Delta u_{12} \in \Delta u_{21}$  as energias características de interação, e os parâmetros  $r_i$ ,  $q_i \in q'_i$  correspondem às constantes da estrutura molecular para o componente puro, que dependem do tamanho e da área superficial externa, sendo  $r_i$  o volume da molécula,  $q_i$  a constante referente à área superficial da molécula e  $q'_i$  é a área superficial para as moléculas da água e de álcoois. Com exceção da água e álcoois de cadeia curta, podemos considerar  $q_i = q'_i$ , de acordo com o modelo original (PRAUSNITZ & ANDERSON, 1975; SENA, 2014).

Os coeficientes de atividade do modelo UNIQUAC, para uma mistura binária, podem ser calculados conforme as Equações 33 e 34.

$$ln\gamma_{1} = ln\frac{\Phi_{1}}{x_{1}} + \frac{z}{2}q_{1}ln\frac{\theta_{1}}{\Phi_{1}} + \Phi_{2}\left(l_{1} - \frac{r_{1}}{r_{2}}l_{2}\right) - q_{1}'ln(\theta_{1}' + \theta_{2}'\tau_{21}) + \theta_{2}'q_{1}'\left(\frac{\tau_{21}}{\theta_{1}' + \theta_{2}'\tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_{2}' + \theta_{1}'\tau_{12}}\right)$$
(33)

$$ln\gamma_{2} = ln\frac{\Phi_{2}}{x_{2}} + \frac{z}{2}q_{2}ln\frac{\theta_{2}}{\Phi_{2}} + \Phi_{1}\left(l_{2} - \frac{r_{2}}{r_{1}}l_{1}\right) - q_{2}'ln(\theta_{2}' + \theta_{1}'\tau_{12}) + \theta_{1}'q_{2}'\left(\frac{\tau_{12}}{\theta_{2}' + \theta_{1}'\tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_{1}' + \theta_{2}'\tau_{21}}\right)$$
(34)

Em que:

$$l_1 = \frac{z}{2}(r_1 - q_1) - (r_1 - 1)$$
(35)

$$l_2 = \frac{z}{2}(r_2 - q_2) - (r_2 - 1)$$
(36)

# 3.4.4.3 Uniquac Functional-goup Activity Coefficients (UNIFAC)

O método UNIFAC é um método de contribuição de grupos, proposto por Fredenslund, Jones e Prausnitz em 1975, objetivando estimar com maior precisão diversos sistemas de equilíbrio termodinâmico (ELL, ELV e ELLV), assim como a ocorrência de azeotropia. Esse método abrange o conceito de que as soluções são compostas por grupos funcionais, e o cálculo dos coeficientes de atividade da fase líquida não eletrolítica envolve parâmetros ajustáveis para cada par de grupos funcionais, semelhante ao modelo UNIQUAC. O modelo termodinâmico UNIFAC se diferencia do UNIQUAC pela independência dos seus parâmetros com a temperatura, e sua limitação está na faixa de temperatura e pressão em que as previsões podem ser feitas, apenas entre 275 a 425 K e a baixas pressões. (HENLEY & SEADER, 1981; SANTOS, 2015).

O cálculo do coeficiente de atividade para um determinado componente *i* numa mistura considera o termo combinatório e o termo residual, conforme a Equação 22 (SMITH, VAN NESS, ABBOTT, 2013; ALBUQUERQUE, 2019).

$$ln\gamma_i = ln\gamma_i^{comb} + ln\gamma_i^{res}$$
(37)

O termo combinatório é determinado através da Equação 38.

$$ln\gamma_i^{comb} = ln\left(\frac{\Phi_i}{\chi_i}\right) + 1 - \left(\frac{\Phi_i}{\chi_i}\right) - \left(\frac{z}{2}\right) \left[ln\left(\frac{\Phi_i}{\theta_i}\right) + 1 - \left(\frac{\Phi_i}{\theta_i}\right)\right]$$
(38)

Onde z corresponde ao número de coordenação, equivalente a 10,  $\theta_i$  é a fração da área superficial e  $\Phi_i$  a fração do volume molecular, calculados a partir das Equações 39 e 40.

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \tag{39}$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \tag{40}$$

46

Os parâmetros  $r_i$  e  $q_i$  são obtidos pelas Equações 41 e 42.

$$r_i = \sum_{k}^{NG} v_{ki} R_k \tag{41}$$

$$q_i = \sum_k^{NG} v_{ki} Q_k \tag{42}$$

Os parâmetros  $R_k$  e  $Q_k$  são o volume e a área dos grupos funcionais, respectivamente, dados por Hansen et al. (1991) para o ELV ou por Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981) para ELL. Já os termos  $v_{ki}$  e *NG* correspondem, respectivamente, ao número de subgrupos do tipo *k* na molécula *i* constituinte de uma certa mistura.

A parte residual do cálculo do coeficiente de atividade é dado a partir do conceito de solução de grupos (Equação 43).

$$ln\gamma_i^{res} = \sum_k^{NG} v_{ki} [ln\Gamma_k - ln\Gamma_k^i]$$
(43)

Sendo  $\Gamma_k$  e  $\Gamma_k^i$  os coeficientes de atividade de determinado grupo na composição de uma mistura e em uma mistura de grupos correspondente ao componente puro *i*, respectivamente, dado por:

$$ln\Gamma_{k} = Q_{k} \left[ 1 - ln \sum_{m}^{NG} \theta_{m} \tau_{mk} - \sum_{m}^{NG} \left( \theta_{m} \tau_{mk} / \sum_{n}^{NG} \theta_{n} \tau_{mn} \right) \right]$$
(44)

Os termos  $N_c$  e NG são, respectivamente, o número de componentes e o número de grupos presentes na mistura; e  $\tau_{mn}$  é o parâmetro da energia de interação entre os grupos m e n, obtido por:

$$ln\Gamma_{k} = Q_{k} \left[ 1 - ln \sum_{m}^{NG} \theta_{m} \tau_{mk} - \sum_{m}^{NG} \left( \theta_{m} \tau_{mk} / \sum_{n}^{NG} \theta_{n} \tau_{mn} \right) \right]$$
(44)

$$\tau_{mn} = e^{-b_{mn}/T} \tag{45}$$

47

Sendo  $b_{mn}$  o parâmetro de interação entre os grupos m e n na temperatura T. As frações de molares ( $X_k$ ) e de área ( $\theta_k$ ) o grupo k são dadas por:

$$\theta_k = \left( X_k \frac{z}{2} Q_k \right) / \left( \sum_m^{NG} X_m \frac{z}{2} Q_m \right)$$
(46)

$$X_{k} = \left(\sum_{j}^{N_{c}} v_{kj} x_{j}\right) / \left(\sum_{j}^{N_{c}} \sum_{m}^{N_{G}} v_{mj} x_{j}\right)$$
(47)

# 3.5 Modelagem Termodinâmica e Estimativa dos parâmetros

O comportamento do equilíbrio líquido-líquido podem ser representados por modelos termodinâmicos que visam determinar o coeficiente de atividade, considerando a não idealidade da mistura, sendo dependente das estruturas e/ou das interações entre os componentes envolvidos na mistura. As equações que representam determinado modelo contêm parâmetros que se ajustam aos dados experimentais; contudo, o modelo será o que melhor representar o sistema estudado (MADURO, 2009).

Os modelos termodinâmicos escolhidos para representar a não idealidade do sistema analisado foi o NRTL e o UNIQUAC. Como os dados de equilíbrio de fases do sistema THF+ Rincoforol+ Água não existem na literatura, usou-se o modelo UNIFAC para realizar predições do comportamento do sistema no Aspen Plus v8.8.

Os parâmetros de interação dos modelos NRTL e UNIQUAC foram estimados a partir de dados experimentais, utilizando o programa TML-LLE, implementado em linguagem Fortran (STRAGEVITCH; D'AVILA, 1997). O procedimento de estimativa é baseado no método Simplex e consiste na minimização da função objetivo (Fs), representada pela Equação 48.

$$F_{S} = \sum_{i=1}^{N_{c,k}} \sum_{j=1}^{N_{t,k}} \sum_{k=1}^{N_{D}} \sum_{l=1}^{2} (w_{ijk}^{(l),exp} - w_{ijk}^{(l),cal})^{2}$$
(48)

Onde *w* corresponde à fração mássica;  $N_{c,k} \in N_{t,k}$  são o número de componentes e de *tie lines* para um determinado conjunto de dados (*k*), respectivamente;  $N_D$  é o número de conjunto de dados relacionados simultaneamente; os índices *i*, *j* e *k* representam os componentes, *tie lines* e conjunto de dados, respectivamente; enquanto o índice *l* denota as fases líquidas em equilíbrio.

O método Simplex é constituído por um algoritmo que parte de uma solução viável do sistema de equações que compõem as restrições do problema, sendo essa solução apresentada em um vértice do sistema de equações lineares do sistema em estudo. Partindo das condições iniciais fornecidas, o programa identifica novas soluções, admitindo critérios que permitem encontrar sempre novos e melhores vértices da envoltória do problema, além de fazer uso de outro critério que consegue determinar se o vértice obtido corresponde a um vértice ótimo (HACKBART, 2007).

A partir do ajuste dos parâmetros, as composições calculadas foram comparadas com as experimentais, para as duas fases líquidas, por meio do desvio médio quadrático (RMSD<sub>w</sub>), determinado em unidades de fração mássica (STRAGEVITCH; D'AVILA, 1997), conforme a Equação 49, sendo calculado para cada conjunto de dados fornecidos.

$$RMSD_{W} = 100 \sqrt{\frac{1}{2N_{t}N_{c}} \sum_{i=1}^{N_{n}-1} \sum_{j=1}^{N_{t}} \sum_{l=1}^{2} (w_{ij}^{(l),exp} - w_{ij}^{(l),cal})^{2}}$$
(49)

# 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão apresentados os principais materiais e as metodologias empregadas na síntese do feromônio rincoforol, na determinação das propriedades físico-químicas das fases obtidas no processo de purificação e o procedimento experimental desenvolvido para realização do estudo de ELL do sistema THF + Rincoforol + Água. As metodologias apresentadas foram estruturadas a partir de informações presentes na literatura, sendo necessário realizar algumas adaptações de acordo com a disponibilidade de materiais e reagentes. No entanto, verificou-se que o sistema contendo o rincoforol apresentaram certas peculiaridades, ocasionando algumas dificuldades experimentais que exigiram adaptações quanto à técnica analítica aplicada – estabelecendo assim, a para metodologia descrita. Vale ressaltar que outros procedimentos analíticos poderiam ser utilizados como comparativo à metodologia estabelecida, a fim de determinar os mais adequados para sistemas contendo compostos orgânicos sintetizados, como o feromônio em estudo.

#### 4.1 Materiais

Os reagentes utilizados neste trabalho foram aplicados como obtidos a partir de seus fornecedores, apresentando grau de pureza igual ou superior a 99,00 %, com exceção do THF e do ácido nonanóico, empregado como padrão interno (P.I.). Como as reações envolvidas na síntese do rincoforol são fortemente influenciadas pela presença de umidade, o solvente necessita sempre ser bidestilado antes de iniciar o processo para garantir a ausência desse parâmetro. Além disso, todos os materiais e utensílios a serem usados devem estar rigorosamente secos. A água utilizada passou pelo processo de destilação seguido de deionização. Na Tabela 1, estão apresentados os reagentes e solventes empregados, bem como sua origem e pureza.

Reagentes e Solventes	Origem	Pureza (%)
1-Bromo-2-metilpropano	Merk	≥99,00
Crotonaldeído	Merk	≥99,00

Tabela 1 - Descrição da origem e pureza dos reagentes e solventes utilizados.

Tetrahidrofurano	Merk	$\geq$ 99,00
Bicarbonato de sódio P.A.	Vetec	99,70 - 100,30
Cloreto de Sódio P.A.	Neon	99,00
Sulfato de Sódio P.A.	Vetec	-
Ácido Nonanóico	Sigma-Aldrich	96,00
Diclorometano P.A.	Neon	99,99
Acetato de Etila P. A.	Neon	99,99
Ácido Clorídrico	Dinâmica	36 - 38

Fonte: Autora, 2021.

# 4.2 Síntese e purificação do Rincoforol

A metodologia de síntese do rincoforol empregada pela empresa Interacta Química se baseia no método descrito por Navarro et al. (2002), o qual foi sendo aperfeiçoado, incluindo etapas de descontaminação ao final do processo. Com isso, foi estabelecido um procedimento padronizado de síntese que também é realizado no Laboratório de Pesquisa em Química de Recursos Naturais (LPqRN), localizado na Universidade Federal de Alagoas.

A primeira etapa da síntese do rincoforol consiste na formação do reagente de Grignard, conforme apresentado na Figura 10, em que 258,3 g (1,89 moles; 1,26 g/mL) de 1-bromo-2metilpropano são adicionadas, por gotejamento e sob rigorosa agitação, em uma solução composta por 40 g (1,65 moles) de magnésio metálico e um cristal de iodo, que atua como catalisador, estando todo o sistema diluído em THF seco (400 mL).





Fonte: Autora, 2021.

Ao fim dessa reação, são adicionados ao sistema 50 % do volume inicial de THF, com a finalidade de reduzir o impedimento estérico da molécula do composto de Grignard, preparando-o para a segunda reação.

A reação de Grignard acontece fazendo-se reagir o composto anteriormente formado com 125,8 g (1,79 moles) de crotonaldeído, originando um composto intermediário denominado de alcóxido, de acordo com o esquema reacional apresentado na Figura 11.







A terceira etapa da produção é caracterizada através da reação entre o alcóxido formado com solução de ácido clorídrico diluído (5% v/v; 1200 mL), obtendo como produto o feromônio rincoforol ((-)-(4S,2*E*)-6-metil-2-hepten-4-ol), como pode ser observado na Figura 12.



Fonte: Autora, 2021.

Ao final do processo são formadas duas fases: a fase orgânica (superior), composta por rincoforol e subprodutos orgânicos, e a fase aquosa (inferior), que concentra grande parte dos subprodutos reacionais.

Uma vez produzido, o feromônio deve ser purificado a fim de eliminar os contaminantes da fase orgânica, conforme o procedimento estabelecido pela Interacta Química, que compreende uma sequência de etapas de extração e lavagens, de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 13.

O processo de purificação do rincoforol se inicia com a separando das fases formadas. Posteriormente, efetuam-se extrações líquido-líquido com solvente acetato de etila, em um funil de separação, para capturar frações de rincoforol presentes na fase aquosa, unindo o conteúdo coletado com a fase orgânica inicialmente obtida. A partir de então, são efetuadas lavagens dessa fase utilizando diferentes quantidades de água destilada e de soluções, como foi detalhado no fluxograma. Em seguida, o produto é mantido em contato direto com, aproximadamente, 180 g do agente secante, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, por um 16 horas, realizando filtração a vácuo para separação das fases. O rincoforol obtido foi destilado a 40 °C em um rotaevaporador BUCH modelo RII, promovendo a remoção do acetato do produto.



Figura 13 - Etapas de purificação do Rincoforol.

Fonte: Autora, 2021.

Após a destilação, o rincoforol é submetido a um procedimento de formulação, seguido de armazenamento e conservação a baixas temperaturas, para então ser envazado e comercializado.

# 4.3 Determinação de propriedades físico-químicas

A fim de investigar a natureza físico-química das fases obtidas em cada etapa do processo de purificação do rincoforol, alguns parâmetros foram determinados, como pH, temperatura, densidade e condutividade. Esse estudo foi realizado no LPqRN, utilizando o pHmetro e o densímetro portátil do Laboratório de Sistemas de Separação e Otimização de Processos (LASSOP), e o condutivímetro do Laboratório de Processos (LAPRO).

Para esse estudo, foi proposta uma metodologia de extração e purificação do rincoforol, como está descrita no fluxograma na Figura 14.



Figura 14 - Fluxograma da metodologia proposta para a purificação do rincoforol.

Fonte: Autora, 2021.

#### 4.3.1 Análise de pH e temperatura

A análise de pH e temperatura foi realizada simultaneamente, empregando o pHmetro TECNAL modelo R-TEC-7-MP, composto por um eletrodo combinado de Ag<sup>0</sup>/AgCl com corpo de vidro para meios porosos e um termocompensador em aço inox. Efetuou-se a calibração do equipamento utilizando soluções padrão em pH 4 e pH 7. A amostra foi homogeneizada e colocada em um béquer de 50 mL para aferição dos parâmetros, imergindo o

eletrodo de pH e o sensor de temperatura no volume amostral. O término da medição acontece até se obter a permanência constante dos valores indicados.

# 4.3.2 Análise de densidade

Para a análise de densidade das fases do processo, empregou-se um densímetro portátil Kyoto Eletrônica (KEM) modelo DA-130N. Antes de realizar a coleta das amostras, a mangueira capilar de sucção das frações foi devidamente higienizada com água destilada para retirar vestígios de amostras anteriores e eliminar bolhas de ar. A cada medição foi executado o procedimento anterior, acompanhado de uma prévia ambientação da mangueira com a própria amostra, descartando esta fração em um recipiente a parte para retornar ao processo. Succionando a amostra de modo a preencher todo o volume da mangueira, a leitura foi confirmada no equipamento e valor da densidade apareceu no seu painel digital.

# 4.3.3 Análise de condutividade

A análise de condutividade foi realizada utilizando o condutivímetro de bancada TECNOPON modelo MCA-150. Foi feita a devida calibração do equipamento antes da análise, e esta foi feita mantendo o eletrodo de platina junto e o sensor de temperatura em contato com a amostra até o valor da condutividade permanecer constante ficar estável.

#### 4.4 Análise das amostras aquosas obtidas no processo de purificação

A fim de avaliar a eficiência do processo de purificação do rincoforol, foram coletadas as amostras geradas em cada etapa para investigar se após o procedimento proposto poderia haver perdas do produto.

Como a análise precisaria ser realizada por Cromatografia Gasosa (GC), foram realizadas extrações com acetato de etila ( $C_4H_8O_2$ ), a fim de capturar a fase orgânica de cada amostra, efetuando-se um número suficiente de extrações, como está descrito na Tabela 2.

Ftanag	Amostros	Extrações com
Ltapas	Amosuas	Acetato de etila
1	Extração da fase orgânica com acetato de etila	3 x 10 mL
2	1ª Lavagem com água destilada	2 x 10 mL
3	1 <sup>ª</sup> Lavagem com solução de NaHCO <sub>3</sub>	3 x 10 mL
	2ª Lavagem com solução de NaHCO <sub>3</sub>	3 x 10 mL
4	1ª Lavagem com água destilada	1 x 10 mL
4	2ª Lavagem com água destilada	1 x 10 mL
5	1ª Lavagem com solução de NaCl	1 x 10 mL
	2ª Lavagem com solução de NaCl	1 x 10 mL

Tabela 2 - Procedimento de extração com acetato de etila.

Fonte: Autora, 2021.

As extrações foram efetuadas em um funil de separação de 500 mL, homogeneizando o conteúdo e aliviando a pressão por meio da abertura da válvula do funil. Cada sistema foi mantido em repouso por 30 minutos para garantir a separação efetiva entre as fases, coletando a fase orgânica em frascos devidamente identificados para ser analisada por GC, posteriormente.

O equipamento utilizado para análise foi o cromatógrafo gasoso SHIMADZU<sup>®</sup> modelo GC-2010, ultraequipado com uma coluna capilar NST-05 (30m x 0,25mmd.i. x 0,25 $\mu$ m de espessura do filme da fase estacionária composta por 5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano) e acoplado a um detector por ionização em chama (FID). As amostras foram injetadas no modo *Split* em um volume de 1  $\mu$ L e efluídas sob um fluxo de 1,0 mL/min de gás nitrogênio (N<sub>2</sub>). Foi estabelecido um método específico para completa identificação do THF e do Rincoforol, mantendo a temperatura inicial em 30 °C por 5 min, sendo posteriormente elevada em uma rampa de 15 °C/min até atingir 280 °C, concluindo a corrida em, aproximadamente 24 minutos. As informações completas das condições aplicadas encontram-se na Tabela 3.

Parâmetros	Condições
Coluna	
Tipo	NST-05
Comprimento	30 m
Diâmetro Interno	0,25 mm
Espessura do filme	0,25 μm
Gás de arraste	$N_2$
Fluxo total	10 mL
Taxa de fluxo do gás de arraste	1,0 mL /min
Temperatura de inicial	30 °C
Tempo de espera inicial	5 min
Rampa de aquecimento	15 °C/min até 280 °C
Tempo total da corrida	24 min
Injetor	
Temperatura de injeção	250 °C
Pressão	39,9 KPa
Modo de injeção	Split
Razão de Split	-1
Volume de injeção	1 μL
Pré-lavagem	10 vezes com Hexano (diluente)
Pós-lavagem	10 vezes com Hexano (diluente)
Detector	
Tipo	FID
Temperatura	300 °C
Fluxo de Ar Sintético	400 mL/min
Fluxo de H <sub>2</sub>	40 mL /min
Fluxo de gás Make up	30 mL /min

Tabela 3 - Condições aplicadas à análise de cromatografia gasosa.

Fonte: Autora, 2021.

As amostras foram preparadas aferindo, aproximadamente, 0,003 g da amostra em um balão de 1,0 mL, adicionando em seguida 60,0 µL de solução de ácido nonanóico, empregado como

padrão interno (P.I.), cuja estrutura química está apresentada na Figura 15. Em seguida, o volume do balão foi completado com Diclorometano (DCM). O uso do padrão interno foi necessário para realizar a quantificação dos compostos de interesse pelo método de semiquantificação, qual será detalhado mais à frente.

Figura 15 - Estrutura molecular do ácido nonanóico (padrão interno).



Fonte: Autora, 2021.

Para realizar a injeção, foi utilizada uma microseringa Hamilton de 10  $\mu$ L com agulha removível. Antes da injeção, a agulha foi limpa dez vezes com hexano e depois ambientou-se a seringa três vezes com a amostra, coletando apenas 1  $\mu$ L sem a presença de bolhas. O controle da análise e do processamento dos dados foi realizado por meio do *software* específico do equipamento, o GCSolution, por meio do qual foi possível visualizar e tratar os cromatogramas.

# 4.5 Estudo de Equilíbrio Líquido-Líquido

#### 4.5.1 Determinação das linhas de amarração (tie lines)

Em estudo termodinâmico de equilíbrio líquido-líquido, a determinação das linhas de amarração é uma das principais etapas, visto que seus dados serão utilizados na predição dos coeficientes de atividade para o sistema avaliado.

Foi utilizado o *software* Aspen Plus v8.8 para predizer o comportamento do sistema ternário THF+ Rincoforol+ Água, empregando o modelo termodinâmico UNIFAC, visto que este modelo não necessita da inserção dos dados experimentais. Para isso, foi montado um sistema semelhante à célula de equilíbrio, constituído por um decantador simples que possui uma única corrente de alimentação (corrente 1), composta pelos três componentes, e duas correntes de saída: a corrente 2, correspondendo à fase orgânica, e a corrente 3, à fase aquosa, conforme mostrado na Figura 15.



Figura 16 - Esquema de simulação no Aspen Plus para o ELL.

Fonte: Autora, 2021.

Foram realizadas simulações de modo a avaliar a influência da temperatura no sistema, trabalhando a 20 e a 30 °C, mantendo a pressão de 1 atm no decantador e em todas as correntes. Além disso, foram avaliadas diversas condições de alimentação, de modo a obter volumes próximos para ambas as fases. A partir das simulações realizadas, essa condição foi alcançada aplicando-se na corrente de entrada as vazões molares (kmol/h) especificadas na Tabela 4.

Vazões molares (kmol/h)								
Componentes	Tie line 1	Tie line 2	Tie line 3	Tie line 4	Tie line 5			
Rincoforol	0,07	0,06	0,05	0,05	0,03			
THF	0,02	0,05	0,09	0,14	0,17			
Água	0,91	0,89	0,86	0,81	0,80			

Tabela 4 - Vazões molares dos componentes do sistema para as simulações a 20 e 30 °C.

Fonte: Autora, 2021.

Cada conjunto de dados corresponde ao ponto de mistura das *tie lines* a serem determinadas experimentalmente. Então, a partir das frações molares, foram calculadas as frações mássicas a

partir da Equação 50. Multiplicando os resultados obtidos pela massa total, 8 gramas, determinou-se a massa a ser aferida de cada componentes na célula de equilíbrio.

$$w_A = \frac{x_A \cdot M_A}{x_A \cdot M_A + x_B \cdot M_B + x_C \cdot M_C}$$
(50)

Em que  $x_A$ ,  $x_B$ ,  $x_C$ ,  $M_A$ ,  $M_B$  e  $M_C$  são as frações molares e a massa molecular dos componentes A, B e C, respectivamente.

No entanto, para verificar o comportamento do sistema nas temperaturas avaliadas a partir das simulações, foram obtidas as frações mássicas dos componentes nas correntes 2 (fase orgânica) e 3 (fase aquosa) e, então, construídos diagramas ternários utilizando-se o *software* Origin 8.0.

Os experimentos de equilíbrio líquido-líquido (ELL) foram realizados preparando misturas ternárias a partir das composições previamente estabelecidas, pesando os três componentes diretamente na célula de equilíbrio para evitar perdas. Após a pesagem, a barra magnética foi colocada dentro do reator, fechando-o com septo de borracha. Esse experimento foi realizado em triplicata a fim de garantir a confiabilidade dos dados, como pode ser constatado na Figura 16. Após selados, os reatores foram conectados uns aos outros e ao banho termostático utilizando mangueira plásticas. Assim que o banho atingiu a temperatura desejada, a agitação dos sistemas foi iniciada de modo a garantir a homogeneização e não formação de vórtex, mantendo os componentes em contato por 30 minutos e em repouso por 2 horas para completa separação das fases. Essa mesma condição foi aplicada por Senol et al. (1995) a um sistema semelhante ao estudado, envolvendo  $H_2O$ + THF+ 1-octanol.

Após a realização dos testes de ELL, foram coletadas alíquotas das fases formadas, utilizando seringas de vidro de 5 mL acompanhada de agulha metálica de 30 cm de comprimento. Como a célula de equilíbrio não dispunha de saídas laterais, as coletas de ambas as fases foram executadas de forma minuciosa, posicionando a agulha em uma região distante da interface entre as fases e centralizada, para que a amostra não sofresse nenhuma alteração devido às possíveis interferências das paredes. As alíquotas coletadas foram armazenadas em

tubos de ensaio com tampas rosqueáveis, previamente identificados e selados com Parafilm ®, sendo conservadas em geladeira até serem analisadas.



Figura 17 - Estudo de equilíbrio líquido-líquido para o sistema ternário THF+ Rincoforol+ H2O.

Fonte: Autora, 2021.

# 4.5.2 Análise das amostras orgânicas e aquosas

Ambos os tipos de amostras foram analisadas por meio de cromatografia gasosa, no Laboratório de Pesquisa em Recursos Naturais (LPqRN), da Universidade Federal de Alagoas. O cromatógrafo utilizado está descrito na seção 4.4 deste trabalho.

A quantificação do THF e do rincoforol foi realizada por meio da padronização interna, na qual se adiciona à amostra uma quantidade de concentração conhecida de um padrão interno (P.I.), composto que apresente tempo de retenção diferente dos componentes a serem identificados (COLLINS; BRAGA; BONATO 1997). Para o sistema em estudo, empregou-se o ácido nonanóico.

O procedimento de preparo da amostra orgânica consistiu em aferir, aproximadamente, 0,003g da amostra em um balão de 1 mL, acrescentando 60 µL de solução do P.I., completando o volume do balão com diclorometano (DCM). O mesmo procedimento foi realizado para a amostra aquosa, porém, ao ser preparada, foi agitada vigorosamente utilizando um agitador vórtex Mini Flexvortex. Como a água não se solubiliza no diclorometano, não há risco de frações de água serem injetadas no GC. A agitação promove a transferência de massa dos

componentes orgânicos presentes na fase aquosa para a fase orgânica, permitindo a identificação do THF e do rincoforol.

A partir dos cromatogramas gerados das análises de GC-FID foram identificadas as áreas de cada componente. Para determinar a concentração, foi empregado o método de semiquantificação, baseado no uso de um padrão interno. Primeiramente, foi calculado o valor do fator resposta (FR) para o THF e o rincoforol, de acordo com a Equação 51. Para isso, foi preparada uma solução em um balão de 1 mL contendo THF, rincoforol e o padrão interno com todos na mesma concentração. A diluição foi feita utilizando o solvente DCM, injetando cinco vezes essa solução no equipamento.

$$FR = \frac{C_i}{A_i} \tag{51}$$

Onde,  $C_i$  é a concentração do analito na solução preparada e  $A_i$  é a área do analito.

Após o cálculo do FR, os compostos foram semiquantificados através da Equação 52, em que  $C_{comp.}$  e  $A_{comp.}$  são a concentração e a área do composto a ser determinado, respectivamente; e  $C_{P.I.}$  e  $A_{P.I}$  correspondem à concentração e à área do padrão interno, respectivamente (SCHENA, 2019).

$$C_{comp.} = \frac{A_{comp.}}{A_{P.I.}} \times FR \times C_{P.I.}$$
<sup>(52)</sup>

Posteriormente, as frações mássicas experimentais obtidas para o THF e para o rincoforol foram calculadas por meio de balanço de massa, enquanto a fração mássica da água foi determinada por diferença, uma vez que a soma das frações é igual a um.

Em posse desses dados, foi realizada uma regressão para calcular os parâmetros de interação binária entre os componentes para os modelos NRTL e UNIQUAC, utilizando-se o programa TML-LLE. Para isso, foi empregada a função objetivo apresentada pela Equação 48, baseada

na minimização da diferença entre os valores calculados e os experimentais, para conjunto de dados fornecidos.

# **5. RESULTADOS**

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados da síntese do rincoforol, da determinação das propriedades físico-químicas das fases obtidas no processo de purificação do feromônio, da análise cromatográfica dessas fases e do estudo de ELL realizado para o sistema THF+ Rincoforol+ Água, cujo comportamento foi analisado através de diagramas ternários obtidos a 20 e 30 °C, mantidos a pressão atmosférica. Além disso, os dados experimentais de ELL foram correlacionados com os modelos termodinâmicos NRTL e UNIQUAC.

# 5.1 Síntese do Rincoforol

A montagem do sistema de síntese do rincoforol é realizada conforme mostrado na Figura 17. Geralmente a síntese é realizada em triplicata, constituindo um processo produtivo padrão. Em cada sistema, o balão reacional de fundo redondo é conectado ao funil de adição e ao condensador, lacrando suas extremidades com septos de borracha, de modo a manter todo o sistema hermeticamente fechado para impedir a entrada de ar, pois o rendimento da reação de Grignard é favorecido na ausência de umidade. A execução das atividades dentro da capela é uma medida de segurança do processo, pois emprega-se reagentes voláteis e com alto grau de toxicidade.



Figura 18 - Síntese do rincoforol realizada em triplicata.

Fonte: Autora, 2021.

O THF é um dos solventes mais empregados nesse tipo de reação, de modo que seja anteriormente seco para remoção de umidade (GARST; SORIAGA, 2004; RIVA et al., 2010). A secagem é realizada mantendo o solvente em contato com benzofenona e sódio metálico, que agem juntos como indicador de ausência de umidade. À medida que a solução é aquecida ocorre a secagem do solvente, mas a confirmação da eliminação de água é dada pela mudança de coloração do indicador, passando de alaranjado para azul escuro. Esse fenômeno é decorrente da reação de oxirredução, na qual o sódio metálico se oxida e a benzofenona se reduz na ausência de umidade, conforme a Figura 19. Para reduzir ainda mais a influência desse parâmetro, é imprescindível que a reação ocorra em atmosfera inerte, por isso introduz-se nitrogênio gasoso por meio de balões de borracha acopladas a agulhas plásticas, notório na Figura 18. Além disso, os demais utensílios utilizados são secos em estufas e/ou conservados em dessecador.

Figura 19 - Reação de benzofenona com sódio na ausência de umidade.



Fonte: Autora, 2021.

Nas duas primeiras etapas de produção, os reagentes foram adicionados lentamente para impedir um superaquecimento, mantendo intensa a agitação magnética para garantir a homogeneidade do sistema.

A primeira etapa ocorreu a temperatura ambiente, como pode ser observado na Figura 20a. À medida que o brometo é adicionado, a temperatura aumenta, fornecendo energia suficiente para a ocorrência da formação do composto de Grignard. Como é preciso manter esse parâmetro sob controle, o sistema foi submetido a resfriamento com cubos de gelo, sendo reforçado sempre que necessário até o final da adição. A redução da temperatura favoreceu a formação do composto de Grignard, bem como a reação deste com o aldeído, diminuindo a ocorrência de reações paralelas indesejáveis. O acréscimo de THF ao sistema também possibilita a reação de Grignard, visto que a molécula do solvente estabiliza o composto formado na primeira etapa por meio da redução do impedimento estérico, preparando-o para a seguinte. Nas Figuras 20a e 20b é possível observar o escurecimento na solução durante a adição do 1-bromo-2metilpropano. Além disso, à medida que o crotonaldeído é adicionado, a viscosidade da solução aumentou e sua coloração passou de cinza para alaranjado, como pode ser visto nas Figuras 20c e 20d. Devido a não homogeneidade térmica existente, a região central da mistura apresenta temperatura diferente das laterais, ocasionando o efeito caverna, com material solidificado nas extremidades e bastante viscoso no centro. Esse fenômeno é também uma consequência da agitação ineficiente, pois o vórtex formado centraliza reagentes e produtos na região do gotejamento, gerando várias zonas de estagnação e concentrações diferentes.



Figura 20 - Primeira e segunda etapa da produção do feromônio rincoforol.

Fonte: Autora, 2021.

Diferente das demais, a etapa de hidrólise não sofre interferência da umidade, uma vez que nesta ocorre a adição de HCl diluído ao sistema. Por se tratar de uma etapa ainda mais exotérmica, o sistema manteve-se resfriado antes de iniciar a adição do ácido. A velocidade de gotejamento e de rotação são superiores às das duas primeiras etapas, pois ocorrem mudanças significativas no estado físico da solução em decorrência da variação de viscosidade à medida que o ácido é adicionado, cuja variação é acompanhada de mudanças de coloração, de acordo

com a Figura 21. O gotejamento de ácido persiste até que todo material sólido seja oxidado e a separação de fases seja nítida, como mostrado na Figura 21f.



Figura 21 - Mudanças observadas na etapa de hidrólise.

Fonte: Autora, 2021.

Ao longo de todo o processo de produção ocorrem mudanças no aspecto físico de cada sistema reacional, as quais são dependentes da intensidade da agitação magnética, da velocidade de gotejamento dos reagentes, do controle efetivo da temperatura, da manutenção de nitrogênio no meio reacional, do sistema de condensação do solvente, entre outros fatores a serem investigados.

A fase orgânica formada contém, majoritariamente o rincoforol, e a fase aquosa, é composta por excesso do ácido adicionado e sais dissolvidos.

Para dar início à purificação, o conteúdo do balão é transferido para um funil de separação, mantendo o sistema em repouso a fim de garantir um maior tempo de equilíbrio e, consequentemente, a separação das fases. Em seguida, essas foram separadas, conservando a fase orgânica em um erlenmeyer para posterior purificação. O procedimento aplicado para descontaminação do produto seguiu a metodologia proposta na seção 4.3, empregando menores volumes de água e soluções.

No funil de separação, efetuou-se a extração da fase aquosa com acetato de etila. Por ser orgânico, o solvente consegue arrastar compostos orgânicos presentes no meio aquoso e o conteúdo extraído foi incorporado ao rincoforol obtido para ser purificado.

Inicialmente, lavou-se a fase orgânica duas vezes com 200 mL de água destilada a fim de remover boa parte dos íons. Em seguida, 200 mL da solução de NaHCO<sub>3</sub> 2,5 % são utilizados em duplicata para neutralizar os compostos ácidos recuperados do rincoforol. Realizou-se novamente outras duas lavagens com 200 mL água destilada para remover vestígios da solução alcalinizante e, por último, utilizou-se 200 mL solução saturada de NaCl para remoção de umidade do rincoforol. Durante as etapas de purificação, as frações orgânicas e aquosas passaram por análises de pH, temperatura, condutividade e densidade, conforme será descrito na seção 5.2. Após análises, as frações aquosas foram armazenadas para serem caracterizadas por GC-FID, como será apresentado na seção 5.3.

Após as lavagens, o produto foi seco, utilizando Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, em seguida foi filtrado, passando por destilação a vácuo para remoção do solvente e, por fim, formulação, estando pronto para envasamento e comercialização.

## 5.2 Determinação de propriedades físico-químicas

Foram realizadas análises de pH, temperatura, condutividade e densidade das fases orgânica e aquosa geradas nas etapas de purificação do rincoforol, buscando extrair informações sobre a eficiência do processo, a justificativa das soluções utilizadas e quais parâmetros podem afetar os equilíbrios envolvidos. Os resultados estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5 - Determinação do pH, temperatura, condutividade e densidade das fases orgânica e aquosa formadas durante o processo de purificação do rincoforol.

Etapa 1:	Separação das f	fases							
	Fase Orgânica						Fase .	Aquosa	
Danâmatraa	all	T (°C)	Condutividade	Densidade			T (°C)	Condutividade	Densidade
1 drametros	$\mathbf{p}\mathbf{H}$ $\mathbf{I}(\mathbf{C})$	I (°C)	( $\mu S/cm25^{\circ}C$ )	$(g/cm^3)$		рн	$\Gamma(\mathcal{C})$	(mS/cm25°C)	$(g/cm^3)$
Média	$0.08 \pm 0.10$	$28.80 \pm 0.42$	59 62 + 30 72	0,8833 ±		$0.16 \pm 0.01$	$28.65 \pm 0.07$	537 80 + 31 68	$1,1390 \pm$
Wiedła	0,00 ± 0,10	20,00 ± 0,42	<i>59</i> ,02 ± 50,72	0,0003		$0,10 \pm 0,01$	20,05 ± 0,07	<i>557,80</i> ± 51,08	0,0035
Etapa 2:	Extração de rincoforol presente na fase aquosa com acetato de				Etana 3.	1ª L avagem da f	asa argânica con	n águn destilada (2	00 mI )
	etila (50 mL)							n agua ucsinaua (2	00 mL)
	Fase OrgânicaFase Aquosa			Fase Or	gânica	Fase A	quosa		
	Parâmetros	Média	Parâmetro	Média		Parâmetros	Média	Parâmetro	Média
	pH	$0{,}06\pm0{,}07$	pH	$0,22\pm0,01$		pH	$1,\!14\pm0,\!03$	pH	$0,\!95\pm0,\!01$
	T (°C)	$29{,}40\pm0{,}85$	T (°C)	$28,\!65\pm0,\!49$		T (°C)	$29{,}50\pm0{,}71$	T (°C)	$28,\!95 \pm 1,\!63$
	Condutividade		Condutividade	$\begin{array}{c} 480,85 \pm \\ 22,27 \end{array} \qquad 1$		Condutividade	21,00 ± 5,63	Condutividade	106,18 ± 8,80
1	( $\mu S/cm25^{\circ}C$ )	28,60 ± 7,62	(mS/cm25°C)		1	( $\mu S/cm25^{\circ}C$ )		(mS/cm25°C)	
	Densidade	0,9030 ±	Densidade	1 1340 +		Densidade	$0,8829 \pm$	Densidade	$0,\!9869 \pm$
	$(g/cm^3)$	0,0020	$(g/cm^3)$	0,0026		$(g/cm^3)$	0,0018	$(g/cm^3)$	0,0146
	pH	$0,\!02\pm0,\!01$	pH	$0,20\pm0,01$		pH	$1,\!28\pm0,\!06$	pH	$1,\!87\pm0,\!06$
	T (°C)	$29,\!30\pm0,\!42$	T (°C)	$28,\!20\pm0,\!28$		T (°C)	$\textbf{28,20} \pm \textbf{0,71}$	T (°C)	$28{,}30\pm0{,}71$
2	Condutividade		Condutividade	420,25 $\pm$	2	Condutividade	0.01 + 0.00	Condutividade	5.24 + 0.00
2	( $\mu$ S/cm25°C )	30,64 ± 7,33	(mS/cm25°C)	10,54	2	( $\mu S/cm25^{\circ}C$ )	9,91 ± 0,09	(mS/cm25°C)	5,24 ± 0,09
	Densidade	$0{,}9108 \pm$	Densidade	$1,\!1293\pm$		Densidade	$0{,}8795 \pm$	Densidade	$0{,}9886 \pm$
	$(g/cm^3)$	0,0028	$(g/cm^3)$	0,0037		$(g/cm^3)$	0,0071	$(g/cm^3)$	0,0003

Etapa 4:	Lavagem da fase orgânica com solução de NaHCO <sub>3</sub> 2,5% (200 mL)				Etapa 5:	2ª Lavagem da f	ase orgânica con	n água destilada (2	00 mL)
	Fase Or	gânica	Fase A	quosa		Fase Or	gânica	Fase A	quosa
	Parâmetros	Média	Parâmetro	Média		Parâmetros	Média	Parâmetros	Média
	pH	$1{,}56\pm0{,}06$	pH	$8{,}20\pm0{,}34$		pH	$1,\!34\pm0,\!11$	pH	$2,\!36\pm0,\!01$
	T (°C)	$28{,}50\pm0{,}57$	T (°C)	$\textbf{28,60} \pm \textbf{0,99}$		T (°C)	$27{,}95 \pm 0{,}64$	T (°C)	$29,\!10\pm1,\!56$
1	Condutividade	4.60 + 1.27	Condutividade	$10,80 \pm 0,14$ 1	1	Condutividade	4 64 + 0.22	Condutividade	$2.40 \pm 0.11$
1	( $\mu S/cm25^{\circ}C$ )	$4,00 \pm 1,27$	(mS/cm25°C)		( $\mu S/cm25^{\circ}C$ )	4,04 ± 0,23	(mS/cm25°C)	$2,40 \pm 0,11$	
	Densidade	$0,\!8777 \pm$	Densidade	1,0030 $\pm$		Densidade	$0{,}8760 \pm$	Densidade	0,9897 $\pm$
	$(g/cm^3)$	0,0071	$(g/cm^3)$	0,0003		$(g/cm^3)$	0,0093	$(g/cm^3)$	0,0001
	pH	$1{,}24\pm0{,}12$	pН	$8,\!03\pm0,\!04$		pH	$1,\!37\pm0,\!32$	pН	$1,\!95\pm0,\!15$
	T (°C)	$29,75\pm0,\!49$	T (°C)	$29{,}70\pm0{,}99$		T (°C)	$\textbf{28,}40 \pm \textbf{0,}42$	T (°C)	$29,\!95\pm0,\!78$
2	Condutividade	255 + 261	Condutividade	11.45 + 0.06	2	Condutividade	$2.04 \pm 0.20$	Condutividade	4 12 + 1 00
2	( $\mu S/cm25^{\circ}C$ )	$5,55 \pm 5,01$	(mS/cm25°C)	$11,43 \pm 0,00$	2	( $\mu S/cm25^{\circ}C$ )	$2,94 \pm 0,30$	(mS/cm25°C)	$4,12 \pm 1,00$
	Densidade	$0,\!8809 \pm$	Densidade	1,0047 $\pm$		Densidade	$0{,}8770 \pm$	Densidade	0,9901 $\pm$
	$(g/cm^3)$	0,0037	$(g/cm^3)$	0,0008		$(g/cm^3)$	0,0073	$(g/cm^3)$	0,0003
Etapa 6:	Lavagem da fase orgânica com solução saturada de NaCl (200 mL)								

		1		
	quosa	Fase A	gânica	Fase Or
Par	Média	Parâmetro	Média	Parâmetros
	$1{,}51\pm0{,}63$	pH	$0,\!49\pm0,\!67$	pН
1	$28,\!85 \pm 1,\!34$	T (°C)	$28{,}10\pm0{,}28$	T (°C)
Cond	1900,00 $\pm$	Condutividade	1 40 + 0 22	Condutividade
(μS/c	295,57	(mS/cm25°C)	$1,40 \pm 0,52$	( $\mu S/cm25^{\circ}C$ )

Fase Or	gânica	Fase Aquosa			
Parâmetros	Média	Parâmetros	Média		
pН	$0,\!31 \pm 0,\!42$	pН	$1,\!89\pm0,\!71$		
T (°C)	$27{,}65\pm0{,}35$	T (°C)	$28,\!75\pm1,\!34$		
Condutividade	1 12 + 0.04	Condutividade	$2290{,}00\pm$		
( $\mu$ S/cm25°C )	$1,13 \pm 0,04$	(mS/cm25°C)	496,39		

Densidade	0.87 + 0.01	Densidade	$1,1436 \pm$	Densidade	0,8842 $\pm$	Densidade	$1,\!1540 \pm$
$(g/cm^3)$	0,87 ± 0,01	$(g/cm^3)$	0,0078	$(g/cm^3)$	0,0044	$(g/cm^3)$	0,0081

Fonte: Autora, 2021.

Inicialmente, todos os equipamentos utilizados nas medições foram calibrados a fim de garantir confiabilidade dos resultados.

A primeira etapa consistiu na separação das fases formadas ao final da síntese. De acordo com as análises, verifica-se que a acidez é predominante em ambas as fases, resultado da reação que antecede esta etapa, a hidrólise, na qual há o consumo de ácido clorídrico (5%) para transformação do aldeído intermediário em álcool secundário. Uma vez que a hidrólise corresponde a uma reação exotérmica, a temperatura do sistema sofre um aumento considerável, mas em seguida decai devido o resfriamento do sistema, permanecendo entre 28 e 29 °C. Esse perfil de temperatura é observado durante todo o processo. As densidades obtidas foram coerentes, sendo a da fase orgânica inferior à da fase aquosa, refletindo no seu posicionamento no equilíbrio líquido-líquido. A densidade da fase aquosa foi superior à densidade da água pura, visto que possui muitos compostos solubilizados, como produtos e subprodutos reacionais. Esse resultado pode estar associado à elevada condutividade que a fase apresenta, 537,80 mS/cm, indicando a concentração de boa parte de íons e componentes oriundos do sistema.

A segunda etapa consiste na extração de frações orgânicas solubilizadas na fase aquosa, empregando o solvente acetato de etila. Essa etapa é importante para o rendimento da produção, pois permite recuperar o rincoforol e incorporá-lo à fase orgânica para ser purificado. A extração foi realizada em duplicata e os resultados obtidos em cada uma foram semelhantes para as duas fases. De uma extração para a outra, o pH, a temperatura e a densidade da fase orgânica apresentaram valores próximos, observando um leve aumento na condutividade, passando de 28,60 para 30,64 µS/cm. Esse fenômeno pode estar relacionado à Lei de diluição de Ostwald, a qual afirma que, em equilíbrios iônicos, ao reduzir a concentração de eletrólitos em uma solução, esta apresenta um aumento no grau de ionização ou dissociação, o que é confirmado a partir do resultado obtido. Além disso, os íons inorgânicos presentes na fase orgânica possuem maior solubilidade em água, migrando para outra fase. Quanto à fase aquosa, valores de pH, temperatura e densidade apresentaram pouca variação, enquanto o da condutividade reduziu, passando de 480,85 para 420,25 mS/cm. Embora a água solubilize bem os íons capturados da fase orgânica, concentrando-os, mais uma vez deve-se avaliar o equilíbrio iônico, especialmente o grau de ionização. Esse parâmetro é a razão entre o número de moléculas ionizadas pelo número de moléculas adicionadas, sendo diretamente proporcional à condutividade da solução. Dessa forma, o aumento do número de moléculas adicionadas ao sistema, ocasionou a diminuição da condutividade na fase analisada (SARDELLA, 1998). Isso comprova a efetiva remoção de íons e moléculas indesejáveis à composição da fase orgânica.

As fases orgânicas obtidas das extrações com acetato de etila foram incorporadas à fase orgânica obtida inicialmente. Em seguida, o processo de purificação do rincoforol foi iniciado, submetendo a amostra às lavagens com água destilada. Verifica-se que na primeira etapa houve um aumento no pH da fase orgânica, acompanhado da redução na condutividade, resultado que pode estar relacionado ao arraste dos compostos ácidos. Esse resultado pode ter influenciado na redução da densidade, passando de 0,8829 para 0,8795 g/cm<sup>3</sup>. Em consequência das mudanças ocorridas na fase superior, a aquosa apresentou uma acidez considerável, verificando uma mínima variação na temperatura e na densidade entre as lavagens, acompanhada de uma redução na ordem de grandeza da condutividade. Comparando o valor obtido desse parâmetro com o da etapa anterior, nota-se que há uma apreciável redução de uma lavagem para a outra, justificada pelo aumento de moléculas introduzidas à fase. Diante disso, certifica-se que essa etapa é efetiva na captura de contaminantes presentes no feromônio.

A etapa posterior corresponde à lavagem da fase orgânica com solução de NaHCO<sub>3</sub> 2,5 %, cuja função é neutralizar a carga ácida predominante no rincoforol, oriunda da reação, até obter pH igual ou próximo à neutralidade na fase oposta. A temperatura e a densidade sofreram pouca variação, notando uma leve diminuição na condutividade da fase orgânica, que pode estar associado à transferência de íons da solução para o rincoforol. Contudo, verifica-se que o pH do rincoforol permanece ácido durante todo o processo, sendo uma característica do produto. Na sequência de lavagens, observa-se que o pH da fase aquosa sofreu uma redução, estabilizando próximo a oito, valor abaixo do pH da solução alcalina, que está em torno de 9,0, indicando que esta foi consumida para neutralizar os compostos ácidos presentes no meio orgânico. Embora a temperatura tenha permanecido estável, houve um aumento na condutividade e na densidade, sendo um indicativo do ganho de componentes à fase.

A fim de remover vestígios do alcalinizante, efetuou-se duas lavagens consecutivas da fase orgânica com água destilada, resultando em uma diminuição da condutividade, sem apresentar significativa variação os demais parâmetros. Em consequência, houve um aumento desse parâmetro na fase aquosa, acompanhado de uma pequena redução no pH, enquanto a densidade ficou em torno de 0,9899 g/cm<sup>3</sup>.

A fim de provocar um efeito "*salting-out*", diminuindo a solubilidade do rincoforol em água e, assim, evitar perdas do produto, lavou-se a fase orgânica com solução saturada de NaCl. Esse
procedimento é amplamente utilizado em processos de extração por solventes, aumentando a recuperação de compostos orgânicos a partir de soluções aquosas (PINTO, 2003). De uma maneira geral, observou-se uma redução no pH e na condutividade da fase orgânica, ocasionando um aumento desses fatores da fase aquosa. O fenômeno observado pode estar relacionado ao alto grau de ionização apresentado por soluções salinas, acrescidos dos íons capturados. Como esperado, a densidade apresentada pela solução é superior à da água pura por concentrar uma elevada carga de componentes que alteram essa propriedade, permanecendo próximos os valores de temperatura e densidade entre as lavagens.

Ao final da etapa anterior, o rincoforol apresentou uma densidade de 0,8842 g/cm<sup>3</sup> e, após o processo de secagem e remoção do acetato por destilação, o rincoforol puro apresentou os seguintes valores de 0,62  $\pm$  0,029, 31,40  $\pm$  0,01, 0,70  $\pm$  0,05 e 0,8647  $\pm$  0,0042 para o pH, temperatura, condutividade e densidade, respectivamente.

Para a maioria das etapas avaliadas, foi notório o elevado desvio-padrão apresentado para a condutividade das fases analisadas. O que foi observado pode estar relacionado ao consumo a solução de ácido clorídrico durante a hidrólise, visto que, em alguns sistemas, parte do conteúdo reacional é projetado nas paredes do balão devido à agitação, necessitando de volume de ácido para promover sua remoção e homogeneizar o sistema, garantindo que a síntese seja completa.

### 5.3 Análise das frações aquosas

Objetivando avaliar a eficiência da metodologia proposta para purificação do rincoforol, foram analisadas as fases aquosas obtidas das etapas de extração e lavagem do feromônio a fim de identificar se há perdas do produto. Para isso, foram realizadas extrações líquido-líquido com acetato de etila, de modo a capturar as frações orgânicas dissolvidas nas amostras aquosas, cujo aspecto pode ser identificado na Figura 22.





Fonte: Autora, 2021.

De acordo com a coloração que apresentam, as quatro primeiras amostras indicam que pode haver compostos orgânicos dissolvidos. Embora as quatro últimas não possuam coloração específica, essas apresentam uma turbidez considerável. Diante disso, foram efetuadas extrações com acetato de etila, como descritas na Tabela 1. Após esse procedimento, as amostras adquiriram o aspecto físico mostrado na Figura 23, notando-se que houve uma diminuição na intensidade da coloração das 4 primeiras amostras após as extrações, bem como uma redução na turbidez das demais incolores.

Figura 23 - Amostras obtidas após extrações com acetato de etila.



Fonte: Autora, 2021.

As frações orgânicas obtidas mediantes as extrações realizadas com acetato de etila foram analisadas por cromatografia gasosa, preparando as amostras conforme o procedimento descrito na seção 4.4. A partir dos cromatogramas obtidos, foi possível identificar a presença de THF, rincoforol e do padrão interno (P.I.) de acordo com seus tempos de retenção, sendo 3,17 min  $\pm$  0,24, 10,53  $\pm$  0,01 e 14, 86  $\pm$  0,04, respectivamente. Mediante injeção das amostras com P.I.,

foi possível determinar a concentração dos dois componentes investigados, conforme descrito na Tabela 6.

Etomog	Amostros	Componentes	Concentração
Ltapas	Amostras	Componentes	(mg/L)
1	Extração da fase orgânica com acetato	THF	968,3036
1	de etila	RINCOFOROL	2,3840
	1ª Lougan com água dastilada	THF	882,1306
Z	1 Lavageni com agua desmada	RINCOFOROL	239,9205
	1ª Lavagam com solução do NouCO-	THF	616,3788
2	1 Lavageni com solução de Marico3	RINCOFOROL	94,8006
3	2ª Laugger com solução de NeUCO	THF	720,7330
	2 Lavageni com solução de NariCO <sub>3</sub>	RINCOFOROL	178,1726
	1ª Louisson com águs destilede	THF	846,3825
4	1° Lavagem com agua destilada	RINCOFOROL	971,5146
4	2ª Lavagam aom água dastilada	THF	744,9934
	2 Lavageni com agua desmada	RINCOFOROL	784,9110
	1ª Lavagam com solução do NaCl	THF	483,9157
5	1 Lavageni com solução de NaCi	RINCOFOROL	24,2771
5	2ª Lavagam com solução do NaCl	THF	514,1300
	2 Lavageni com solução de NaCi	RINCOFOROL	32,4666
	Pinaoforal purificado	THF	137,8000
-	Kincororor purnicado	RINCOFOROL	2066,5400

Tabela 6 - Concentração de rincoforol e THF nas amostras aquosas geradas nas etapas de purificação.

Fonte: Autora, 2021.

Figura 24 - Cromatograma da amostra aquosa obtida após extração de componentes orgânicos com acetato de etila.



Fonte: Autora, 2021.

A Figura 24 mostra o cromatograma da amostra aquosa obtida após extração de componentes orgânicos desta fase com acetato de etila. Verifica-se que os picos de maior intensidade são do solvente DCM, do THF e do P.I. nos seguintes tempos de retenção: 2,3; 3,17 e 14,87 minutos, respectivamente. São identificados outros compostos, como o rincoforol, mas em pequena quantidade. Isso mostra que o processo de extração de frações orgânicas presentes na fase aquosa utilizando acetato de etila é eficiente para o rincoforol. Contudo, verifica-se uma elevada concentração de THF na amostra, indicando que ao final da síntese, esse componente encontra-se distribuído em ambas as fases devido à sua fácil solubilidade.

O cromatograma da Figura 25 corresponde ao da amostra aquosa obtida após a segunda lavagem da fase orgânica com água destilada, no qual aparecem diversos picos, incluindo os dos compostos a serem identificados. A partir desse resultado constata-se que o rincoforol apresenta certa solubilidade em água, cuja concentração equivale a, aproximadamente, 25% do valor do THF dissolvido nessa fase. Até a conclusão desse trabalho, não foi possível caracterizar os demais picos, pois seria necessário analisar a amostra por cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massa (GC-MS).



Figura 25 - Cromatograma da amostra aquosa após 2ª lavagem com H<sub>2</sub>O destilada.

Fonte: Autora, 2021.

A Figura 26 mostra o comparativo entre os cromatogramas obtidos das amostras aquosas resultantes da primeira e da segunda lavagem da fase orgânica com solução de NaHCO<sub>3</sub> 2,5%, equivalentes aos cromatogramas preto e rosa, respectivamente. É possível comprovar que a segunda lavagem arrasta uma quantidade maior de rincoforol do que a primeira, de acordo com o aumento de concentração do rincoforol, passando de 94,80 para 178,17 mg/L. No entanto, os valores obtidos foram menores do que a concentração de rincoforol na fase aquosa da etapa anterior. Isso pode estar relacionado ao fato da solubilidade do feromônio diminuir em soluções com características diferentes das características da água, favorecendo com que o produto permaneça na fase desejada.

Figura 26 - Comparação entre os cromatogramas das amostras aquosas obtidas após a 1ª (preto) e a 2ª (rosa) lavagem da fase orgânica com solução de NaHCO<sub>3</sub> 2,5%.



Fonte: Autora, 2021.

Nessa etapa do processo, observa-se experimentalmente, que o tempo de fracionamento das fases é maior do que nas demais etapas. Diante do que foi observado, para minimizar o efeito de lixiviação do rincoforol para a fase aquosa, é preciso estabelecer um tempo de equilíbrio suficiente que permita uma efetiva separação, visto que este parâmetro é controlado apenas pela sensibilidade visual do operador, assim como é viável testar quantidades maiores de solução de modo a minimizar a transferência de massa da fase orgânica para a aquosa.

Após essa etapa, a fase orgânica é lavada duas vezes com água destilada e verifica-se, a partir dos cromatogramas da Figura 27, que a segunda lavagem arrastou para a fase aquosa uma maior concentração de compostos orgânicos, mas reteve menores concentrações de rincoforol e de THF, de acordo com as concentrações calculadas. Esse resultado indica que essa etapa é importante para o processo de purificação pois remove componentes indesejáveis presentes no rincoforol.

Figura 27 - Comparação entre os cromatogramas das amostras após a 1ª (preto) e a 2ª (rosa) lavagem da fase orgânica H<sub>2</sub>O destilada.



Fonte: Autora, 2021.

Ao comparar a etapa 2 com a etapa 4, nota-se que a concentração de rincoforol na água aumentou significativamente. Aumentando-se a escala de produção, prevê-se que essa etapa pode ocasionar perdas consideráveis no processo de purificação do rincoforol, devendo ser investigado e determinado o tempo de equilíbrio para que haja uma separação efetiva, não levando em consideração apenas a separação visual das fases.

Figura 28 - Comparação entre os cromatogramas das amostras aquosas obtidas após a 1ª (preto) e a 2ª (rosa) lavagem da fase orgânica com solução saturada de NaCl.



Fonte: Autora, 2021.

Na Figura 28 tem-se o comparativo dos cromatogramas das amostras aquosas obtidas após a primeira (preto) e segunda (rosa) lavagem da fase orgânica com solução saturada de NaCl. O resultado obtido está de acordo com o esperado, pois as lavagens com essa solução provocam um efeito "*salting-out*" no sistema, reduzindo a solubilidade do rincoforol na fase oposta, concentrando-o na fase desejada. Constatou-se que a segunda lavagem arrastou um pouco mais de ambos os componentes para a fase aquosa, resultado que pode estar também relacionado ao tempo de equilíbrio insuficiente que permita uma separação satisfatória e minimize a presença do feromônio na solução salina.

Após a última etapa de lavagem, o rincoforol foi submetido à secagem com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para remoção de umidade. Como há acetato ainda solubilizado no produto, este foi submetido à filtrando à vácuo e a remoção do solvente foi realizada em um rotaevaporador a 40 °C. O produto obtido foi analisado por GC-FID, obtendo-se o cromatograma da Figura 29.



Figura 29 - Cromatograma do rincoforol obtido após purificação.

Fonte: Autora, 2021.

Mediante o cromatograma apresentado, verifica-se que mesmo após as etapas de purificação ainda há frações de outras substâncias no produto, podendo se tartar de subprodutos reacionais, impurezas, possíveis frações de reagentes e seus isômeros, compostos esses que precisam ser identificados por GC-MS. Além desses, a maior fração é do THF.



Figura 30 - Cromatograma do DCM.

Fonte: Autora, 2021.



Figura 31 - Cromatograma da solução do P.I. diluído em DCM.

Fonte: Autora, 2021.

Para certificar a origem dos picos que apareceram no cromatograma da Figura 29, realizouse a injeção individual do solvente DCM e da solução do P.I., conforme procedimento descrito na seção 4.4.

Comparando o cromatograma do rincoforol purificado com os do solvente puro e da solução do P.I., pode-se afirmar que os contaminantes são de origem orgânica, incorporados ao feromônio como subprodutos da reação. Embora as etapas de purificação consigam remover altas concentrações de THF e de outros compostos, é preciso aplicar novas técnicas que apresentem elevada eficiência na remoção das frações indesejáveis.

Existe na literatura a aplicação de diversas operações unitárias aplicadas a processos de purificação, principalmente envolvendo a purificação de biodiesel, cuja produção se assemelha à do rincoforol por ser realizada em batelada e envolver ELL do produto com seus subprodutos. Dentre as operações unitárias destinadas à purificação, destacam-se a adsorção, na qual pode-se aplicar diversos materiais como agentes adsorventes, como diferentes tipos de argilas (DE PAULA et al., 2011), sílicas e resinas de troca iônica (FACCINI, 2008), bioadsorventes a base de quitosana (DA SILVA, 2017), bagaço de cana-de-açúcar (OLIVEIRA et al., 2018). Outras técnicas que podem ser aplicads são a absorção (DA SILVA, 2019), a microfiltração e a ultrafiltração, utilizando membranas poliméricas e de cerâmicas (ALVES, 2015).

Além das operações unitárias mensionadas, tem-se a destilação, técnica amplamente empregada industrialmente em processos de purificação e separação de componentes, contudo,

sua aplicação ao sistema contendo rincoforol é limitado pela elevação da temperatura, visto que o produto degrada acima de 40 °C.

#### 5.4 Equilíbrio Líquido-Líquido

### 5.4.1 Determinação das linhas de amarração (tie lines)

As simulações termodinâmicas realizadas no Aspen Plus v8.8 para um decantador simples, empregando o modelo UNIFAC, forneceram predições do comportamento do ELL do sistema THF + rincoforol + água. De acordo com as condições estabelecidas na corrente de alimentação, foram determinadas as frações mássicas dos componentes nos pontos de mistura de cada *tie line* a ser determinada experimentalmente, a 20 e a 30 °C, conforme descrito na Tabela 7.

Frações Mássicas									
Componentes	Tie line 1	Tie line 2	Tie line 3	Tie line 4	Tie line 5				
THF	0,0538	0,1319	0,2287	0,3248	0,4019				
Rincoforol	0,3349	0,2816	0,2259	0,2062	0,1261				
Água	0,6113	0,5864	0,5455	0,4690	0,4721				

Tabela 7 - Frações mássicas dos componentes THF, rincoforol e água para a construção das *tie lines* experimentais a 20 e 30 °C.

Fonte: Autora, 2021.

Para a simulação realizada em cada temperatura, foram fornecidas as frações molares para cada componente nas correntes de saída do decantador, correspondendo a corrente superior à fase orgânica, e a inferior, à fase aquosa, cujos valores foram convertidos em frações mássicas. Os resultados foram usados para prever o comportamento das *tie lines* no diagrama ternário, conforme apresentado nas Figuras 32 e 33. De acordo com o modelo UNIFAC, os diagramas ternários foram preditos como do tipo 2.





Fonte: Autora, 2021.

Figura 33 - Diagrama ternário a 30°C.



Fonte: Autora, 2021.

O estudo de ELL foi realizado conforme o procedimento descrito na seção 4.5.1, enquanto a análise das amostras e a modelagem termodinâmica foram realizadas de acordo com a metodologia da seção 4.5.2.

Para a estimativa dos parâmetros do modelo NRTL, foram fixados os valores do parâmetro  $\alpha_{ij}$  entre 0,2 e 0,47, obtendo-se uma boa regressão ao usar 0,3 para ambas as temperaturas. Fixado esse termo, os parâmetros independentes da temperatura,  $a_{ij} e a_{ji}$ , foram estimados, de modo que a função objetivo do método Simplex apresentasse valores baixos e o desvio médio quadrático (*RMSD*) fosse o menor possível (STRAGEVITCH; D'AVILA, 1997).

Para a estimativa dos parâmetros do modelo UNIQUAC foram determinados os valores do volume de van der Waals da molécula i ( $r_i$ ), da área superficial de van der Waals da molécula i ( $q_i$ ) e da área superficial modificada de van der Waals para o componente i ( $q'_i$ ) a partir dos valores do volume ( $R_k$ ) e área ( $Q_k$ ) dos grupos funcionais presentes na estrutura molecular de cada composto, fornecidos por Magnussen, Rasmussen e Fredenslund (1981). O resultado pode ser visualizado na Tabela 8.

Componentes	r	q	q'
THF	2,9415	2,7200	2,7200
Rincoforol	6,3882	5,6070	5,6070
Água	0,9200	1,4000	1,4000

Tabela 8 - Valores de r, q e q' para THF, rincoforol e água.

Fonte: Autora, 2021.

As frações mássicas calculadas a partir dos modelos analisados foram comparadas com as frações experimentais (Exp) por meio do desvio RMSD, calculado pelo programa TML-LLE. Nas Tabelas 9 a 12 constam os valores das frações mássicas experimentais e calculadas dos componentes do sistema em estudo, para os modelos NRTL e UNIQUAC.

Fase Orgânica										
	THF			Rincoforol			Água			
Exp	W <sub>NRTL</sub>	WUNIQUAC	Exp	W <sub>NRTL</sub>	WUNIQUAC	Exp	W <sub>NRTL</sub>	WUNIQUAC		
0,06016	0,06956	0,07205	0,50453	0,53685	0,55770	0,43531	0,39359	0,37025		
0,10666	0,10016	0,10214	0,61408	0,51620	0,52699	0,27926	0,38365	0,37086		
0,26022	0,22461	0,22107	0,54798	0,41365	0,40436	0,19180	0,36174	0,37458		
0,36428	0,30425	0,29951	0,45436	0,32875	0,32193	0,18136	0,36699	0,37857		
0,38984	0,34959	0,34946	0,36807	0,26718	0,26848	0,24209	0,38324	0,38207		
			For	nte: Autora,	2021.					

Tabela 9 - Frações mássicas experimentais e calculadas dos componentes do sistema THF + Rincoforol + Água a 20°C para a fase orgânica.

Tabela 10 - Frações mássicas experimentais e calculadas dos componentes do sistema THF + Rincoforol + Água a 20°C para a fase aquosa.

Fase Aquosa										
THF				Rincofor	ol		Água			
Exp	WNRTL	WUNIQUAC	Exp	W <sub>NRTL</sub>	WUNIQUAC	Exp	W <sub>NRTL</sub>	WUNIQUAC		
0,01388	0,01061	0,01075	0,00042	0,02169	0,02357	0,98570	0,96770	0,96568		
0,02236	0,01544	0,01565	0,00103	0,02032	0,02264	0,976610	0,96425	0,96171		
0,05870	0,03785	0,03771	0,00161	0,01563	0,01876	0,939690	0,94652	0,94354		
0,08703	0,05464	0,05517	0,00451	0,01334	0,01593	0,908460	0,93202	0,92890		
0,12489	0,06280	0,06789	0,00239	0,01234	0,01396	0,872720	0,92486	0,91815		

Fonte: Autora, 2021.

Tabela 11 - Frações mássicas experimentais e as calculadas dos componentes do sistema THF + Rincoforol + Água a 30°C para a fase orgânica.

	Fase Orgânica									
THF				Rincofor	ol	Água				
Exp	W <sub>NRTL</sub>	WUNIQUAC	Exp	W <sub>NRTL</sub>	WUNIQUAC	Exp	W <sub>NRTL</sub>	WUNIQUAC		
0,07201	0,07986	0,08268	0,46300	0,53710	0,40649	0,46499	0,38303	0,36950		
0,12064	0,14089	0,14249	0,41629	0,49220	0,48603	0,46307	0,36692	0,37148		
0,20361	0,23899	0,23808	0,31696	0,40425	0,38591	0,47943	0,35675	0,37601		
0,26270	0,32625	0,32657	0,22431	0,30116	0,29102	0,51299	0,37259	0,38240		
0,31244	0,39290	0,40649	0,13930	0,17100	0,20224	0,54826	0,43609	0,39127		

Fonte: Autora, 2021.

Fase Aquosa										
	THF		Rincoforol			Água				
Exp	W <sub>NRTL</sub>	WUNIQUAC	Exp	W <sub>NRTL</sub>	WUNIQUAC	Exp	W <sub>NRTL</sub>	WUNIQUAC		
0,00963	0,01460	0,01351	0,00064	0,02676	0,02566	0,98972	0,95864	0,96082		
0,02274	0,02664	0,02456	0,00063	0,02372	0,02371	0,97663	0,94964	0,95173		
0,03245	0,04957	0,04492	0,00047	0,01975	0,02034	0,96709	0,93068	0,93474		
0,05328	0,07303	0,04492	0,00067	0,01723	0,01683	0,94605	0,90974	0,91551		
0,06348	0,07884	0,09302	0,00145	0,01679	0,01309	0,93507	0,90437	0,89389		
			Г		2021					

Tabela 12 - Frações mássicas experimentais e as calculadas dos componentes do sistema THF + Rincoforol + Água a 30°C para a fase aquosa.

Fonte: Autora, 2021.

Os parâmetros de interação binária obtidos para os modelos termodinâmicos avaliados são explícitos nas Tabelas 13 e 14, bem como o desvio médio quadrático (RMSD) calculado.

Tabela 13 - Parâmetros de interação binária obtidos do modelo NRTL e RMSD entre os dadosde ELL experimentais e calculados.

<b>Τ</b> (° <b>C</b> )	i	j	i-j	$a_{ij}$	$a_{ji}$	$\alpha_{ij}$	RMSD (%)
	THF	Rincoforol	1-2	3944,70	-412,53	0,3	
20 °C	THF	Água	1-3	-395,02	1551,00	0,3	7,47
	Rincoforol	Água	2-3	-616,73	2056,30	0,3	
	THF	Rincoforol	1-2	3944,70	-412,53	0,3	
30 °C	THF	Água	1-3	-395,02	1551,00	0,3	6,05
	Rincoforol	Água	2-3	-616,73	2056,30	0,3	

Fonte: Autora, 2021.

Tabela 14 - Parâmetros de interação binária obtidos do modelo UNIQUAC e RMSD entre os dados de ELL experimentais e calculados.

<b>Τ</b> (° <b>C</b> )	i	j	i-j	$\boldsymbol{b}_{ij}$	b <sub>ji</sub>	RMSD (%)
	THF	Rincoforol	1-2	-100,00	100,00	
20 °C	THF	Água	1-3	-121,62	403,31	7,75
	Rincoforol	Água	2-3	-170,32	398,12	
	THF	Rincoforol	1-2	-100,00	100,00	
30 °C	THF	Água	1-3	-121,62	403,31	6,28
	Rincoforol	Água	2-3	-170,32	398,12	

Fonte: Autora, 2021.

De acordo com os dados apresentados, os desvios obtidos foram relativamente altos, visto que o ideal seria o próximo ou abaixo de 1,0 %, para considerar um bom ajuste. Esse resultado pode estar relacionado à necessidade de efetuar a regressão incluindo os parâmetros de interação binária dependentes da temperatura ( $b_{ij} e b_{ji}$ ). Todavia, seria necessário a medição de dados de ELL para o sistema ternário em outra temperatura, a fim de fornecer graus de liberdade suficientes para a regressão desses parâmetros. Como até a conclusão desse trabalho não foi possível realizar essa medição, é sugerido para trabalhos futuros a medição em outras temperaturas, bem como regressão dos parâmetros  $b_{ij} e b_{ji}$ .

O programa TML-LLE também forneceu a curva binodal calculada a partir de cada modelo, obtendo os valores em frações mássicas. Embora, as curvas binodais tenham sido inseridas nos diagramas ternários, verificou-se que essas não se ajustaram satisfatoriamente às *tie lines* preditas, nem às *tie lines* experimentais, resultado observado tanto no ajuste feito para o modelo NRTL quanto para o modelo UNIQUAC, a 20 °C e a 30 °C. Dessa forma, foram construídos diagramas ternários apenas comparando as *tie lines* experimentais e as calculadas, como apresentado nas Figuras 34 a 37.

Figura 34 - Diagrama ternário do sistema THF + Rincoforol + Água a 20 °C de acordo com o ajuste realizado para o modelo NRTL.



Fonte: Autora, 2021.

# Figura 35 - Diagrama ternário do sistema THF + Rincoforol + Água a 20 °C de acordo com o ajuste realizado para o modelo UNIQUAC.



Fonte: Autora, 2021.

Figura 36 - Diagrama ternário do sistema THF + Rincoforol + Água a 30 °C de acordo com o ajuste realizado para o modelo NRTL.



Fonte: Autora, 2021.

# Figura 37 - Diagrama ternário do sistema THF + Rincoforol + Água a 30 °C de acordo com o ajuste realizado para o modelo UNIQUAC.



Fonte: Autora, 2021.

Os diagramas ternários obtidos a partir dos dados experimentais podem ser do Tipo 2, o que indicaria que as misturas binárias Água + Rincoforol e Água + THF seriam parcialmente miscíveis. Contudo, é preciso a confirmação por meio de medições de *tie lines* com mais baixas e mais altas concentrações de rincoforol na alimentação. Em contrapartida, o rincoforol e o THF se mostraram completamente solúveis. Esse resultado é condizente com esse tipo de curva, em que o soluto e o solvente apresentam infinita solubilidade.

Diagramas semelhantes foram obtidos por Simoni et al. (2007), em sistemas envolvendo THF, água e líquido iônico. No entanto, esses mostraram ser diagramas característicos do tipo 1. Anteriormente, Senol, Alptekin e Sayar (1995) verificaram que sistemas contendo THF, água e solventes, como o 1-octanol, apresentaram diagramas ternários do Tipo 1. Isso pode ser confirmado a partir dos dados experimentais de ELL apresentados por Matous et al. (1972) e Lejček et al. (1975) para o sistema binário TFH + água a pressão ambiente, conforme mostra a Figura 38. Os autores obtiveram uma região de ELL para esse sistema na faixa de temperatura aproximada entre 345,25 K e 409,85 K, as quais foram definidas como temperaturas críticas inferior (TCI) e superior (TCS), respectivamente, para condições de pressões de 0,974 atm e 6,025 atm. Esses resultados foram confirmados por meio de uma análise de sensibilidade em um tanque flash trifásico simulado no *software* Aspen Plus, em que foi identificado a separação de duas fases líquidas no ponto de bolha (líquido saturado) para essas faixas de pressão e de temperatura. Também se mostrou evidente a solubilidade da mistura água + THF para temperaturas abaixo da TCI = 345,25 K. Dessa forma, há uma grande possibilidade dos diagramas obtidos para o sistema THF + rincoforol + água serem do tipo 1.



Figura 38 - Diagrama de fase de ELL de circuito fechado do sistema THF + Água.

Fonte: Adaptado de Matous et al. (1972).

Embora o tipo de diagrama esteja de acordo com os obtidos das simulações realizadas no Aspen Plus v8.8, as linhas de amarração experimentais apresentaram uma tendência a se aproximarem umas das outras, cuja inclinação indica uma maior solubilidade do rincoforol em THF do que em água.

As *tie lines* previstas pelos modelos NRTL e UNIQUAC apresentaram inclinação semelhante às experimentais, porém o aumento da temperatura não provocou alteração na região bifásica. Esse resultado pode ser devido à própria natureza dos dados experimentais, nos quais podem estar incorporados desvios oriundos de erros operacionais, da sensibilidade dos equipamentos utilizados, pureza dos componentes envolvidos no sistema, entre outros. Vale ressaltar que a composição do rincoforol pode ter influenciado nesse resultado, visto que não se trata de um composto puro, como comprovado no cromatograma da Figura 39, pois além de concentrar 151,65 mg/L de THF, há outros componentes dissolvidos. Somado a isso, os desvios

apresentados nas Tabelas 13 e 14 foram altos, de modo que o ajuste dos modelos termodinâmicos aos dados experimentais não foi satisfatório, provavelmente, devido à ausência de regressão dos parâmetros de interação binária dependentes da temperatura.



Figura 39 - Cromatograma do rincoforol empregado nos experimentos de ELL.

Diferentemente das configurações apresentadas pelas *tie lines* obtidas a partir dos modelos termodinâmicos, em que o aumento da temperatura praticamente não interferiu no equilíbrio de fases, uma redução na região heterogênea foi verificada com a elevação da temperatura. Isso ocasionou um aumento na solubilidade dos componentes nas fases em equilíbrio, principalmente, em relação a distribuição do rincoforol e do THF na fase aquosa. Esse resultado também indica que a separação e purificação do rincoforol é mais difícil a 30 °C, pois a fase aquosa pode arrastar mais produto e solvente nas etapas de separação e lavagem. Experimentalmente, isso foi constatado nos resultados apresentados nas seções anteriores, visto que o processo de extração e lavagem ocorrem em temperaturas próximas a 30 °C e as frações aquosas resultantes dessas operações arrastam concentrações relevantes de THF e de rincoforol que, em uma produção em larga escala, gera perdas significativas ao processo.

Como consequência, o coeficiente de partição do rincoforol (K<sub>Rincoforol</sub>) foi avaliado para as temperaturas estudadas, conforme apresentado na Figura 40. Esses resultados confirmaram que baixas temperaturas favorecem o processo de extração do rincoforol, permanecendo na fase orgânica (solvente). Os valores obtidos para a K<sub>Rincoforol</sub> foram elevados, pois para coeficientes

Fonte: Autora, 2021.

de partição acima da unidade o solvente é considerado eficiente para o processo de extração. Logo, pode-se afirmar que se alcança uma separação satisfatória ao utilizar THF a 20 °C.



Figura 40 - Gráfico comparativo dos coeficientes de partição do rincoforol a 20 °C e 30 °C.

Fonte: Autora, 2021.

Embora a 30 °C os valores dos coeficientes de partição sejam elevados, a eficiência da extração diminui devido ao aumento da solubilidade do rincoforol e do THF em água, principalmente, a solubilidade do solvente.

### 6. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi realizado um estudo de investigação das variáveis que influenciam o processo de purificação do feromônio rincoforol.

A partir da determinação de algumas propriedades físico-químicas das fases formadas nas etapas de extração e lavagem do feromônio, verificou-se que o procedimento adotado foi efetivo para remoção da carga iônica contida no rincoforol, bem como foi possível detalhar o perfil de temperatura, pH, condutividade e densidade que o produto assume ao longo das etapas, apresentando ao final do processo caráter ácido (pH = 0,62), baixa condutividade (0,70  $\mu$ S/cm a 25°C ), densidade de 0,865 g/cm<sup>3</sup>e temperatura de 31,40 °C.

A eficiência da purificação pôde ser comprovada a partir das análises cromatográficas das fases aquosas geradas nas etapas de lavagem. Os resultados obtidos indicaram que o procedimento proposto apresentou resultado satisfatório para extração líquido-líquido com acetato de etila, sem restar vestígios de rincoforol na fase aquosa. Contudo, nas etapas seguintes, foram identificadas frações de rincoforol e THF, cuja concentração variou com a solução utilizada e com o número de lavagens efetuadas, sugerindo que sejam efetuados testes empregando diferentes volumes de água e das demais soluções, além de determinar o tempo de equilíbrio e o número de extrações a fim de evitar perdas na etapa de purificação.

De acordo com o estudo de ELL realizado, a predição do comportamento do sistema no equilíbrio, realizada no Aspen Plus v8.8, gerou diagramas ternários do tipo 2. Porém, a partir da análise das *tie lines* experimentais não se pode afirmar que essa configuração. Apesar disso, dados de ELL reportados para a mistura binária água + THF e resultados obtidos da simulação de um tanque *flash* trifásico demonstraram que não pode haver formação de duas fases líquidas para temperaturas menores que a TCI = 345.25 K. Logo, os diagramas ternários do sistema estudado indicam ser do tipo 1, de modo que o método UNIFAC não prediz satisfatoriamente o ELL da mistura ternária. Além disso, por meio das *tie lines* experimentais constatou-se que a temperatura é um fator que influencia diretamente o equilíbrio do sistema THF + rincoforol + água, bem como os processos de extração e purificação, favorecidos pela diminuição desse parâmetro, comprovado também através do coeficiente de partição do rincoforol. Embora os modelos NRTL e UNIQUAC tenham representado razoavelmente a inclinação das *tie lines* experimentais, o ajuste não foi considerado satisfatório por não apresentar sensibilidade quanto ao aumento da temperatura, assumindo perfis similares a 20 °C e a 30 °C.

Diante dos resultados obtidos, pode-se concluir que os estudos realizados foram determinantes na compreensão do processo de extração do feromônio rincoforol, a partir dos quais fez-se um levantamento das variáveis que devem ser monitoradas e dos procedimentos que necessitam de melhorias, considerando a ampliação futura da escala da produção, para evitar perdas de produção significativas, bem como a geração de grandes volumes de efluentes com alto potencial de toxicidade.

### 7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante do que foi apresentado, há muito a ser descoberto a respeito do ELL estabelecido ao final da síntese do feromônio rincoforol, envolvendo os componentes majoritários THF, rincoforol e água, assim como há diversas melhorias a serem sugeridas para o aperfeiçoamento das etapas de purificação. Segue abaixo as principais sugestões.

- Determinar outros possíveis contaminantes inorgânicos presentes na fase aquosa e na fase orgânica, como os íons Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> I<sup>-</sup> e Mg<sup>+2</sup>, os quais podem ser determinados por turbidimetria, absorção atômica, ou por titulometria de precipitação e de complexação, a depender da amostra;
- Determinar, por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS), os subprodutos presentes no rincoforol produzido;
- Implantar melhorias na produção realizada em escala de bancada, como a adição dos reagentes por bombeamento, substituição do banho de gelo e da circulação de água nos condensadores por banhos termostáticos, fazendo o controle efetivo da temperatura por meio de termopares específicos;
- Realizar testes de ELL ternário empregando melhores condições operacionais, como o uso de reatores de vidro com saídas laterais, utilização de agitação mecânica e de sensor para medição direta da temperatura na célula reacional;
- Efetuar estudos de ELL em outras temperaturas e com outros solventes;
- Melhorar o processo de ELL nas etapas de purificação do rincoforol, baseado no estudo de equilíbrio de fases realizado e na determinação a ser feita do tempo necessário de contato entre as fases, determinando assim, uma nova metodologia de purificação;
- Realizar simulações que apliquem outros processos de purificação do rincoforol, como destilação, absorção, adsorção, filtração, a fim de eliminar o THF e outros componentes orgânicos presentes no produto, de acordo com rendimento e a viabilidade econômica;
- Realizar simulações que visem o tratamento dos efluentes gerados nas etapas de purificação que possibilitem a recuperação do solvente THF e do feromônio dissolvido, reduzindo os níveis de toxicidade;
- Projetar uma planta piloto para a fabricação do feromônio em largas escala, aplicando as condições otimizadas na produção em bancada.

## REFERENCIAS

ABRAMS, D. S.; PRAUSNITZ, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. **AIChE** Journal, v. 21, n. 1, p. 116–128, 1975.

ALBUQUERQUE, A. A. Reactive separation processes applied to biodiesel production: phase equilibrium, design, optimization and techno-economic assessment. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.

ALENCAR, J. A.; HAJI, F. N. P.; BARBOSA, F. R. Principais pragas do coqueiro e alternativas de controle. Embrapa Semi-Árido, 2002.

ALVES, K. N. A.; ALMEIDA, G. M.; LOBATO, W. T. S.; SOUZA, A. M. B.; SOUZA, A. A. S.; VIDAL, D. J. F.; SILVA, D. A. C.; PEREIRA, W. C. Estudo da evolução do cultivo de coco em municípios do estado do Pará e nos principais estados brasileiros produtores. **Agroecossistemas**, v. 10, n. 2, p. 209-224, 2018.

ALVES, M. J. Adsorção de contaminantes do biodiesel por fibras de bagaço modificadas na superfície. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

AMBROGI, B. G. Feromônio de agregação de *Sternechus subsignatus* Boheman, 1836 (Coleoptera: Curculionidae): evidência, identificação estrutural e avaliação da atividade comportamental. 2009. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2009.

AM ENDE, D. J.; CLIFFORD, P. J.; DEANTONIS, D. M.; SANTAMARIA, C.; BRENEK, S. J. Preparations of Grignard reagents. **Org. Process Res. Dev**., v. 3, p. 319-329, 1999.

ANDERSON, T. F.; PRAUSNITZ, J. M. Application of the UNIQUAC equation to calculation of multicomponent phase equilibria. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 17, n. 4, p. 552-561, 1978.

ARAUJO JUNIOR, J. V.; ARAUJO, R. G. V.; SABINO, A. R.; SILVA JUNIOR, V. A.; DANTAS, P. C.; DUARTE, A. G. Associação de *Bursaphelenchus cocophilus* ao *Rhynchophorus palmarum* e *Metamasius hemipterus* em plantios de coqueiro no estado de Alagoas. **Revista da Universidade Estadual de Alagoas**, a. 10, v. 2, 2018.

BACH, M. F. Nova metodologia para obtenção de fragmentos quirais presentes em moléculas de feromônios. 2010. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

BASSO, Rodrigo Corrêa. **Equilíbrio líquido-líquido nas etapas de purificação de biodieseis etílicos e análise de suas propriedades físicas**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

BOARI, A. J.; GOMES JUNIOR, R. A.; TINOCO, R. A.; PINA, A. J. A. Anel-vermelho da palma de óleo. **Embrapa Amazônia Oriental**, p. 59, 2016.

BRAINER, M. S. C. P. Produção de coco: O Nordeste é destaque nacional. **Caderno Setorial Etene**, a. 3, n. 61, 2018.

BRAINER, M. S. C. P.; XIMENES, L. F. Produção de coco – soerguimento das áreas tradicionais do Nordeste. Caderno Setorial Etene, a. 5, n. 127, 2020.

BROADMANN, T.; KOOS, P.; METZGER, A.; KNOCHEL, P.; LEY, S. V. Continuous preparation of arylmagnesium reagents in flow with inline IR monitoring. **Org. Process Res. Dev.**, 2012.

CYSNE, A. Q.; CRUZ, B. A.; CUNHA, R. N. V.; ROCHA, R. N. C. Flutuação populacional de *Rhynchophorus palmarum* (L.) (Coleoptera: Curculionidae) em palmeiras oleíferas no Amazonas. **Acta Amazonica**, v. 43, n. 2, p. 197-202, 2013.

DA SILVA, R. J. M. C. L. Simulação e otimização da purificação do etanol via absorção e da produção de biodiesel via destilação reativa: uma abordagem multivariada. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.

DA SILVA, S. R. **Utilização de argilas para purificação de biodiesel**. Tese (Doutorado em Materiais), Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2017.

DE PAULA, A. J. A.; KRÜGEL, M.; MIRANDA, J. P.; ROSSI, L. F. S.; COSTA NETO, P. R. Utilização de argilas para purificação de biodiesel. **Quim. Nova**, v. 34, n. 1, p. 91-95, 2011.

DE PAULA, I. C.; RIBEIRO, J. L. D. Problemas de *scaling up* no desenvolvimento de produtos farmacêuticos em empresas brasileiras. **Produto & Produção**, v. 5, n. 3, p. 17-32, 2001.

DUARTE, A. G.; LIMA, I. S. Eficiência de diferentes taxas de liberação do feromônio de agregação na captura de *Rhynchophorus palmarum* L. (Coleoptera: Curculionidae). **Neotropical Entomology**, v. 30, n. 2, p. 217-221, 2001.

DUARTE, A. G.; LIMA, I. S.; ARAUJO JUNIOR, J. V.; DUARTE, A. G.; ALBUQUERQUE, A. L. S.; CRUZ, M. M. Disposição do nematóide *Bursaphelenchus cocophilus* (cobb) Baujard, em coqueiros portadores da doença anel-vermelho. **Na. Bras. Frutic.**, v. 30, n. 3, p. 622-627, 2008.

DUARTE, A. G.; LIMA, I. S.; NAVARRO, D. M. A. F.;SANT'ANA, A. E. G. Captura de *Rhynchophorus palmarum* L. (Coleoptera: Curculionidae) em armadilhas iscadas com o feromônio de agregação e compostos voláteis de frutos do abacaxi. **Na. Bras. Frutic.**, v. 25, n. 1, p. 81-84, 2003.

EL-GHANY, N. M. A. Semiochemicals for controlling insect pests. Journal of Plant Protection Research, v. 59, n. 1, p. 1-11, 2019.

FACCINI, C. S. **Utilização de argilas para purificação de biodiesel**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

FERREIRA, J. M. S. Manejo integrado de pragas do coqueiro. **Ciência Agrícola**, v. 8, n. 1, p. 21-29, 2008.

FONTES, H. R.; FERREIRA, J. M. S.; SIQUEIRA, L. A. Sistema de Produção para a Cultura do Coqueiro. Sistemas de Produção, 63 p., 2002.

FREITAS, A. J. D. Estudo de uma nova metodologia aplicada à síntese do feromônio Sitofilato e síntese do feromônio Grandisol. 2011. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2011.

GARST, J. F.; SORIAGA, M. P. Grignard reagent formation. Coordination Chemistry Reviews, n. 248, p. 623-652, 2004.

GIBLIN-DAVIS, R. M. Interactions of nematodes with insects. Nematode Interactions, p. 302-344, 1993.

GOMES, S. M. S. Avaliação de sistemas de capturas de *Metamasius hemipterus* e *Rhynchophorus palmarum* (CURCULIONIDAE) em plantios de pupunha (*Bactris gasipaes*) e Dendê (*Elaeis 99uineenses*) no sul da Bahia. 2008. Dissertação (Mestrado em Entomologia). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2008.

GOULART, H. F.; LIMAS, M. R. F.; DE MORAIS, R. K. S.; BERNARDO, V. B. Feromônios: uma alternativa verde para o manejo integrado de pragas. **Na. Virtual Quim**., v. 7, n. 4, p. 1205-1224, 2015.

GOULART, Henrique Fonseca. **Desenvolvimento de feromônios para o controle de pragas, novos caminhos de síntese, formulação, imobilização e liberação controlada**. 2012. Tese (Doutorado em Biotecnologia). Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2012.

HACKBART, L. M. **Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo fenol-água-solvente: obtenção e modelagem termodinâmica**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Térmicos). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

HANSEN, H. K.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A.; SCHILLER, M.; GMEHLING, J. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 30, n. 10, p. 2352–2355, 1991.

HENLEY, E. J.; SEADER, J. D. Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering. John Wiley & Sons, 1981.

LEJČEK, P.; MATOUŠ, J.; NOVÁK, J. P.; PICK, J. Phase equilibria and excess molar volumes of tetrahydrofuran (1) + deuterium oxide (2). **J. Chem. Termodyn.**, v. 7, n. 10, p. 927–935, 1975.

LOPES, F. M. P. Estudos de Equilíbrio líquido-líquido na extração de poliaromáticos. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

MADURO, R. M. Equilíbrio líquido-líquido em sistemas contendo hidrocarbonetos aromáticos +hidrocarbonetos alifáticos + líquidos iônicos. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

MAGNUSSEN, T.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, A. UNIFAC parameter table for prediction of liquid-liquid equilibriums. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 20, n. 2, p. 331–339, 1981.

MARTINS, C. R; JESUS JUNIOR, L. A. Produção e comercialização de coco no Brasil frente ao comércio internacional: Panorama 2014. **Embrapa Tabuleiros Costeiros**, p. 51, 2014.

MATOUS, J.; NOVAK, J. P.; SOBR, J.; PICK, J. Phase Equilibria in the System Tetrahydrofuran (1) -Water (2). Collect. Czech. Chem. Commun., v. 37, p. 2653–2663, 1972.

MAYER, F. D. **Desenvolvimento da tecnologia de destilação apropriada à produção de álcool combustível em pequena escala**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2010.

MENDONÇA, Marcelo da Costa. Contribuição ao controle biológico de *Rhynchophorus* palmarum – atividade de vôo, eficiência de autoinoculação e caracterização molecular de

**isolados de Beauveria bassiana**. 2007. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2007.

MOLIN, I. L. D.; BARRETO, M. R. Ocorrência e controle de Curculionidae em Cocos nucifera L. em Sinop, Mato Grosso. **Semina: Ciências Biológicas e da Saúde**, v. 3, n. 1, p. 53-64, 2012.

MORAIS, R. K. S. **Síntese do feromônio do bicudo-do-algodoeiro**. 2017. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia), Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2017.

MOURA, J. I. L.; BENTO, J. M. S.; SOUZA, J.; VILELA, E. F. Captura de *Rhynchophorus palmarum* (L.) pelo uso de feromônio de agregação associado a árvore-armadilha e inseticida. **An. Soc. Entomol. Brasil**, v. 26, n. 1, p. 69-73, 1997.

NAVARRO, D. M. A. F.; MURTA, , M. M.; DUARTE, A. G.; LIMA, I. S.; NASCIMENTO, R. R.; SANT'ANA, A. E. G. Aspectos práticos relacionados ao uso doRrincoforol, o feromônio de agregação da broca-do-olho-do-coqueiro Rhynchophorus palmarum L. (100uineenses: curculionidae) no controle de pragas do coqueiro. Análise de sua eficiência em campo. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 32-36, 2002.

NEGRISOLI JUNIOR, A. S.; SILVA, E. S.; NEGRISOLI, C. R. C. B.; SANTOS, N. L.; GUZZO, E. C. Criação em laboratório da broca-do-olho-do-coqueiro *Rhynchophorus palmarum* L. (Coleoptera: Curculionidae) visando pesquisas para o controle das suas larvas. Comunicado Técnico, Ed. Embrapa, Sergipe, 2011.

OLIVEIRA, M. B.; RIBEIRO, V.; QUEIMADA, A. J.; COUTINHO, J. A. P. Modeling phase equilibria relevant to biodiesel production: a comparison of g<sup>E</sup> models, cubic EoS, EoS-g<sup>E</sup> and association EoS. **Ins. Eng. Chem. Res.**, v. 50, p. 2348-2358, 2011.

OLIVEIRA, R. S.; BORGES, M. F.; VIEIRA, A. T.; HENRIQUE, M. A.; RIBEIRO, E. A. M.; BEZERRA, F. A.; PORTELA, F. M.; PEREIRA, N. R.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; RUGGIERO, R. Adsorção de contaminantes do biodiesel por fibras de bagaço modificadas na superfície. **Quim. Nova**, v. 41, n. 2, p. 121-128, 2018.

PEREIRA, M. A. P. **Equilíbrio líquido-líquido em sistemas aquosos eletrolíticos com álcoois secundário e terciário**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

PINTO, R. T. P. **Extração salina para concentração de ácido cítrico: dados de equilíbrio e Simulação do processo**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. Molecular Thermodynamics of fluid-phase equilibria. 3 ed. New Jersey: Prentice Hall, 1999.

RAMOS, I. G. **Zeólitos como dispositivo de liberação prolongada de rincoforol**. 2012. Tese (Doutorado em Química Analítica). Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. **AIChE journal**, v. 14, n. 1, p. 135–144, 1968.

RIVA, E.; GAGLIARDI, S.; MARTINELLI, M.; PASSARELLA, D.; VIGO, D. RENCUROSI, A. Reaction of Grignard reagents with carbonyl compounds under continuous flow conditions. **Tetrahedron**, n. 66, p. 3242-3247, 2010.

ROCHAT, D.; MALOSSE, C.; LETTERE, M.; DUCROT, P. H.; ZAGATTI, P.; RENOU, M.; DESCOINS, M. Male-produced aggregation pheromone of the American palm weevil,

*Rhynchophorus palmarum* (L.) (Coleoptera: Curculionidae); collection, identification, electrophysiological activity, and laboratory bioassay. **Journal of Chemical Ecology**, v. 17, n. 11, p. 2127-2141, 1991.

RODRIGUES, C. E. C. **Desacidificação do óleo de farelo de arroz por extração líquidolíquido**. 2004. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

ROITMAN, V. Curso de Formação de Operadores de Refinaria: Operações Unitárias. Curitiba: Petrobras, 2002.

ROSA, V. S. Transferência de calor e *scale-up* de tanques com impulsos mecânicos em operações com fluidos não-Newtonianos. 2017. Tese (doutorado em Engenharia Química). Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

SÁNCHEZ-SOTO, Saúl; NAKANO, Octavio. Registro de Rhynchophorus palmarum L. (Coleoptera: Curculionidae) no Estado de Mato Grosso do Sul. **Neotropical Entomology**, v. 31, n. 4, p. 659-660, 2002.

SANDLER, S. I. **Models for thermodynamic and phase equilibria calculations**. New York: M. Dekker, 1993.

SANTOS, T. V. M. **Construção de curvas binodais para sistemas ternários, contendo biodiesel, álcool e água**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, 2015.

SARDELLA, A. Curso de Química: Química Orgânica. Ed. Ática, São Paulo, 1997.

SCHENA, T. Aproveitamento dos resíduos de coco através da pirólise: uma abordagem analítica e econômica. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.

SENA, S. R. C. **Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel de óleo de semente de melão (***Cucumis melo l.***) + metanol + glicerina**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

SENOL, A.; ALPTEKIN, G.; SAYAR, A. A. (Liquid + liquid) equilibria of some (water + tetrahydrofuran + solvent) ternaries at the temperature  $(293,2 \pm 0,1)$  K and pressure  $(101,3 \pm 0,7)$  kPa. **J. Chem. Thermodynamics**, n. 27, p. 525-529, 1995.

SILVA, T. C. Análise do processo de desterpenação do óleo de laranja por extração líquido-líquido utilizando solventes hidroalcoólicos através de simulação computacional. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

SIMONI, L. D.; LIN, Y.; BRENNECKE, J. F.; STADTHERR, M. A. Modeling Liquid–Liquid Equilibrium of Ionic Liquid Systems with NRTL, Electrolyte-NRTL, and UNIQUAC. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47, n. 1, p. 256–272, 2008.

SMITH, J. M.; VAN NESS H. C.; ABBOTT, M. M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. 7 Ed. LTC, 2013.

STRAGEVITCH, L.; D'AVILA, S. Application of a generalized maximum likelihood method in the reduction of multicomponent liquid-liquid equilibrium data. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 14, p., 1997.

TIGLIA, E; A.; VILELA, E. F.; MOURA, J. I. L.; ANJOS, N. Eficiência de armadilhas com feromônio de agregação e cana-de- açúcar na captura de *Rhynchophorus palmarum* (L.). **Na. Soc. Entomol. Brasil**, v. 27, n. 2, p. 177-183, 1998.

TREYBAL, R. E. Extraction em Fase Liquida. México: McGraw-Hill, 1968.

TREYBAL, R. E. Liquid Extraction, 2ª ed., New York: McGraw-Hill, 1963.

TREYBAL, Roberto Ewald. Mass-Transfer Operations. 3 ed. New York: McGraw-Hill, 1980.

VASCONCELOS, R. S. **Modelagem e simulação das correlações de** *scale-up* **para o processo de flotação por ar dissolvido (FAD) utilizando análise dimensional**. 2015. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos Ambientais). Universidade Católica de Pernambuco, Recife, 2015.

VIANA, A. C.; RAMOS, I. G.; SANTOS, E. L.; MASCARENHAS, A. J. S.; LIMA, M. S.; SANT'ANA, A. E. G.; DRUZIAN, J. I. Validation of analytical method for Rhynchophorol quantification and stability in inorganic matrix for the controlled release of this pheromone. **Chemistry Central Journal**, p. 1-9, 2018.

VOIGT, C. L. A produção do conhecimento na engenharia química. Ponta Grossa: Atena Editora, 2019.

WARWICK, D. R. N. **Principais características do Anel-vermelho e Murcha-de-fitomonas**. Comunicado Técnico, Ed. Embrapa, Sergipe, 2005.

WITZGALL, P; KIRSCH, P.; CORK, A. Sex pheromones and their impact on pest management. J. Chem. Ecol., v. 36, p. 80-100, 2010.

ZARBIN, P. H. G.; RODRIGUES, M. A. C. M.; LIMA, E. R. Feromônios de insetos: tecnologia e desafios para uma agricultura competitiva no Brasil. **Quim. Nova**, v. 32, n. 3, p.722-731, 2009.