

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

AMANDA CAVALCANTE DE JESUS

**SIMULAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-
LÍQUIDO NO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO FEROMÔNIO RINCOFOROL**

Maceió
2023

AMANDA CAVALCANTE DE JESUS

**SIMULAÇÃO E AVALIAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-
LÍQUIDO NO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO FEROMÔNIO RINCOFOROL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao curso de Engenharia Química da
Universidade Federal de Alagoas como
requisito à obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. João Batista Maia Rocha
Neto

Coorientadora: Prof.^a Ma. Larissa Lima de
Arruda Melo

Maceió
2023

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

J58s

Jesus, Amanda Cavalcante de.

Simulação e avaliação das condições de equilíbrio líquido-líquido no processo de purificação do feromônio rincoforol / Amanda Cavalcante de Jesus. – 2023.

52 f. il. : figs. ; tabs. color.

Orientador: João Batista Maia Rocha Neto.

Co-orientadora: Larissa Lima de Arruda Melo.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química).
Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2023.

Bibliografia: f. 49-52.

1. Simulação. 2. Rincoforol - Purificação. I. Título.

CDU: 66-963

AMANDA CAVALCANTE DE JESUS

Simulação e avaliação das condições de equilíbrio líquido-líquido no processo de purificação do feromônio Rincoforol

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas como requisito à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 JOAO BATISTA MAIA ROCHA NETO
Data: 13/10/2023 22:51:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Orientador: Prof. Dr. João Batista Maia Rocha Neto
(Universidade Federal de Alagoas)

Documento assinado digitalmente
 VANIA DE LOURDES DAS GRACAS TELES
Data: 15/10/2023 10:30:46-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dra. Vânia de Lourdes das Graças Teles
(Universidade Federal de Alagoas)

Documento assinado digitalmente
 WILLIAM GONCALVES VIEIRA
Data: 15/10/2023 16:54:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. William Gonçalves Vieira
(Universidade Federal de Alagoas)

Agradecimentos

Primeiramente à Deus, por me proporcionar tantas coisas maravilhosas, obrigada!

Aos meus pais e irmão, Talma, Armando e Artur, por todo suporte e amor durante todo esse período de graduação, obrigada por sempre acreditarem e torcerem por mim.

Ao meu noivo Filipe, por aguentar tantas noites de angústia, e mesmo assim me motivou e sempre acreditou no meu potencial.

Aos meus amigos por me motivarem e me ajudarem a seguir em frente e nunca desistir. Aos meus orientadores maravilhosos João e Larissa, meu muito obrigada por todo suporte e empatia, em especial a Larissa, que tanto me ajudou nessa etapa.

A todos os amigos do Brasil e Hungria, agradeço de coração todo o apoio que foi dado, vocês são incríveis.

RESUMO

A disseminação de pragas em coqueiros e dendezeiros, espécies de importância econômica nacional, é uma realidade evidenciada atualmente. Essas palmeiras sofrem constante ameaça da doença do anel vermelho, cujo inseto-vetor é o indivíduo da espécie *Rhynchophorus palmarum*. Além do uso de pesticidas, o controle dessa praga vem sendo desenvolvido também por meio de semioquímicos sintéticos, como é o caso do uso do feromônio de agregação Rincoforol, que tem se mostrado mais eficiente no combate à praga por não oferecer riscos ambientais à saúde humana e à conservação da espécie alvo. Uma das rotas de produção do feromônio é por meio da reação de Grignard, que foi adaptada pela empresa Interacta Química, pioneira na produção de feromônios no Brasil. Atualmente, a síntese é feita em escala laboratorial, mas visa ampliar a produção devido às crescentes demandas nacionais e internacionais. Diante disso, se faz necessário o estudo mais aprofundado das operações unitárias presentes. Após sua produção, o feromônio deve ser purificado a fim de eliminar os contaminantes presentes na fase orgânica, processo que envolve quantidades significativas de água, solvente e soluções. Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo a realização da simulação de duas etapas do processo de purificação do feromônio Rincoforol: a extração líquido-líquido de acetato de etila e a purificação com água destilada. Com isso, foi possível determinar as melhores condições operacionais que proporcionaram uma maior recuperação do Rincoforol, utilizando coeficiente de partição do feromônio como variável resposta. Para isso, fez-se o uso do *software* de simulação Aspen Plus v.11, utilizando o modelo termodinâmico UNIFAC para simulação de condições ideais da primeira e segunda etapa de purificação do Rincoforol, em diferentes vazões e temperaturas. Para a segunda etapa de purificação, um planejamento fatorial completo 2^3 foi inicialmente realizado a fim de determinar a relação entre a melhor vazão de água que deve ser empregada. Com isso, evidenciou-se para o primeiro estudo que em vazões menores de acetato (0,20 kg/h) a 10 °C, uma maior quantidade do feromônio é obtida. No segundo estudo, realizado a 30 °C, observou-se pelo planejamento fatorial 2^3 que a vazão da fase orgânica e temperatura relacionam-se entre si e que em vazões de água menores (0,20 kg/h), é possível reduzir a quantidade de água em 1800 ml por processo, se tornando um processo ambientalmente favorável.

Palavras-Chave: Simulação, Rincoforol, Purificação.

ABSTRACT

The spread of pests in coconut and oil palm trees, species of national economic importance, is a current reality. These palm trees are under constant threat from the red ring disease, whose vector is the individual of the species *Rhynchophorus palmarum*. In addition to the use of pesticides, the control of this pest is also being developed through synthetic semiochemicals, such as the use of the aggregation pheromone Rhynchoporol, which has proven to be more efficient in pest control by not posing environmental risks to human health and the conservation of the target species. One of the production routes for the pheromone is through the Grignard reaction, which has been adapted by the company Interacta Química, a pioneer in pheromone production in Brazil. Currently, its synthesis is carried out on a laboratory scale, but there is a need to expand production due to increasing national and international demands. Consequently, a more in-depth study of the unit operations involved is necessary. Following its production, the pheromone must undergo purification to eliminate contaminants present in the organic phase, a process that involves significant quantities of water, solvent, and solutions. In this context, the present study aimed to simulate two stages of the Rhynchoporol pheromone purification process: liquid-liquid extraction using ethyl acetate and purification with distilled water. This allowed for the determination of the optimal operational conditions that would yield a higher recovery of Rhynchoporol, using the pheromone partition coefficient as the response variable. To achieve this, the Aspen Plus software version 11 was employed, utilizing the UNIFAC thermodynamic model to simulate ideal conditions for the first and second stages of Rhynchoporol purification at different flow rates and temperatures. For the second purification stage, a complete 2^3 factorial design was initially conducted to establish the relationship between the optimal water flow rate. As a result, the first study revealed that lower acetate flow rates (0.20 kg/h) at 10°C yield a greater quantity of the pheromone. In the second study, conducted at 30°C, a 2^3 factorial design showed a relationship between the organic phase flow rate and temperature, indicating that with lower water flows (0.20 kg/h), a reduction of 1800 ml of water per process can be achieved, making it an environmentally favorable process.

Keywords: Simulation, Rincoforol, Purification.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação do besouro adulto de <i>Rhynchophorus palmarum</i> L.	15
Figura 2 - Ciclo de vida do besouro R. palmarum.	16
Figura 3 - Coqueiro com a doença do anel vermelho.	17
Figura 4 - Estrutura molecular do feromônio Rincoforol.	20
Figura 5 - Decantadores com misturadores (<i>Mixer settler</i>) para ExLL.	22
Figura 6 – Energia de Gibbs em mistura de completa (1) e parcial (2) miscibilidade.	23
Figura 7 – Representação de diagrama ternário com três componentes.	26
Figura 8 - Interpretação geométrica dos efeitos do planejamento 2^3	33
Figura 9 – Primeira etapa da produção do Rincoforol.	34
Figura 10 – Segunda etapa da produção do Rincoforol.	35
Figura 11 – Terceira etapa da produção do Rincoforol.	35
Figura 12 – Processo seguido para a purificação do Rincoforol.	36
Figura 13 - Fluxograma geral das etapas simuladas no Aspen Plus v.11 referentes à purificação do Rincoforol. (a) Primeira etapa da ExLL e (b) Purificação da fase orgânica com água destilada.	37
Figura 14 – Fluxograma da primeira etapa de ExLL da purificação do Rincoforol.	38
Figura 15 - Fluxograma da purificação da fase orgânica com água destilada.	40
Figura 16 - Diagramas de ELL ternário e quaternário, respectivamente.	42
Figura 17 - Diagrama de Pareto obtido para a segunda etapa de purificação.	43
Figura 18 - Gráfico de superfície resposta obtido no planejamento fatorial completo.	44
Figura 19 - Nova metodologia de purificação do Rincoforol adaptada.	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Feromônios mais conhecidos e suas funções nas interações com outros indivíduos.	18
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do feromônio sintético Rincoforol.	36
Tabela 3 - Volume e vazão de acetato que foram estudados na primeira etapa de purificação.	38
Tabela 4 - Volume e vazão de água destilada que foram estudadas na segunda etapa de purificação.	39
Tabela 5 - Variáveis analisadas no planejamento fatorial experimental 2 ³	40
Tabela 6 - Resultados obtidos do coeficiente de partição do Rincoforol em função da temperatura e da vazão de solvente na etapa de ExLL.	41
Tabela 7 - Resultado do <i>KRincoforol</i> para os oito ensaios analisados.	43
Tabela 8 - Resultados do coeficiente de partição do Rincoforol em função da vazão de água destilada utilizada na etapa de purificação da fase orgânica a 30 °C.	45
Tabela 9 - Valores referentes à metodologia atual e a otimizada após os estudos realizados. .	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ELL – Equilíbrio líquido-líquido

ExLL – Extração líquido-líquido

FAOSTAT - *Food and Agriculture Organization Corporate Statistical Database*

ILs – Líquidos iônicos

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

MIP – Manejo Integrado de Pragas

NRTL – *Non-Random Two Liquid*

UNIFAC - *Universal quasi-chemical Functional group Activity Coefficient*

UNIQUAC - *Universal quasi-chemical*

THF – Tetraidrofurano

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	12
2.	OBJETIVOS	14
2.1	Geral.....	14
2.2	Específicos	14
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1	Semioquímicos	15
3.2	Doença do anel vermelho	18
3.3	Rincoforol.....	19
3.4	Extração e Equilíbrio Líquido-líquido.....	20
3.5	Modelos Termodinâmicos	27
3.6	Planejamento fatorial completo	32
4.	METODOLOGIA.....	34
4.1	Síntese e Purificação do Rincoforol	34
4.2	Simulação e otimização da purificação do Rincoforol.....	37
5.	RESULTADOS	41
5.1	Simulação e otimização purificação do Rincoforol.....	41
6.	CONCLUSÃO.....	47
	REFERÊNCIAS	48

1. INTRODUÇÃO

Conforme os últimos dados fornecidos pela *Food and Agriculture Organization Corporate Statistical Database* (FAOSTAT), a produção mundial de coco atingiu o total de 62,9 milhões de toneladas em 2021. Embora os países da Indonésia, Filipinas e Índia sejam os maiores produtores do mundo, o Brasil ocupa a quinta posição desse *ranking* e é o país que possui o maior rendimento listado (13.114 kg/ha), variável que está relacionada à tecnologia empregada em sua cultura (MARTINS; JESUS JÚNIOR, 2014).

O coqueiro é cultivado em quase todo o país e sua área atual de cultivo é de 185,7 mil hectares. A região Nordeste apresenta a maior concentração da área colhida desse fruto, com 80,9%, seguida da região Norte (BRAINER, 2021). Em Alagoas, a produção de coco ocupa a sétima posição em todo o país (IBGE, 2021). Os cultivadores do coqueiro, na maioria dos países, destinam-se à produção de frutos, explorando comercialmente a polpa seca na produção de óleo e coco desidratado. No Brasil, os cultivos de coqueiro destinam-se à agroindústria para produção de coco ralado e leite de coco, além da água de coco (SILVA, 2021).

Embora o Brasil possua elevada produção do coco, o fruto não está livre de ameaças frequentes de pragas. O desenvolvimento de um inseto em plantações de coqueiros constitui uma ameaça, pois caso ele esteja contaminado com o nematoide *Bursaphelenchus cocophilus*, poderá transmitir à planta, acarretando o desenvolvimento da doença popularmente conhecida como anel-vermelho. Essa doença afeta diretamente a produtividade de coqueiros e dendezeiros, além de diversos setores do agronegócio em todo o país.

O inseto adulto de *Rhynchophorus palmarum* é um besouro preto-opaco que é atraído pelo odor da fermentação liberado por plantas doentes, e pode ser encontrado em qualquer época do ano. Após localizar sua fonte de alimento, o besouro libera o feromônio de agregação, atraindo indivíduos da mesma espécie, tanto machos como fêmeas, e reproduzindo-se. No mesmo local, a fêmea deposita seus ovos e a partir daí se inicia o ciclo de desenvolvimento da espécie *R. palmarum*, que passa a se alimentar dos tecidos internos da planta, atingindo sua completa formação quando um casulo é desenvolvido com fibras da palmeira. Consequentemente, plantas saudáveis são contaminadas por ovos e fezes depositadas, recomençando um novo ciclo do vetor (EMBRAPA, 2021). Estima-se que cerca de trinta larvas já seja o suficiente para causar a morte de uma palmeira (QUEIROZ *et al.*, 2021).

Para evitar essa doença, o vetor deve ser controlado. Muitas técnicas foram desenvolvidas ao longo dos anos como o uso de inseticidas e de armadilhas artesanais compostas por iscas atrativas que podem conter feromônios ou materiais vegetais (EMBRAPA,

2004). Geralmente, as armadilhas são fabricadas com a associação de colmos de cana de açúcar, brotos de bambu ou ainda pedúnculos do cacho de dendê com o feromônio de agregação desse inseto (EMBRAPA, 1999). A razão na qual esses materiais como a cana de açúcar são importantes na criação das armadilhas é que espécies adultas de *R. palmarum* são atraídos por substâncias voláteis resultantes da fermentação de líquidos açucarados, que são exalados das plantas e dos tecidos danificados dos coqueiros e dendezeiros, então, quando associadas ao feromônio de agregação do inseto, a captura da praga é potencializada.

Os feromônios em insetos são substâncias voláteis que estão envolvidos em suas interações com outros seres vivos e com o ambiente, fazendo com que haja respostas às reações comportamentais específicas. Por meio da detecção e emissão destes compostos, os insetos localizam parceiros para o acasalamento, alimentos ou presas, se defendem contra predadores, e escolhem local de oviposição (ZARBIN, RODRIGUES; LIMA, 2009). O estudo de semioquímicos vem sendo destaque na comunidade científica, visto que sua utilização para o controle de pragas promove menos impactos ambientais, diferente dos resíduos gerados com o uso de pesticidas e agrotóxicos. Além disso, o controle de insetos com semioquímicos é econômico e simples de ser aplicado (WITZGALL; KIRSCH; CORK, 2010).

Rochat *et al.* (1991) foram capazes de identificar e estudar o feromônio de agregação liberado pelo *R. palmarum* em sua fase adulta. O feromônio se tratava de um álcool secundário, o ($\pm$) 4S,2E-6metil-2-hepten-4-ol e é conhecido popularmente como Rincoforol. Por meio dessa descoberta, o feromônio pôde ser sintetizado em laboratórios, e em 2002, Navarro *et al.* desenvolveram uma rota química eficaz e com alto rendimento.

O Rincoforol é fabricado em diferentes partes do mundo como no Brasil, Colômbia, Japão e Costa Rica. No Brasil, o fabricante pioneiro foi a empresa Interacta Química, localizada no estado de Alagoas (EMBRAPA, 1999). A empresa aperfeiçoou o método reportado por Navarro *et al.* (2002), onde compreende a reação de Grignard. A purificação do feromônio produzido é realizada em seguida, e esse processo é essencial para obtenção de um produto recuperado de qualidade. O estudo aprofundado das melhores condições de purificação se faz necessário.

Diante disso, o presente trabalho tem como objetivo estudar o processo de purificação do Rincoforol sintetizado pela Interacta Química por meio da modelagem termodinâmica utilizando o *software* Aspen Plus e aplicando o modelo termodinâmico UNIFAC-LLE. Com isso, parâmetros como temperatura, vazão orgânica e de água serão avaliados, como forma de compreender ainda mais o papel das variáveis envolvidas, sugerir uma metodologia de purificação mais eficaz, e, conseqüentemente, ampliar a escala de produção industrial.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Este trabalho tem como objetivo geral a realização da simulação de etapas da purificação do Rincoforol após sua síntese em diferentes condições de processo, avaliando termodinamicamente as condições do Equilíbrio Líquido-Líquido envolvido.

2.2 Específicos

- Estudo da literatura e acompanhamento do processo de síntese e purificação do Rincoforol;
- Implementar simulações termodinâmicas das etapas iniciais da purificação do feromônio, extração líquido-líquido com acetato de etila e purificação com água destilada, a partir da utilização do *software* Aspen Plus v.11 e aplicação do modelo termodinâmico UNIFAC (UNIFAC-LLE);
- Estruturar um planejamento fatorial 2^3 a fim de verificar a influência da temperatura e vazão de água e solvente na etapa de purificação do produto, usando como variável resposta o coeficiente de partição do Rincoforol;
- Avaliar as melhores condições operacionais que requerem menor vazão de água e de solvente na purificação do Rincoforol.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Doença do anel vermelho

No Brasil, o cultivo de palmeiras como coqueiros e dendezeiros representa grande importância social e econômica, sendo estes grandes fornecedores de oleaginosas, frutos e constituintes da flora tropical (EMBRAPA, 2021). Entretanto, essas plantações estão susceptíveis à infestação de pragas, e uma doença comum que pode acometer as palmeiras é a do anel vermelho.

O fungo *Bursaphelenchus cocophilus* depende de vetores biológicos para que seja possível colonizar novos hospedeiros, e o besouro adulto de *Rhynchophorus palmarum* L, ou bicudo-das-palmeiras como é popularmente conhecido, dissemina a doença conhecida como anel vermelho. O besouro vetor da doença, Figura 1, libera um feromônio de agregação conhecido como Rincoforol para atrair fêmeas nas plantações (EMBRAPA, 2021).

Figura 1 - Representação do besouro adulto de *Rhynchophorus palmarum* L.



Fonte: EMBRAPA, 2020.

O inseto possui tamanho médio, podendo atingir entre 3 e 5 centímetros, além de possuir um “bico” (rostrum) recurvado que mede, aproximadamente, 1,0 cm. O rostrum é utilizado para perfurar a casca dos coqueiros e depositar ovos. Também possui antenas longas, abdome exposto e oito estrias longitudinais. O macho se difere da fêmea por possuir pelos rígidos no formato de escova na região superior do rostrum. Além disso, tende a viver em grupos e

apresentar hábitos diurnos. A sua metamorfose é completa, logo, o ovo origina a larva, que se devolve como pupa e depois passa para a vida adulta (DOSARY, 2016).

Cada fêmea do *R. palmarum* pode depositar, em média, 200 ovos em algumas semanas. Após a eclosão, a larva começa a se alimentar do tecido da planta, causando danos significativos ao seu hospedeiro. A larva do besouro é branca com a cabeça castanho-escuro e corpo recurvado. Durante esse período, a larva cresce até 5 centímetros de comprimento, além de passar por diversas mudas de pele, aumentando ainda mais de tamanho (CARVALHO *et al.*, 2011). Após atingir seu tamanho máximo, a larva se transforma em pupa ao tecer um casulo com as fibras da palmeira. Esse período de pupa pode durar semanas ou até meses. Finalmente, o inseto atinge a vida adulta, e seu ciclo inteiro pode durar de 3 a 4 meses, a depender das condições ambientais como temperatura e umidade, que podem retardar ou acelerar seu desenvolvimento (PEÑA, 2015). A Figura 2 ilustra, de forma geral, o ciclo de vida do inseto.

Figura 2 - Ciclo de vida do besouro *R. palmarum*.



Fonte: CONSTANTINO, 2019.

Em sua fase adulta, o macho de *R. palmarum* é atraído pelo odor da seiva de plantas que sofreram algum tipo de ferimento mecânico. Localizando a planta hospedeira, há a liberação do Rincoforol. Quando os insetos do sexo oposto se encontram, ocorre, então, a cópula. Com isso, o ciclo de vida do besouro recomeça (ROCHAT, 2012).

A ocorrência dessa doença é observada em coqueiros de 5 a 15 anos. Em média, os coqueiros infectados por *B. cocophilus* levam em torno de 23 a 28 dias para manifestarem os primeiros sintomas da doença e cerca de 3 a 4 meses para morrerem (THURSTON, 1984). No estágio inicial da doença, os sintomas observados são a presença de folhas basais na cor amarelo-ouro, que logo se tornam necrosadas e se quebram na base. Internamente, o sintoma mais evidente da doença é o surgimento de uma faixa avermelhada de 2 a 4 cm de largura no

estipe do coqueiro, o qual é típico da doença. Esse sintoma, no entanto, varia de acordo com a idade da planta, variedade e condições do plantio (EMBRAPA, 2021).

Quando a doença se torna mais avançada, a copa da planta apresenta um aspecto amarelo-ouro, conforme mostrado na Figura 3, seguido de um tufo central de folhas verdes que se dobram, secam, e, conseqüentemente, morrem (FERREIRA *et al.*, 1998).

Figura 3 - Coqueiro com a doença do anel vermelho.



Fonte: EMBRAPA, 2021.

Como a doença não pode ser curada definitivamente, o controle feito pela eliminação de plantas infectadas pelo nematoide é essencial para minimizar os danos de coqueiros com anel vermelho (EMBRAPA, 1999). Além disso, a implementação de medidas de prevenção, como a inspeção regular das árvores em busca de sinais de infecção e o controle dos vetores da doença é de extrema importância. Quando a plantação apresenta os primeiros sintomas da doença, se torna mais fácil eliminá-la antes que seja transmitida para outras palmeiras.

Uma das medidas atuais de prevenção do anel vermelho é a utilização do Rincoforol sintetizado como isca de armadilhas em coqueiros e dendezeiros para que seja possível capturar o inseto. Em 2002, Oehlschlager *et al.* desenvolveram uma estratégia de captura em massa utilizando uma armadilha a cada 5 hectares em conjunto com a remoção das árvores mortas em plantações distintas de dendezeiros. Na primeira plantação, houve a redução de incidência da doença do anel vermelho de 83%, 88% e 90%, consecutivamente, nos três primeiros anos de uso. Nos cinco anos seguintes, a incidência da doença se manteve 90% abaixo dos valores obtidos antes do uso das armadilhas com feromônio. Em coqueiros, para densidades de 1

armadilha por hectare, observa-se a redução de 80% de árvores adoecidas no primeiro ano (OEHLSCHLAGER, 2016).

3.2 Semioquímicos

Os semioquímicos ou sinais químicos são substâncias químicas produzidas por organismos que modificam o comportamento de outros seres vivos. Os semioquímicos são divididos em dois principais grupos: os feromônios, utilizados na comunicação entre seres de mesma espécie, e os aleloquímicos, utilizados em espécies que se diferem (EMBRAPA, 2004).

A classificação dos feromônios pode ser listada de acordo com a função que é desencadeada no indivíduo receptor da mensagem, conforme indicado na Tabela 1 (NAVARRO *et al.*, 2002).

Tabela 1 - Feromônios mais conhecidos e suas funções nas interações com outros indivíduos.

Feromônio	Funções
Agregação	Atrair indivíduos da mesma espécie para indicar a presença de alimentos.
Alarme	Transmitir um sinal de perigo ou indicar a presença de um inimigo.
Oviposição	Auxiliar as fêmeas na localização de um ambiente ideal para a postura de ovos.
Sexual	Atrair indivíduos do sexo oposto para o acasalamento.
Território ou Marcação	Delimitar territórios com o intuito de minimizar encontros agressivos e indesejáveis.
Trilha	Indicar a fonte de alimento ou o novo sítio de moradia no qual a colônia irá se estabelecer.

Fonte: NAVARRO *et al.*, 2002.

O estudo constante dos feromônios abriu oportunidades para a criação de soluções ligadas ao manejo e controle de pragas em plantações. Por serem compostos químicos ligados à comunicação e aspectos comportamentais, essas substâncias têm se mostrado uma alternativa viável para a diminuição do uso de pesticidas e substâncias químicas no controle de pragas. A detecção de níveis e focos de infestação, redução dos resíduos gerados por pesticidas e maior preservação ao meio ambiente são algumas das vantagens no uso desses compostos (EMBRAPA, 2004).

O monitoramento e controle de insetos e pragas na agricultura é realizado pelo Manejo Integrado de Pragas (MIP) a fim de impor medidas de proteção às lavouras, reduzir impactos

ambientais e de consumo de matérias-primas, bem como minimizar prejuízos econômicos e sociais (ZARBIN; RODRIGUES; LIMA, 2009). Desse modo, o MIP incluiu a utilização de feromônios na agricultura, possibilitando que essas substâncias fossem isoladas, estudadas e sintetizadas em laboratórios (AMBROGI, 2009).

O controle do MIP por comportamento é caracterizado pelo uso de substâncias como hormônios, feromônios e repelentes. O uso de feromônios sintetizados pode ser utilizado na agricultura tanto para controle como para monitoramento (TERRA MAGNA, 2023). No monitoramento, a montagem de armadilhas é essencial para identificar e quantificar as pragas, e, com isso, determinar o momento ideal para intervir com o controle químico.

Alguns métodos empregados no controle químico são a coleta massal e a técnica de confusão. A coleta massal é caracterizada pela instalação de armadilhas antes do período de acasalamento das pragas, e, quando esse período ocorre, há a atração e captura do maior número possível de indivíduos. Por outro lado, a técnica de confusão interrompe ou impede o feromônio sexual sintético entre os insetos do sexo oposto, uma vez que ao saturar a armadilha com o feromônio sexual, o inseto macho se confunde sensorialmente e não consegue encontrar a fêmea. Desse modo, o acasalamento é evitado e há o controle populacional dessa praga (TERRA MAGNA, 2023).

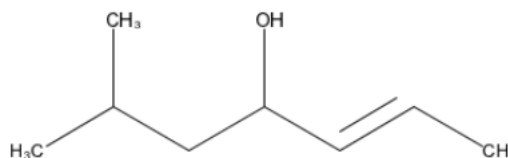
3.3 Rincoforol

O Rincoforol, apesar de poder ser sintetizado, sempre existiu na natureza. Esse composto é o maior constituinte do feromônio de agregação do inseto adulto do *Rhynchophorus palmarum* L, principal agente causador da doença do anel vermelho.

O feromônio, nomeado segundo a IUPAC (2021) como $(\pm)$ 4S,2E-6metil-2- hepten-4-ol, foi inicialmente identificado e isolado por Didier Rochat e seus colaboradores em 1991. Nesse período, o feromônio foi utilizado em técnicas de cromatografia gasosa, aeração e eletroantenografia (ROCHAT, 1991).

No ano posterior, Oehlschlager *et al.* (1992) estudaram a estereoquímica absoluta do Rincoforol natural por meio de experimentos, sendo então definido como (S)(-)(2E)-6-metil-2-hepten-4-ol, como mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Estrutura molecular do feromônio Rincoforol.



Fonte: Autora, 2023.

Algumas rotas de síntese dessa substância foram desenvolvidas e estudadas, como as propostas por Mori *et al.* (1992), Navarro *et al.* (2002) e Bach (2010). A rota desenvolvida por Navarro (2002) se mostrou mais viável economicamente, e, por isso, a metodologia foi aperfeiçoada pela empresa Interacta Química, que em conjunto com a Universidade Federal de Alagoas (UFAL), sintetizaram o feromônio. A empresa foi pioneira na síntese e comercialização do Rincoforol no Brasil.

3.4 Extração e Equilíbrio Líquido-líquido

A extração líquido-líquido (ExLL) é um processo de separação que envolve a transferência seletiva de substâncias entre duas fases líquidas imiscíveis, geralmente uma fase aquosa e uma fase orgânica. Nesse processo, o equilíbrio líquido-líquido (ELL) desempenha um papel fundamental, determinando a distribuição das substâncias entre as fases trabalhadas (BLASCO, 2007).

Para obter uma extração líquido-líquido eficiente, é necessário selecionar solventes adequados que sejam capazes de solubilizar seletivamente as substâncias de interesse (BLASCO, 2007). Além disso, também se faz necessário otimizar parâmetros de operação como a razão de fase, temperatura e tempo de contato entre as fases, para que seja possível alcançar um equilíbrio favorável à transferência de massa das substâncias líquidas.

O equilíbrio líquido-líquido pode ser representado por meio de curvas de distribuição ou coeficientes de partição, que descrevem a relação entre as concentrações das substâncias nas duas fases (NAIDICH *et al.*, 2010). Essas curvas ou coeficientes são úteis para entender a eficiência do processo de extração e para otimizar sistemas de extração líquido-líquido.

O equilíbrio líquido-líquido não é estático e pode ser influenciado por alterações nas condições de operação. Portanto, a compreensão dos princípios do equilíbrio líquido-líquido e

a capacidade de ajustar os parâmetros operacionais de acordo são essenciais para obter uma extração eficiente e seletiva (NAIDICH *et al.*, 2010).

3.4.1 Extração líquido-líquido

A extração líquido-líquido (ExLL) é um processo de separação amplamente utilizado na indústria química e de processos, com o objetivo de transferir seletivamente uma ou mais substâncias de uma fase líquida para outra. Esse método de extração é baseado na diferença de solubilidade das substâncias alvo entre duas fases imiscíveis, geralmente uma fase aquosa e uma fase orgânica (SULZER, 2018).

Geralmente, a ExLL envolve a adição de um solvente adequado à mistura contendo a substância a ser extraída, formando assim duas fases líquidas distintas (SULZER, 2018). Durante a extração, alguns fatores como a proporção das fases líquidas, temperatura, agitação e vazão do solvente influenciam o processo. Nesse sentido, a seleção adequada desses parâmetros é de extrema relevância para a obtenção de uma boa transferência da substância desejada, bem como otimizar a eficiência do processo (CABLÉ *et al.*, 2022).

Substâncias como diclorometano, álcoois, ésteres, acetato de etila e clorofórmio são geralmente utilizadas na extração líquido-líquido. Atualmente, solventes mais sustentáveis como líquidos iônicos (ILs) vêm ocupando espaço por meio da Química Verde (CABLÉ *et al.*, 2022).

A aplicação da ExLL pode ser observada em processos industriais envolvendo separações simultâneas de componentes com diferentes pontos de ebulição, componentes que formam azeótropos, separação envolvendo um componente só em uma mistura de várias substâncias e a separação de componentes originados de soluções eletrolíticas (AKINSUNMADE, 2022). Geralmente, a extração líquido-líquido é realizada em decantadores com misturadores em colunas de extração ou em centrifugas de rotadores (AKINSUNMADE, 2022). A Figura 5 ilustra um esquema de decantador com misturador para laboratório.

Figura 5 - Decantadores com misturadores (*Mixer settler*) para ExLL.



Fonte: AKINSUNMADE, 2022.

O processo de ExLL pode ser contínuo ou em batelada. No processo contínuo, o contato entre uma corrente de alimentação contendo o transportador e o solvente de extração ocorre em vários estágios, enquanto as fases de separação e recuperação acontecem em outra unidade de processamento via sedimentação gravitacional. Por outro lado, no processo em batelada, o primeiro contato e separação de fases ocorrem na mesma coluna (AKINSUNMADE, 2022).

3.4.2 Equilíbrio Líquido-Líquido

O contato com dois ou mais líquidos pode promover a formação de duas ou mais fases em um sistema que vai estabelecer um equilíbrio termodinâmico (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2013). O sistema sempre irá buscar um estado de equilíbrio e, quando o critério de estabilidade é cumprido, a energia livre de Gibbs (G) deve ser a menor possível, conforme a Equação 1:

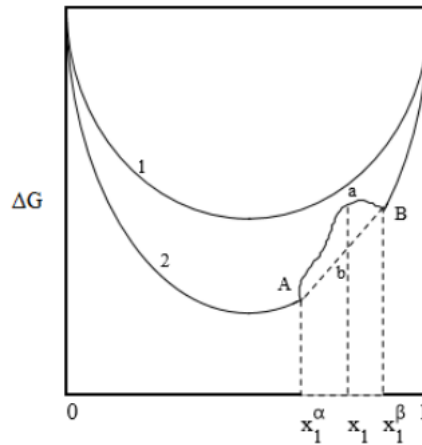
$$dG_{T,P} \leq 0 \quad (01)$$

De acordo com a Equação 1, processos irreversíveis à temperatura e pressão constante ocorrem na direção da minimização da energia de Gibbs. Quando duas substâncias estão misturadas e não há formação de uma solução monofásica, diz-se que $dG \geq 0$, ou seja, que o

critério de equilíbrio não foi atingido. Entretanto, quando o equilíbrio termodinâmico for obtido, é válido afirmar que o equilíbrio líquido-líquido (ELL) foi também conquistado (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2013).

Na Figura 6, é possível observar duas curvas, onde a curva 1 representa uma mistura binária homogênea, enquanto a curva 2 ilustra uma mistura com miscibilidade parcial, onde entre os pontos A e B ocorre a formação de duas fases. A linha cheia entre os pontos A e B representa a fase homogênea, enquanto a linha tracejada corresponde à separação em duas fases. Nesse sentido, a situação representada pelo ponto b corresponde ao sistema mais estável pelo fato da energia de Gibbs ser menor em relação ao ponto a.

Figura 6 – Energia de Gibbs em mistura de completa (1) e parcial (2) miscibilidade.



Fonte: SANDLER, 1998.

Um sistema com substâncias líquidas requer igualdade de todos os potenciais que podem causar mudanças, logo, partindo da energia de Gibbs para um sistema aberto, a equação torna-se função também do número de mols das espécies químicas presentes, visto que a matéria pode entrar e sair do sistema. Dessa forma, obtém-se a Equação 2:

$$d(nG) = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \sum_i \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} dn_i \quad (02)$$

O último termo da equação é conhecido como potencial químico da espécie i e recebe um símbolo próprio (μ_i), conforme Equação 3.

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (03)$$

Substituindo o potencial químico (μ_i) e substituindo as derivadas parciais por (nV) e $-(nS)$ na Equação 2, obtém-se:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (04)$$

Em um sistema fechado bifásico em equilíbrio, quando cada fase está aberta uma para a outra, há transferência de massa entre as fases, logo, a Equação 4 é aplicada entre as fases α e β . Quando ocorre o equilíbrio, a temperatura e pressão são uniformes, assim, a Equação 5 expressa a energia de Gibbs total para o sistema binário como sendo:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (05)$$

Para um sistema fechado, a energia de Gibbs também pode ser descrita sem os termos do potencial químico, logo, obtém-se a Equação 6:

$$\sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (06)$$

Iguala-se as equações, considerando que as variações do número de mols da espécie i ocorrem devido à transferência de massa entre as fases. Dessa forma, reorganizando a equação, observa-se que o potencial químico de cada espécie é o mesmo em todas as fases (Equação 7).

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (07)$$

Entretanto, o potencial químico é um modelo pouco utilizado na avaliação do equilíbrio químico em virtude de suas limitações matemáticas, se tratando de uma solução de líquidos, o potencial químico pode ser definido em relação à fugacidade (f), conforme a Equação 8.

$$d\mu_i = RT d \ln \hat{f}_i \quad (08)$$

A fugacidade, por sua vez, possui maior aplicabilidade na avaliação do equilíbrio termodinâmico de fases, especialmente em aplicações nas áreas de engenharia. O critério de isofugacidade para a espécie i em π fases, dadas as mesmas condições de temperatura (equilíbrio térmico) e pressão (equilíbrio mecânico), pode ser representado pela Equação 9 abaixo.

$$\widehat{f}_l^\alpha = \widehat{f}_l^\beta \dots = \widehat{f}_l^\pi \quad (09)$$

Nesse sentido, ao introduzir os coeficientes de atividade (γ), a equação torna-se:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha f_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta f_i^\beta \quad (10)$$

Para a espécie pura existindo como líquido na temperatura do sistema, a fugacidade é igual em todas as fases, logo:

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad (11)$$

O grau de separação entre os componentes do ELL pode ser quantificado e analisado através de uma constante conhecida como coeficiente de partição ou constante de distribuição. O coeficiente de partição (K') é definido pela razão da concentração a fase orgânica (produto desejado) pela concentração da fase aquosa, conforme mostrado na Equação 12 (AKINSUNMADE, 2022).

$$K' = \frac{C_{org}}{C_{aq}} \quad (12)$$

onde K' é o coeficiente de partição ou distribuição; C_{org} é a concentração do soluto na fase orgânica e C_{aq} é a concentração do soluto na fase aquosa.

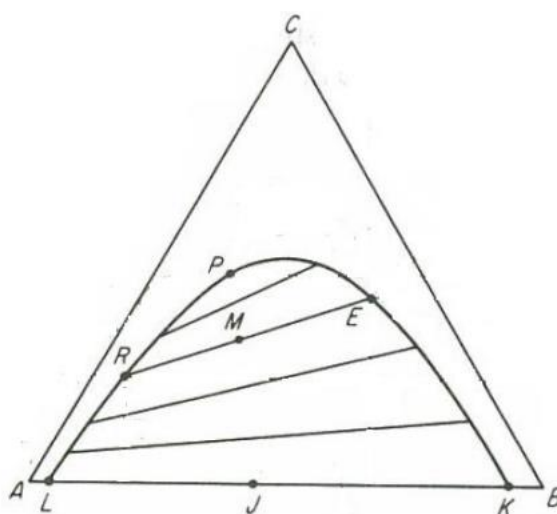
Na indústria, é comum a existência de processos em que ocorre a transferência de massa entre substâncias, fazendo-se necessário o conhecimento do equilíbrio de fases para análise, simulação e otimização do processo.

O sistema envolvido na síntese e purificação do Rincoforol é caracterizado por misturas heterogêneas, logo, o equilíbrio bifásico é observado com o produto, água e outros solventes. Além disso, nota-se que o processo é dependente de variáveis como a temperatura e quantidade de reagentes, sendo de fundamental importância a compreensão da influência dessas condições operacionais sobre o equilíbrio líquido-líquido envolvido na purificação.

3.4.3 Diagramas Ternários

De acordo com Treybal *et al.* (1981), a concentração e as quantidades das substâncias envolvidas em sistemas de sistemas de equilíbrio envolvendo três componentes podem ser representadas através de um sistema de coordenadas em um triângulo equilátero conhecido como diagrama ternário, conforme observado na Figura 7.

Figura 7 – Representação de diagrama ternário com três componentes.



Fonte: CASTRO, 2014.

Cada vértice do triângulo representa um componente puro e qualquer ponto entre um dos lados representa uma mistura binária. De acordo com a Figura 7, o líquido C se dissolve totalmente nos líquidos A e B, enquanto a mistura binária AB é parcialmente solúvel. Os pontos R e E formam a linha conhecida como *tie line*, onde representa as composições das fases em equilíbrio. De maneira geral, as *tie lines* representam as proporções relativas das fases líquidas em equilíbrio de determinado ponto do diagrama ternário. Cada ponto ao longo da *tie line* representa uma combinação específica de composições das fases líquidas e a posição da *tie line* no diagrama indica a distribuição relativa dos componentes entre as fases líquidas.

Além disso, os diagramas ternários podem ser utilizados para prever regiões de miscibilidade entre as fases líquidas e fornecer informações sobre a solubilidade dos componentes em diferentes composições e temperaturas. Essas informações são cruciais para o projeto e otimização de processos de extração líquido-líquido, onde a compreensão das regiões de equilíbrio e das proporções das fases líquidas é fundamental para obter um processo eficiente

e seletivo (TREYBAL *et al.*, 1980). No sistema simulado no trabalho, o processo estudado envolve quatro componentes: Rincoforol, água, THF e acetato de etila, podendo ser trabalhado com um diagrama quaternário.

3.5 Modelos Termodinâmicos

O pesquisador pioneiro na investigação do comportamento de soluções líquidas em diferentes tipos de equilíbrios termodinâmicos foi Wilson (1964), ao desenvolver uma equação que correlacionasse os dados de equilíbrio-vapor. Com o decorrer dos anos, outros modelos de composição local alternativos foram criados a fim de aprimorar o desenvolvido por Wilson.

O modelo *Non-Random Two Liquid* (NRTL), por exemplo, é um modelo que permite obter parâmetros de interação binária entre componentes da mistura por meio da regressão de dados experimentais (BASSO, 2013; SENA, 2014). Outro modelo bastante conhecido é o *Universal quase-chemical*, ou UNIQUAC, que pode representar sistemas binários e multicomponentes (PRAUSNITZ & ANDERSON, 1978). Para a determinação dos coeficientes de atividade por meio das contribuições das unidades estruturais da mistura líquida, utiliza-se o modelo *Universal quase-chemical Functional group Activity Coefficient* (UNIFAC).

Modelos como esses são altamente aplicados em processos de simulação e otimização em sistemas químicos, visto que eles são capazes de correlacionar com precisão o equilíbrio de fases observado. Além disso, fornecem condições favoráveis para a operação e/ou ampliação do projeto, além de auxiliar na escolha adequada de parâmetros como a quantidade de reagentes, tipos de solventes, temperatura e pressão (OLIVEIRA *et al.*, 2011).

Mesmo que apresentem algumas limitações relacionadas a parâmetros como temperatura e pressão, os modelos termodinâmicos acima são altamente utilizados em sistemas ELL (OLIVEIRA *et al.*, 2011; MADURO, 2009; SANTOS, 2015). No sistema contendo THF + Rincoforol + água + acetato de etila, é possível realizar uma predição da purificação utilizando o modelo UNIFAC.

3.5.1 Modelo *Uniquac Functional-group Activity Coefficients* (UNIFAC)

O modelo UNIFAC (*Universal Quasi-Chemical Functional Group Activity Coefficient*) é um modelo termodinâmico de contribuição de grupos utilizado para prever os coeficientes de atividade de componentes em misturas líquidas complexas. O modelo foi proposto por

Fredenslund, Jones e Prausnitz em 1975 e, desde então, tem sido extensivamente utilizado na modelagem termodinâmica de sistemas complexos, especialmente em equilíbrios líquido-líquido (SANDLER, 1999).

O modelo UNIFAC é baseado na teoria da solução quase-química, que considera as interações entre grupos funcionais nos componentes da mistura. Ele utiliza as contribuições de Gibbs de cada grupo funcional e as interações entre os grupos funcionais para calcular os coeficientes de atividade dos componentes em uma mistura líquida. Com isso, é possível prever o equilíbrio de fases.

A equação do coeficiente de atividade UNIFAC para o componente i em uma mistura com o termo combinatório e residual, pode ser escrita conforme a Equação 12 (SMITH, VAN NESS, ABBOTT, 2013).

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{residual} \quad (12)$$

Onde o termo combinatório pode ser determinado por:

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + 1 - \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) - \left(\frac{z}{2} \right) \left[\ln \left(\frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) + 1 - \left(\frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) \right] \quad (13)$$

Onde θ_i é a fração da área superficial, Φ_i é a fração do volume molecular e z é o número de coordenação que é igual a 10. As Equações 14 e 15 mostram como esses parâmetros são calculados.

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (14)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (15)$$

Os termos r_i e q_j são obtidos pelas Equações 16 e 17 abaixo.

$$r_i = \sum_k^{NG} v_{ki} R_k \quad (16)$$

$$q_i = \sum_k^{NG} v_{ki} Q_k \quad (17)$$

Partindo da premissa da solução em grupos, a parte residual do coeficiente de atividade é dada por:

$$\ln \gamma_i^{res} = \sum_k^{NG} v_{ki} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i] \quad (18)$$

Onde Γ_k e Γ_k^i são os coeficientes de atividade de determinado grupo na composição de uma mistura.

O modelo UNIFAC foi o escolhido para o trabalho já que ele capaz de prever com precisão as propriedades termodinâmicas de misturas que contém compostos orgânicos complexos como álcoois, ésteres e cetonas. No caso da simulação da purificação do Rincoforol, o estudo do ELL no sistema Rincoforol + THF + água é viável, sendo possível alterar parâmetros como volume de solventes e temperatura para verificar as melhores condições de purificação.

3.5.2 Modelo *Non-Random Two-Liquid* (NRTL)

O modelo termodinâmico NRTL (*Non-Random Two-Liquid*) é uma equação de estado utilizada para prever o equilíbrio de fases em sistemas multicomponentes. Este modelo é amplamente utilizado na indústria química para projetar e otimizar processos de separação, tais como a destilação, extração líquido-líquido e cristalização (GMEHLING, 1977).

O modelo foi proposto em 1977 por Gmehling, Málek e Prausnitz e é baseado na teoria da solução regular. Ele descreve as interações intermoleculares em soluções multicomponentes por meio de parâmetros de interação binária entre cada par de componentes. Esses parâmetros são obtidos a partir de dados experimentais de equilíbrio de fases e são usados para calcular as propriedades termodinâmicas da mistura (GMEHLING, 1977). O modelo pode ser utilizado em sistemas de equilíbrio líquido-líquido (ELL), líquido-líquido-vapor (ELLV) e líquido-vapor (ELV) de misturas não eletrolíticas e com propriedades não ideais, contendo compostos polares ou apolares.

No NRTL, três parâmetros de interação são ajustados e eles podem ser expostos nas Equações 19 a 23 abaixo.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left[\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{kj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right] \quad (19)$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} = \frac{(a_{ij} - a_{jj})}{RT} \quad (\tau_{ij} \neq \tau_{ji}) \quad (20)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (\alpha_{ij} \neq \alpha_{ji}) \quad (21)$$

$$\tau_{ij} = \tau_{0ij} + \tau_{1ij} \cdot T \quad (22)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{0ij} + \alpha_{1ij} \cdot T \quad (23)$$

Onde α_{ij} corresponde ao parâmetro da não aleatoriedade da mistura. Os parâmetros Δg_{ij} e Δg_{ji} 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} (HENLEY, 1981).

Uma das principais vantagens do modelo NRTL é sua capacidade de prever o equilíbrio de fases líquido-líquido em sistemas complexos e não ideais, como misturas azeotrópicas e sistemas com múltiplos pontos críticos. Além disso, o modelo é relativamente fácil de implementar e pode ser usado para prever as propriedades termodinâmicas de misturas de componentes diversos. No entanto, assim como outros modelos termodinâmicos, o NRTL também apresenta algumas limitações, não sendo ideal para sistemas em que ocorrem reações químicas, além de que o modelo não leva muito em conta os efeitos causados pela temperatura e pressão nas propriedades da mistura (HENLEY, 1981)

3.5.3 Modelo *Universal Quasi-Chemical* (UNIQUAC)

O modelo termodinâmico UNIQUAC (*Universal Quasi-Chemical*) é uma das equações de estado mais utilizadas para prever o equilíbrio de fases de sistemas multicomponentes. Ele foi desenvolvido por Prausnitz, Lichtenthaler e de Azevedo em 1975 e é baseado na teoria da solução química, que considera as interações intermoleculares entre espécies em uma solução (GMEHLING, 1977).

O modelo é capaz de prever o equilíbrio de fases em misturas que contenham compostos orgânicos e inorgânicos, e é particularmente útil para misturas com solventes polares como água e álcoois. Nesse sentido, o UNIQUAC considera cada componente em uma mistura como uma combinação de grupos moleculares, onde cada um com um parâmetro característico que

descreve a energia livre de interação com outros grupos. O modelo é capaz de prever coeficientes de atividade para cada componente em uma mistura, permitindo a previsão de equilíbrio de fases em diferentes condições de temperatura, pressão e composição (SANDLER, 1999).

A Equação 24 representa esse modelo e é baseada na energia livre de Gibbs em excesso (g^E), levando em consideração o valor residual e combinatório.

$$\frac{g^E}{RT} = \left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\text{combinatorial}} + \left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\text{residual}} \quad (24)$$

O termo combinatório é calculado por meio dos dados de componentes puros, enquanto o termo residual é obtido por meio dos parâmetros binários para pares específicos de moléculas. Diante disso, em um sistema binário, tem-se:

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\text{Combinatorial}} = x_1 \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2}{x_2} + \left(\frac{z}{2}\right) \left(q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2} \right) \quad (25)$$

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_{\text{Residual}} = -q'_1 x_1 \ln(\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}) - q'_2 x_2 \ln(\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}) \quad (26)$$

Onde z é o número de coordenação igual a 10; θ_i e θ_i' são as frações de área; Φ_i é a fração segmentada; τ_{21} , τ_{12} são os parâmetros ajustáveis. Os coeficientes de atividade do UNIQUAC, em uma mistura binária, são demonstrados nas Equações 27 e 28.

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\Phi_1} + \Phi_2 \left(l_1 - \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) - q'_1 \ln(\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}) + \theta'_2 q'_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}} \right) \quad (27)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{\Phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\Phi_2} + \Phi_1 \left(l_2 - \frac{r_2}{r_1} l_1 \right) - q'_2 \ln(\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}) + \theta'_1 q'_2 \left(\frac{\tau_{12}}{\theta'_2 + \theta'_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta'_1 + \theta'_2 \tau_{21}} \right) \quad (28)$$

Onde Δu_{12} e Δu_{21} são conhecidos como as energias características de interação; r_i o volume da molécula, q_i a constante referente à área superficial da molécula e q_i' a área superficial para as moléculas da água e de álcoois (SENA, 2014). O modelo UNIQUAC é amplamente utilizado em processos complexos da engenharia química como a produção de polímeros e biocombustíveis.

3.6 Planejamento fatorial completo

O planejamento fatorial completo é uma metodologia estatística amplamente utilizada na pesquisa científica e na indústria para investigar a influência de múltiplos fatores em um determinado processo ou sistema (MONTGOMERY, 2003). Essa abordagem permite a análise simultânea de diversos fatores em diferentes níveis, com o objetivo de identificar e compreender as relações entre essas variáveis, bem como suas interações, visando otimizar o processo em estudo.

O planejamento é especialmente relevante quando se deseja explorar os efeitos das variáveis de interesse e suas interações de forma sistemática, evitando o desperdício de recursos em experimentos isolados. Nesse sentido, é possível determinar como as mudanças em cada variável influenciam a resposta do sistema, bem como identificar combinações ótimas de fatores que levem a resultados desejados (NETO *et al.* 2001).

Como exemplo de planejamento fatorial a ser citado, tem-se o "2³", que representa um planejamento com três fatores, cada um em dois níveis distintos. Nesse cenário, são investigadas três variáveis simultaneamente e cada uma delas é testada em dois níveis de intensidade, totalizando 8 experimentos (2ⁿ, sendo "n" o número de fatores). Cada combinação de níveis é avaliada para analisar o efeito individual de cada fator e as possíveis interações entre eles (MONTGOMERY, 2003). Através de análises de tabelas de variância como a ANOVA, é possível determinar quais fatores são estaticamente significativos e seus efeitos (SIRQUEIRA, 2009). Há também o teste F, que avalia por meio de um limite de confiança de 95%, o nível de significância dos efeitos. Uma outra ferramenta para estudo dos efeitos é a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), onde é analisado os efeitos e interações por meio de modelos empíricos (MUNIZ, 2008).

Ao se utilizar um ponto central no planejamento estatístico, um terceiro nível é adicionado em cada fator, sendo viável realizar o estudo através da MSR e quantificar a significância da possível curvatura e os erros associados aos efeitos individuais e de interações (MUNIZ, 2008).

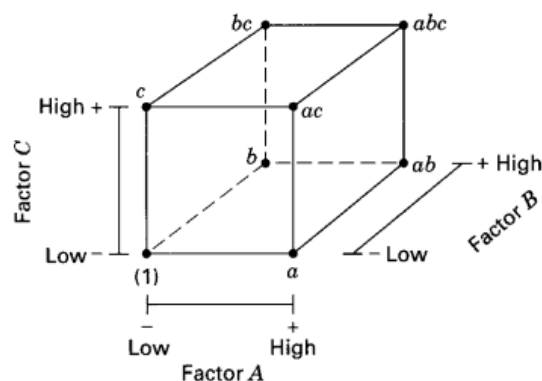
Considerando um planejamento fatorial completo com três fatores (x_1, x_2, x_3), o modelo estatístico matemático pode ser descrito de acordo com a Equação 29 (NETO *et al.* 2001).

$$\begin{aligned}
 y(x_1, x_2, x_3) = & \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 \\
 & + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \\
 & + \beta_{123} x_1 x_2 x_3 + \varepsilon(x_1, x_2, x_3)
 \end{aligned}
 \tag{29}$$

Onde β_0 é o valor populacional da média de todas as respostas do planejamento, e $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_{12}, \beta_{13}, \beta_{23}$ e β_{123} são os valores populacionais dos dois efeitos principais e do efeito de interação, por unidade de $x_1, x_2, e x_3$, enquanto que $\varepsilon(x_1, x_2, x_3)$ é o erro aleatório associado à resposta $y(x_1, x_2, x_3)$.

O planejamento fatorial também pode ter uma interpretação geométrica dos efeitos testados. A Figura 8 ilustra a interpretação geométrica de um planejamento fatorial 2^3 , cujo fatores são a A, B e C, e cada um contém seu nível inferior e superior, enquanto os efeitos podem ser observados entre faces opostas e entre planos diagonais.

Figura 8 - Interpretação geométrica dos efeitos do planejamento 2^3 .



Fonte: NETO *et al.*, 2001.

No caso da purificação do Rincoforol, a influência e efeitos gerados pelos fatores de vazão da fase orgânica, temperatura e vazão de água serão fatores estudados e discutidos em um planejamento fatorial completo 2^3 com ponto central.

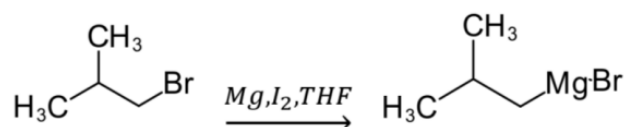
4. METODOLOGIA

Nesta seção, serão apresentadas as atividades desenvolvidas no trabalho. Inicialmente, foi feito um acompanhamento do processo de produção do feromônio Rincoforol, envolvendo sua síntese e purificação. Em seguida, foram realizadas simulações das duas etapas de purificação do Rincoforol, utilizando o modelo termodinâmico UNIFAC. Com isso, foi possível verificar a influência da temperatura e das vazões de solvente e de água utilizados no coeficiente de partição do Rincoforol, decorrente da formação de equilíbrio líquido-líquido (ELL) nas etapas avaliadas. Por fim, a partir da coleta de dados operacionais, um planejamento fatorial completo 2^3 foi realizado para analisar os efeitos das variáveis envolvidas.

4.1 Síntese e Purificação do Rincoforol

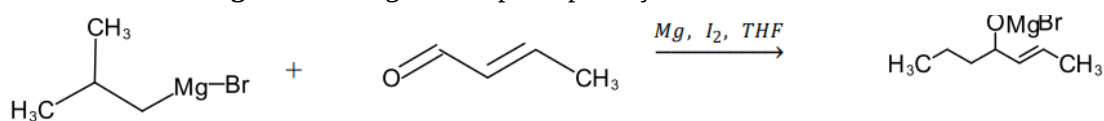
A síntese do Rincoforol realizada pela empresa Interacta Química segue uma metodologia adaptada de Navarro *et al.* (2002), que compreende a reação de Grignard, fazendo-se reagir 2,36 mols de 1-bromo-2-metilpropano com 2,06 mols de magnésio sólido, na presença de um cristal de iodo, que exerce a função de catalisador, estando o meio reacional diluído em tetraidrofurano (THF) (6,16 mols). Com isso, forma-se o brometo de isobutilmagnésio, conforme ilustrado na Figura 9, e essa substância é conhecida como composto de Grignard.

Figura 9 – Primeira etapa da produção do Rincoforol.



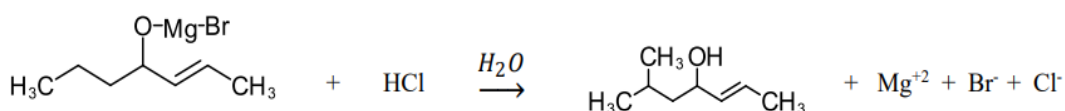
Fonte: Navarro *et al.*, 2002 (Adaptado).

A etapa seguinte corresponde à reação de Grignard, fazendo-se reagir 1,03 mols de crotonaldeído com o isobutilmagnésio, sendo acrescentado antes dessa reação 3,08 mols de THF. O esquema reacional dessa etapa está mostrado na Figura 10.

Figura 10 – Segunda etapa da produção do Rincoforol.

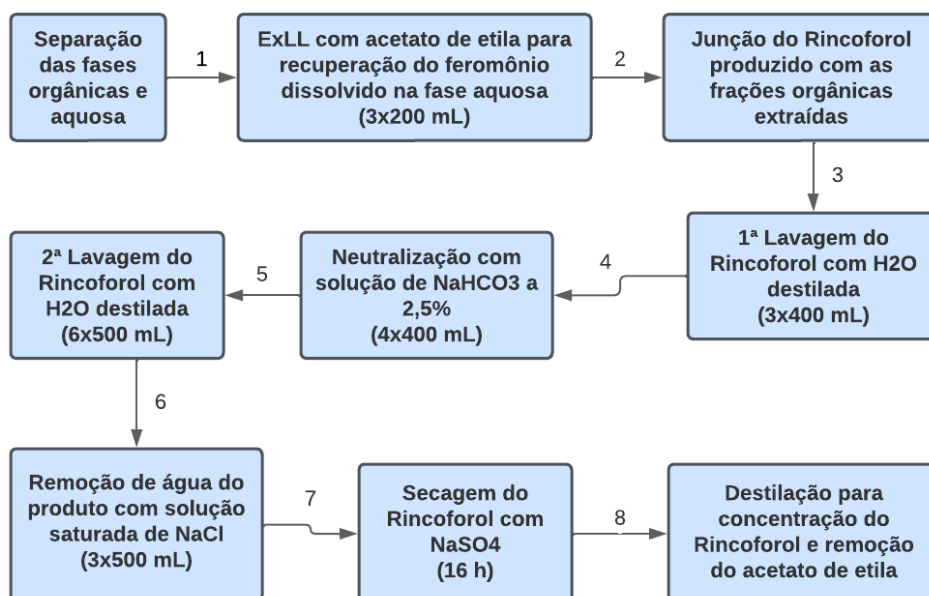
Fonte: Navarro *et al.*, 2002 (Adaptado).

Na terceira etapa, tem-se a reação entre o alcóxido e ácido clorídrico diluído (10%) para efetiva formação do álcool secundário desejado, conforme mostrado na Figura 11. Essa reação alcança, geralmente, um rendimento de até 98% (FREITAS *et al.*, 2011).

Figura 11 – Terceira etapa da produção do Rincoforol.

Fonte: Navarro *et al.*, 2002 (Adaptado).

Após a execução da última etapa, são obtidas duas fases no sistema: a fase orgânica, menos densa, contendo o feromônio sintetizado, e a fase aquosa, composta de frações do Rincoforol e subprodutos reacionais. A fim de obter o produto em sua forma mais pura, é efetuada a purificação do feromônio. Esse processo envolve uma série de etapas de extração líquido-líquido, cuja metodologia compõe o Procedimento de Operação Padrão (POP) empregado, em sua maioria, no pós-tratamento de orgânicos sintéticos. As etapas da purificação do Rincoforol estão detalhadas no fluxograma da Figura 12.

Figura 12 – Processo seguido para a purificação do Rincoforol.

Fonte: Autora, 2023.

Após a destilação, o Rincoforol produzido está pronto para ser formulado e comercializado. A densidade do produto foi aferida utilizando um densímetro portátil Kyoto Eletrônica (KEM) modelo DA-130N, cujo resultado está apresentado na Tabela 3, assim como constam outras propriedades físico-químicas do feromônio disponibilizadas na Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos (NBR14725) (FISQP, 2011).

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do feromônio sintético Rincoforol.

Propriedades físico-químicas	Descrição
Grupo químico	Álcool alifático
Densidade (g/cm ³)	0,8826 g/mL a 25° C
pH	3,13
Solubilidade	Imiscível em água; altamente solúvel em álcool
Inflamabilidade	Inflamável

Fonte: Autora, 2023.

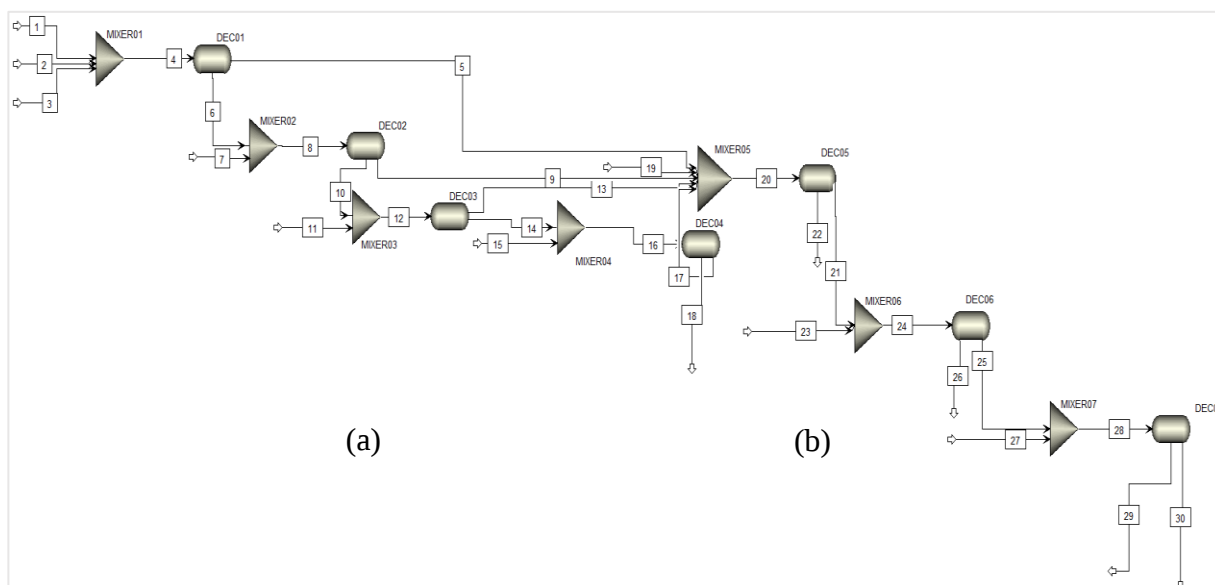
Atualmente, a metodologia da purificação do feromônio é eficaz, contudo, a liberação da quantidade de efluentes e variação de temperatura utilizadas no processo podem ser melhor estudadas utilizando um *software* termodinâmico.

4.2 Simulação e otimização da purificação do Rincoforol

A purificação do Rincoforol envolve etapas de equilíbrio líquido-líquido (ELL) entre os componentes majoritários presentes no sistema ao final da síntese, como o THF, água e Rincoforol, além das soluções eletrolíticas de NaCl e NaHCO_3 empregadas. No entanto, os dados de interação desses compostos são ausentes na literatura, limitando a simulação em termos de etapas do processo e modelos termodinâmicos utilizados (OLIVERA *et al.*, 2011). Diante disso, no presente trabalho, foram realizadas simulações termodinâmicas utilizando o *software* Aspen Plus na versão 11, empregando o modelo termodinâmico UNIFAC, específico para ELL (UNIF-LL), com parâmetros dados por Magnussen *et al.* (1981).

As simulações se restringiram às etapas de extração líquido-líquido (ExLL) com acetato de etila e a primeira purificação da fase orgânica com água destilada, envolvendo os seguintes componentes: água, acetato de etila, THF e Rincoforol. O fluxograma desse processo está apresentado na Figura 13, que foi montado a partir do procedimento realizado em escala de bancada, cuja produção é realizada em batelada. O funil de separação empregado nas etapas de extração e purificação foi representado por decantadores simples e misturadores.

Figura 13 - Fluxograma geral das etapas simuladas no Aspen Plus v.11 referentes à purificação do Rincoforol. (a) Primeira etapa da ExLL e (b) Purificação da fase orgânica com água destilada.

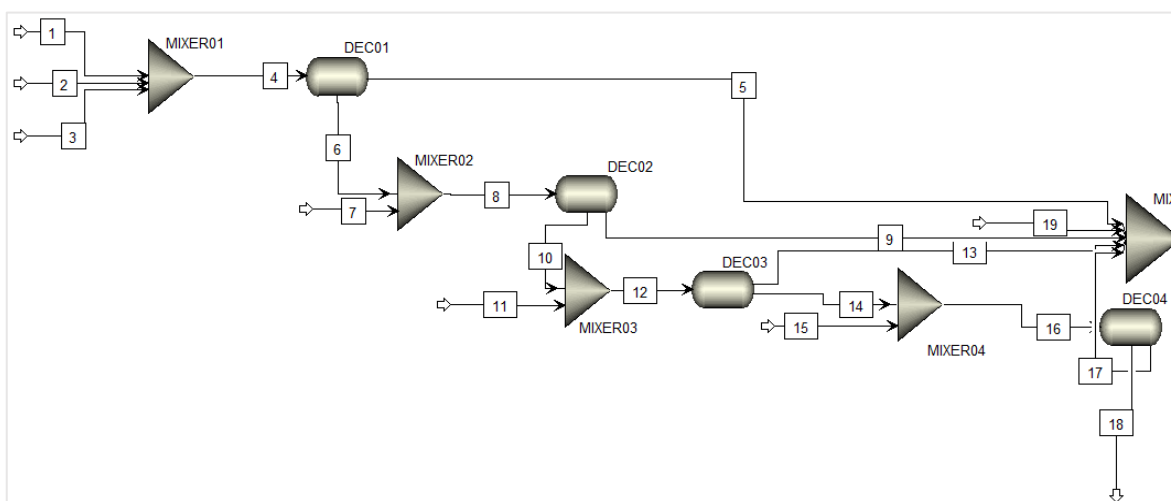


Fonte: Autora, 2023.

4.2.1 Simulação da etapa de extração líquido-líquido com acetato de etila

Primeiramente, o estudo enfatizou o processo de ExLL, Figura 14, a fim de determinar a vazão do solvente acetato de etila que favorecia uma maior recuperação de frações de Rincoforol dissolvidas na fase aquosa. Após a execução da simulação, os dados foram organizados em uma planilha do Microsoft Excel, para que fosse possível realizar as observações necessárias.

Figura 14 – Fluxograma da primeira etapa de ExLL da purificação do Rincoforol.



Fonte: Autora, 2023.

As correntes de alimentação 1, 2 e 3 correspondem ao Rincoforol, ao THF e a água, os quais apresentam vazões mássicas de 0,669, 0,657 e 1,000 kg/h, respectivamente. Essas correntes se misturam e compõem o primeiro ELL no decantador 1 (DEC01). Como ocorre operacionalmente, o produto (corrente 5) é separado da fase aquosa (corrente 6), para que seja possível dar início às extrações com acetato de etila em triplicata (correntes 7, 11, 15).

Os volumes e as respectivas vazões de acetato que foram analisadas no Aspen Plus para essa primeira etapa de purificação podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3 - Volume e vazão de acetato que foram estudados na primeira etapa de purificação.

Solvente	Acetato de etila			
Volume (mL)	50	100	150	200
Vazão mássica (kg/h)	0,045	0,090	0,135	0,180

Fonte: Autora, 2023.

Ao final da terceira extração, a fase aquosa é descartada (corrente 18) e as fases orgânicas provenientes de cada extração (correntes 9, 13, e 17) se unem à corrente 5 no MIXER 05 para que a purificação do Rincoforol seja de fato iniciada.

A eficiência de extração foi avaliada a partir dos valores obtidos do coeficiente de distribuição, calculado a partir da Equação 30.

$$K_{Rincoforol} = \frac{x_{orgânica}}{x_{aquosa}} \quad (30)$$

onde $x_{orgânica}$ e x_{aquosa} são as frações molares do Rincoforol nas fases orgânica e aquosa, respectivamente.

Como é desejável obter uma boa quantidade do feromônio purificado, então, quanto maior for a concentração do soluto na fase orgânica, maior vai ser a quantidade de Rincoforol recuperado. Ou seja, quanto maior for o valor de $K_{Rincoforol}$, mais satisfatório é o resultado obtido na etapa de extração.

4.2.2 Simulação e otimização da etapa de purificação com água destilada

Para avaliação da segunda etapa da recuperação do Rincoforol, purificação com água destilada, foi proposto um estudo de otimização desse processo, visto que há um volume significativo de efluente gerado. Nesse sentido, diferentes vazões de água foram estudadas no planejamento fatorial completo ²³ e na simulação do Aspen Plus, conforme Tabela 4.

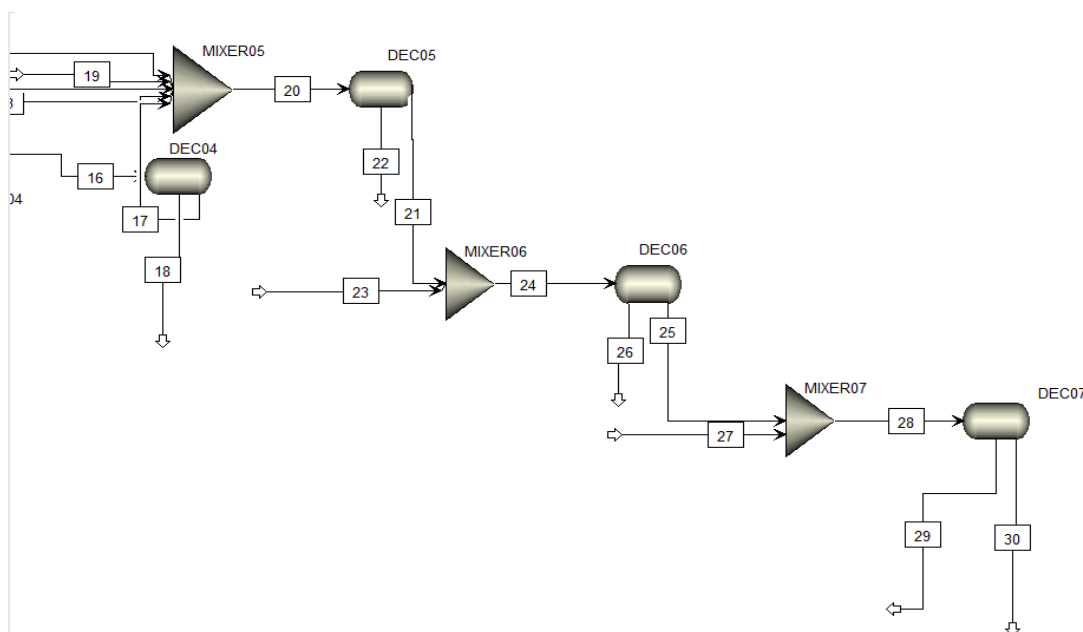
Tabela 4 - Volume e vazão de água destilada que foram estudadas na segunda etapa de purificação.

Solvente	Água destilada			
Volume (mL)	200	300	400	500
Vazão mássica (kg/h)	0,200	0,300	0,400	0,500

Fonte: Autora, 2023.

Para o caso do planejamento fatorial completo, ele foi realizado a fim de avaliar a influência das variáveis: vazão da fase orgânica (kg/h), vazão de água (kg/h) e temperatura (°C). A vazão da fase orgânica foi definida a partir do Rincoforol inicialmente obtido (corrente 5) com as frações orgânicas resultantes da primeira etapa (extração líquido-líquido com acetato de etila; correntes 9, 13 e 17). A purificação da fase orgânica com água destilada é realizada em triplicata, sendo as correntes 19, 23 e 27, as entradas de água no sistema, de acordo com a Figura 15. Nesse estudo, o coeficiente de partição também foi a variável resposta avaliada.

Figura 15 - Fluxograma da purificação da fase orgânica com água destilada.



Fonte: Autora, 2023

O planejamento fatorial completo 2^3 foi composto por 8 ensaios, adicionado aos 4 pontos centrais, totalizando 12 simulações. O tratamento dos dados obtidos foi realizado com o auxílio do *software* STATISTICA versão 7.0. Os três fatores estudados foram avaliados em dois níveis, inferior (-1) e superior (+1), incluindo o ponto central. Os valores atribuídos a cada variável nos níveis investigados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Variáveis analisadas no planejamento fatorial experimental 2^3 .

Fatores	Níveis		
	-1	0	+1
Vazão da fase orgânica (kg/h)	1,68	1,82	1,96
Vazão de água (kg/h)	0,20	0,35	0,50
Temperatura (°C)	10	20	30

Fonte: Autora, 2023.

Após à realização do planejamento fatorial completo 2^3 , a simulação no *software* Aspen Plus referente à segunda etapa de purificação foi realizada, a fim de confirmar as melhores condições de lavagem com água destilada.

5. RESULTADOS

Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos primeiramente pela realização da simulação da purificação do feromônio Rincoforol, executadas no *software* Aspen Plus v.11, utilizando o modelo termodinâmico UNIFAC. Em seguida, os resultados do planejamento fatorial completo 2^3 , realizado no *software* STATISTICA v. 7.0, serão ilustrados.

5.1 Simulação e otimização purificação do Rincoforol

5.1.1 Simulação da etapa de extração líquido-líquido com acetato de etila

A Tabela 6 ilustra os resultados obtidos dos coeficientes de partição do Rincoforol (K_{Rinco}) para a primeira etapa de purificação com acetato de etila, calculados com base nas frações molares obtidas nas simulações pelo Aspen Plus.

Inicialmente, foram investigados os efeitos da temperatura e da vazão do solvente na etapa de extração líquido-líquido (ExLL), mantendo fixa a vazão mássica da água (0,200 kg/h). As simulações foram realizadas em triplicata.

Tabela 6 - Resultados obtidos do coeficiente de partição do Rincoforol em função da temperatura e da vazão de solvente na etapa de ExLL.

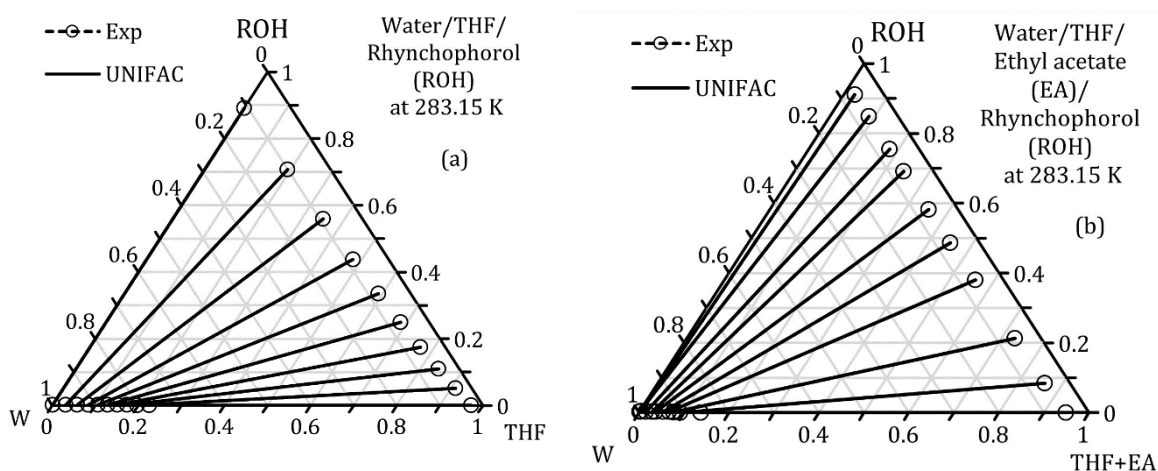
Temperatura (°C)	Nº de etapas	Acetato (kg/h)	K_{Rinco}	Acetato (kg/h)	K_{Rinco}	Acetato (kg/h)	K_{Rinco}	Acetato (kg/h)	K_{Rinco}
10 °C	1	0,045	$2,62 \cdot 10^4$	0,10	$6,14 \cdot 10^4$	0,15	$9,52 \cdot 10^4$	0,20	$1,24 \cdot 10^5$
	2		$1,22 \cdot 10^5$		$2,31 \cdot 10^5$		$2,89 \cdot 10^5$		$3,19 \cdot 10^5$
	3		$2,19 \cdot 10^5$		$3,25 \cdot 10^5$		$3,55 \cdot 10^5$		$3,66 \cdot 10^5$
20 °C	1	0,045	$1,46 \cdot 10^4$	0,10	$3,27 \cdot 10^4$	0,15	$4,98 \cdot 10^4$	0,20	$6,48 \cdot 10^4$
	2		$6,11 \cdot 10^4$		$1,16 \cdot 10^5$		$1,47 \cdot 10^5$		$1,64 \cdot 10^5$
	3		$1,08 \cdot 10^4$		$1,66 \cdot 10^5$		$1,84 \cdot 10^5$		$1,91 \cdot 10^4$
30 °C	1	0,045	$8,73 \cdot 10^3$	0,10	$1,87 \cdot 10^4$	0,15	$2,80 \cdot 10^4$	0,20	$2,38 \cdot 10^3$
	2		$3,30 \cdot 10^4$		$2,25 \cdot 10^4$		$8,02 \cdot 10^4$		$4,60 \cdot 10^3$
	3		$5,70 \cdot 10^4$		$9,06 \cdot 10^4$		$1,02 \cdot 10^5$		$5,17 \cdot 10^3$

Fonte: Autora, 2023.

Os resultados indicam que uma vazão maior de solvente, de 0,20 kg/h (200 mL) a 10 °C, resulta em uma recuperação mais eficiente do Rincoforol solubilizado na fase aquosa, posto

que o coeficiente de partição é o maior observado. Além disso, a temperatura mostrou-se um fator significativo no K_{Rinco} sobre a ELL estabelecida, ao se observar que as simulações à 10 °C apresentaram um maior valor do coeficiente, como foi esperado. Isso foi evidenciado devido à redução da solubilidade entre os componentes e a inclinação um pouco mais favorável das linhas de amarração, conforme os diagramas ternários e quaternários preditos por UNIFAC-ELL à 10°C, apresentados na Figura 16.

Figura 16 - Diagramas de ELL ternário e quaternário, respectivamente.



Fonte: Autora, 2023.

Os diagramas observados foram gerados por meio de um código *tml-lle* utilizando as frações molares a 10 °C. O diagrama ternário engloba o sistema água + THF + Rincoforol (Figura 21a) e o diagrama quaternário é referente ao sistema água + THF + acetato de etila + Rincoforol (Figura 21b).

5.1.2 Simulação e otimização da etapa de purificação com água destilada

Embora o primeiro estudo realizado tenha comprovado a extração com acetato de etila e tenha mostrado que 10 °C é a temperatura favorável para uma maior recuperação do feromônio, um segundo estudo a temperatura de 30 °C foi feito para determinar a vazão de água destilada ideal na purificação do Rincoforol a partir do planejamento fatorial completo 2^3 .

Nesse caso, as simulações foram efetuadas a 30 °C ao invés de 10 °C, uma vez que estudos recentes evidenciaram que, ao final da síntese, o sistema em equilíbrio se encontra em

temperaturas próximas a esta (MELO, 2021). Os resultados obtidos a partir do planejamento podem ser visualizados na Tabela 7.

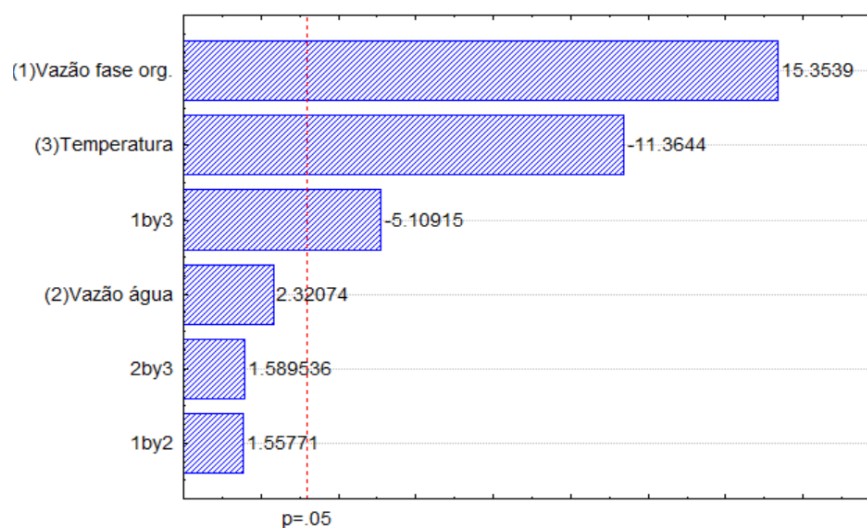
Tabela 7 - Resultado do $K_{Rincoforol}$ para os oito ensaios analisados.

Ensaio	Vazão Fase org. (kg/h)	Vazão Água (kg/h)	Temperatura (°C)	K_{Rinco} (3ª etapa purificação)	K_{Rinco} normalizado
1	(-1) 2,14	(-1) 0,2	(-1) 10	1052.7423	0.2268
2	(+1) 2,42	(-1) 0,2	(-1) 10	1968.8986	0.9758
3	(-1) 2,14	(+1) 0,5	(-1) 10	1088.4322	0.2560
4	(+1) 2,42	(+1) 0,5	(-1) 10	1998.4636	1.0000
5	(-1) 2,14	(-1) 0,2	(+1) 30	775.2637	0.0000
6	(+1) 2,42	(-1) 0,2	(+1) 30	1090.3234	0.2576
7	(-1) 2,14	(+1) 0,5	(+1) 30	807.6690	0.0265
8	(+1) 2,42	(+1) 0,5	(+1) 30	1406.8836	0.5172
9	(0) 2,28	(0) 0,35	(0) 20	1243.8595	0.3837
10	(0) 2,28	(0) 0,35	(0) 20	1243.8595	0.3837
11	(0) 2,28	(0) 0,35	(0) 20	1243.8595	0.3837
2	(0) 2,28	(0) 0,35	(0) 20	1243.8595	0.3837

Fonte: Autora, 2023.

A 3ª extração líquido-líquido com água foi escolhida por apresentar maior valor de K_{Rinco} dentre as extrações realizadas, e esses valores foram normalizados em um intervalo de 0 a 1 para obtenção de resultados menos discrepantes. Através da análise do planejamento fatorial completo, obteve-se o Diagrama de Pareto, Figura 17, sendo possível avaliar os efeitos das variáveis e suas interações. No Diagrama, os efeitos que estiverem à direita da linha vermelha tracejada ($p = 0,05$) são considerados significativos para o nível de confiança estudado, que foi de 95%, considerando 5% de erro associado.

Figura 17 - Diagrama de Pareto obtido para a segunda etapa de purificação.



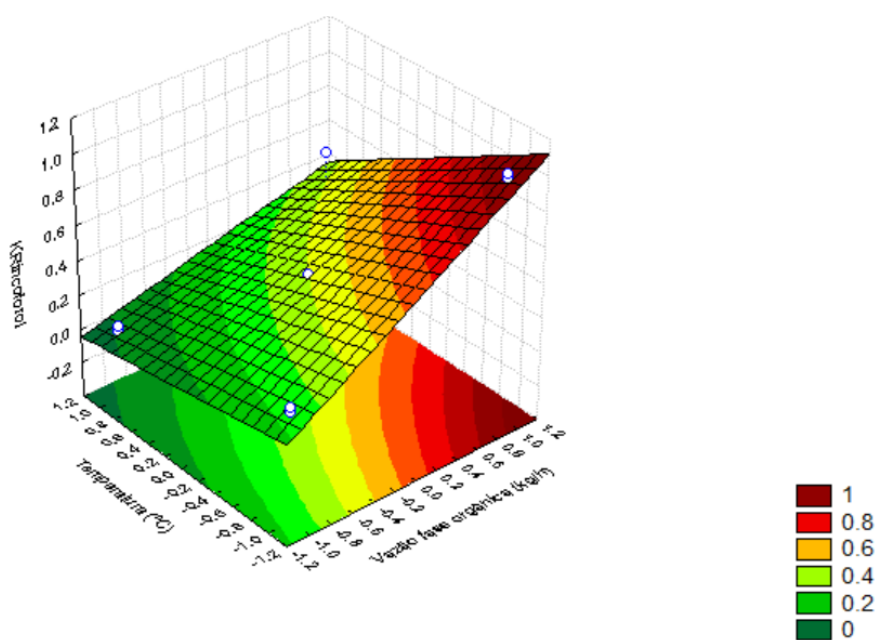
Fonte: Autora, 2023.

Outro fator relevante para o estudo é o sinal visualizado nas barras das variáveis, na vazão orgânica (1), o sinal positivo indica que ao passar do nível inferior para o superior, o coeficiente de partição aumenta. Em outras palavras, o aumento da vazão da fase orgânica irá trazer uma maior quantidade de Rincoforol purificado.

Já para a temperatura (3), o sinal negativo indica que ao passar do nível superior para o inferior, o coeficiente de partição diminui. Esse comportamento já era esperado, visto que em temperaturas menores, espera-se a solubilidade das substâncias diminuía, havendo assim melhor recuperação do Rincoforol. Por outro lado, a interação negativa dessas duas variáveis leva à conclusão de que o coeficiente de partição será menor quando houver diminuição da vazão de fase orgânica e aumento da temperatura.

Como a vazão da fase orgânica e temperatura se mostraram variáveis significativas entre si, um gráfico de superfície de resposta foi gerado, observado na Figura 18.

Figura 18 - Gráfico de superfície resposta obtido no planejamento fatorial completo.



Fonte: Autora, 2023.

A interpretação do gráfico de superfície de resposta confirma que à medida que a temperatura diminui e a vazão da fase orgânica aumenta, maior vai ser o valor da variável resposta, que é o coeficiente de partição do Rincoforol (K_{Rinco}).

Como o modelo matemático gerado é uma função linear entre a variável resposta e os fatores investigados, ela não consegue representar satisfatoriamente a superfície de resposta

apresentada no gráfico da Figura 18. Dessa forma, é necessário realizar um planejamento maior que forneça um modelo matemático quadrático capaz de descrever o fenômeno em estudo.

A fim de confirmar os resultados obtidos a partir do planejamento, foram realizadas simulações com vazões de água intermediárias às vazões aplicadas, cujos valores e os coeficientes de partição respectivos estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados do coeficiente de partição do Rincoforol em função da vazão de água destilada utilizada na etapa de purificação da fase orgânica a 30 °C.

Nº etapas	Água (kg/h)	K_{Rinco}	Água (kg/h)	K_{Rinco}	Água (kg/h)	K_{Rinco}	Água (kg/h)	K_{Rinco}
1		$7,61 \cdot 10^3$		$1,36 \cdot 10^3$		$1,36 \cdot 10^3$		$1,36 \cdot 10^3$
2	0,20	$7,68 \cdot 10^3$	0,30	$1,37 \cdot 10^3$	0,40	$1,38 \cdot 10^3$	0,50	$1,39 \cdot 10^3$
3		$5,17 \cdot 10^3$		$1,39 \cdot 10^3$		$1,39 \cdot 10^3$		$1,41 \cdot 10^3$

Fonte: Autora, 2023.

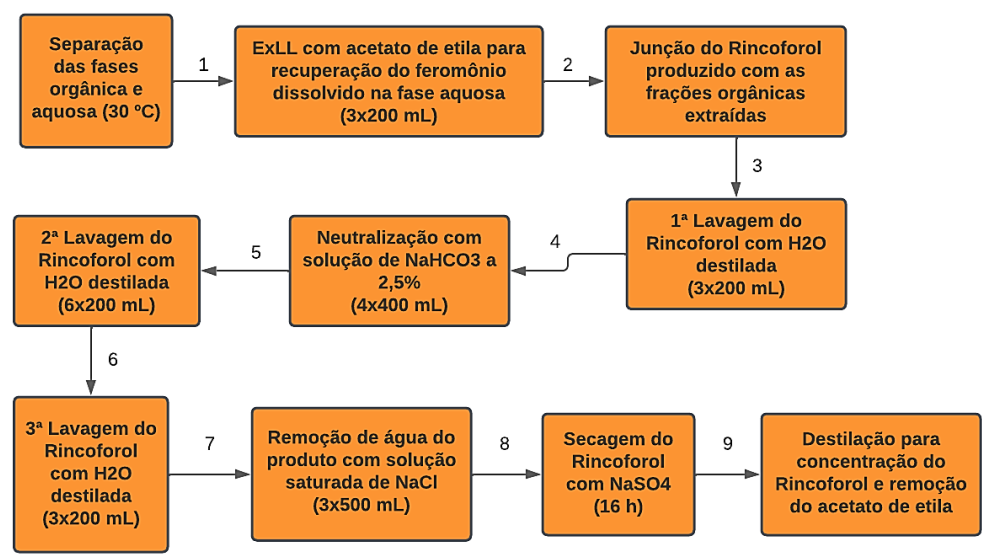
Com base nos resultados obtidos, é possível observar que a extração com uma vazão mássica de 0,20 kg/h (200 ml) gera um valor maior de K_{Rinco} . Esse resultado é favorável ao processo de purificação, pois ao utilizar vazões maiores de água, uma quantidade maior de efluente é liberada ao meio ambiente, além de ter constatado uma redução no coeficiente de repartição do Rincoforol à medida que as vazões 0,20, 0,30, 0,40 e 0,50 kg/h são empregadas.

Dessa forma, uma nova metodologia de síntese foi proposta, conforme apresentado na Figura 19.

Sugere-se a redução do volume de água para 200 ml nas etapas de extração, enquanto o número de lavagens com água destilada pode aumentar como forma de obter maiores quantidades de feromônio no final do processo, além da obtenção de um produto com maior grau de pureza.

Mesmo com a adição de mais uma lavagem de água, há uma redução elevada do volume de água em comparação à metodologia de purificação anterior (Figura 15): há a redução de 1800 ml de água destilada. Esse valor acaba sendo bastante significativo visto que é o valor para cada processo de síntese e purificação do Rincoforol, logo, em escala industrial, esse resultado se torna ainda maior por possuir maior escala de produção.

Figura 19 - Nova metodologia de purificação do Rincoforol adaptada.



Fonte: Autora, 2023.

A Tabela 9 sumariza os valores que são utilizados atualmente e os otimizados após os estudos, bem como a redução de efluentes que essa metodologia otimizada propõe.

Tabela 9 - Valores referentes à metodologia atual e a otimizada após os estudos realizados.

	Vazão de acetato de etila (kg/h)	Vazão de água (kg/h)	Temperatura (°C)
Metodologia atual	0,2	0,50	30
Metodologia otimizada	0,2	0,20	30
Redução (mL)	-	1800	-

Fonte: Autora, 2023.

Como as vazões de acetato de etila utilizadas na produção são reutilizadas no processo seguinte, não há o descarte desse solvente. Em relação à temperatura, optou-se por manter 30 °C por se tratar de uma temperatura mais realista, em comparação com a de 10 °C. Dessa forma, o novo procedimento sugerido é mais sustentável por promover a redução de efluentes liberados ao meio ambiente.

6. CONCLUSÃO

Por meio dos estudos realizados, pode-se afirmar que o processo de purificação do Rincoforol pode ser otimizado como forma de se obter um procedimento sustentável e eficiente. Através do planejamento fatorial completo 2^3 realizado, foi evidenciado que a vazão orgânica e a temperatura são variáveis significativas e relacionam-se entre si. Nesse sentido, as interpretações gráficas obtidas confirmam que à medida que a temperatura diminui e a vazão da fase orgânica aumenta, maior será o valor da variável resposta, que é o coeficiente de partição do Rincoforol ($K_{\text{Rincoforol}}$).

As simulações realizadas posteriormente no Aspen Plus, utilizando o modelo termodinâmico UNIFAC, e tratadas no Excel foram bem-sucedidas, trazendo resultados do coeficiente de partição do feromônio elevados para a primeira etapa de purificação quando o solvente acetato de etila tem vazão de 0,20 kg/h na temperatura de 10 °C. Para o segundo estudo realizado, a purificação com água destilada, utilizou-se a temperatura de 30 °C por ser a que se aproxima mais da temperatura real, e a vazão de água que trouxe os melhores resultados foi a menor, de 0,20 kg/h. Nesse sentido, observou-se que a utilização de vazões de água menores torna possível a obtenção de um maior valor do coeficiente de partição. Nesse sentido, sugere-se a diminuição do volume de água para 200 ml (0,20 kg/h) e aumento do número de extrações, como forma de se obter um produto mais puro.

Aplicando a metodologia adaptada de purificação do Rincoforol com o aumento de mais uma extração de água, observou-se que há a redução de 1800 ml de água por processo de purificação, trazendo um processo favorável ao meio ambiente. Por fim, é possível concluir que a utilização de *softwares* como o Aspen Plus e STATISTICA é de extrema relevância para avaliação e predição de comportamentos de processos como o da purificação do feromônio Rincoforol, buscando assim um sistema livre de impurezas e favorável para o meio ambiente.

REFERÊNCIAS

- AKINSUNMADE, Ola. **How Does Liquid-Liquid Extraction Work?**. The Engineer's Perspective, [S. l.], p. 1-10, 3 jun. 2022. Disponível em: <<https://www.theengineersperspectives.com/how-does-liquid-liquid-extraction-work/>>. Acesso em de 6 julho 2023.
- 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.
- 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.
- BASSO, Rodrigo Corrêa. **Equilíbrio líquido-líquido nas etapas de purificação de biodieséis etílicos e análise de suas propriedades físicas**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
- BLASCO, M., Alberto, M. R., & Beltrán, S. **Liquid-liquid extraction of phenolic compounds from aqueous solutions with solvents based on renewable resources**. Journal of the American Oil Chemists' Society, 84(5), 413-418, 2007.
- BRAINER, MARIA SIMONE DE CASTRO PEREIRA. **COCO: PRODUÇÃO E MERCADO**. In: COCO: PRODUÇÃO E MERCADO. 6. ed. [S. l.: s. n.], 2021. v. 206.
- CABLÉ, Pierre-Alann; LE BRECH, Yann; MUTELET, Fabrice. **Liquid-liquid extraction of phenolic compounds from aqueous solution using hydrophobic deep eutectic solvents**. Journal of Molecular Liquids, [S. l.], v. 266, p. 1-10, 15 nov. 2022. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167732222018050#!>>. Acesso em 5 de julho de 2023.
- CARVALHO, R. R. C.; WARWICK, D. R. N.; SOUZA, P. E.; FILHO, J. L. S. C. **Longevidade de *Thielaviopsis paradoxa*, agente causal da resinose do coqueiro em *Rhynchophorus palmarum***. Scientia Plena, v. 7, p. 4. 2011.
- CASTRO, S. R. **Equilíbrio líquido-líquido para o sistema biodiesel de óleo de semente de melão + metanol + glicerina**. UFRN, 2014.
- CONSTANTINO, Luis Miguel. **Las plagas mas importantes del cultivo de palma de chontaduro *Bactris gasipaes* en la costa pacifica Colombiana**, 2019. Disponível em: <https://www.researchgate.net/figure/Figura-25-Aspectos-museisticos-de-la-cria-en-laboratorio-de-la-casanga-Rhynchophorus_fig12_349741149>. Acesso em 29 de março de 2023.

DOSARY, Naji Mordi Naji Al et al. **Review on the Management of Red Palm Weevil *Rhynchophorus ferrugineus* Olivier in Date Palm *Phoenix dactylifera* L.** Emirates Journal of Food and Agriculture, [S. l.], v. 1, p. 28, 1 jan. 2016.

EMBRAPA. **Broca-do-olho-do-coqueiro**. 1999; 2004; 2021. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/coco/producao/pragas/pragas-principais/brocas/broca-do-olho-do-coqueiro>>. Acesso em 04 de outubro de 2022.

FERREIRA, J.M.S.; WARWICK, D.R.N.; SIQUEIRA L.A. (eds.) **A cultura do coqueiro no Brasil**. 2.ed. Brasília: EMBRAPA/CPATC, 1998. 292 p.

FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS EM ACORDO COM A NBR-14725 – FISQP. **Rincoforol**. Disponível em: <<http://www.interactaquimica.com.br/downloads/Ficha-de-Informacao-de-Seguranca-de-Produtos-Quimicos-em-acordo-com-a-NBR-14725.pdf>>. Acesso em 11 de outubro de 2022.

FREITAS, J. D.; CAVALCANTE, S. K. M.; SANTOS, E. D.; ANTUNES, L. O.; FREITAS, A. J. D.; FREITAS, M. L.; GOULARD, H. F.; SANTANA, A. E. G. **Padronização da síntese dos principais constituintes feromonais de insetos dos gêneros *Metamasius* e *Rhynchophorus***. Holos, a. 27, v. 2, 2011.

GMEHLING, J., Onken, U., & Arlt, W. **Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection: Ketones Supplement 1**. DECHEMA Chemistry Data Series, Volume IV, Part 1, 1977.

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

IBGE. **Levantamento Sistemático da Produção Agrícola**. IBGE/LSPA. Fortaleza: IBGE/GCEA-CE. Dezembro. Série 2015, 2016, 2017, 2018, 2019, 2020, outubro de 2021. Documento impresso. Acesso em 04 de outubro de 2022.

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

MARTINS, C. R., JESUS JÚNIOR, L. A. **Produção e comercialização de coco no Brasil frente ao comércio internacional: panorama 2014**. Aracaju. Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2014. 51 p. Disponível em: <<http://www.bdpa.cnptia.embrapa.br>>. Acesso em 04 de outubro de 2022.

MONTGOMERY, D. C. - “**Estatística Aplicada e Probabilidade para Engenheiros**”, LTC, Rio de Janeiro, 2003.

MORI, K.; Ishigami, K.; Liebigs Ann. Chem. 1992,1195.

MUNIZ, C. E. **Caracterização de Hidrogéis Condutores Constituídos por PAAm e PEDOT/PSS por meio de Planejamento Fatorial**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 18, nº 2, p. 126-131, 2008. Departamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, Brasil. Disponível em:

<<https://www.scielo.br/j/po/a/nxjSpZsrRwW6BqmhXj75gXf/?lang=pt&format=pdf>>. Acesso em 02 de agosto de 2023.

NAIDICH, Y. Warshawsky. **Solvent extraction of organic compounds from aqueous solutions: A review**. Separation Science and Technology, 45(4), 439-456, 2010.

NAVARRO, D. M. A.; MURTA, M. M.; DUARTE, A. G.; LIMA, I. S.; NASCIMENTO, R. R.; SANT'ANA, A. E. G. **Aspectos Práticos Relacionados ao uso do Rincoforol, o Feromônio de Agregação da broca-do-olho-do-coqueiro *Rhynchophorus palmarum* L. (Coleoptera: Curculionidae) no controle de pragas do coqueiro. Análise de sua eficiência em campo**. Química Nova, v. 25, n. 1, p. 32-36, 2002.

NETO, B. B. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. I Benício de Barros Neto, Ieda Spacino Scarminio, Roy Edward Bruns. 2ª edição. Campinas, SP : Editora da Unicamp, 2001.

OEHLSCHLAGER, A. C. Palm Weevil Pheromones – **Discovery and Use**. *Journal of Chemical Ecology*, v. 42, n. 7, p. 617–630, 1992; 2016.

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

PEÑA, J. E., & Crane, J. H. **Palms as a New Host of the Sugarcane Root Weevil, *Diaprepes abbreviatus* (Coleoptera: Curculionidae), and *Rhynchophorus palmarum* (Coleoptera: Curculionidae)**. *Florida Entomologist*, 98(4), 1228-1234, 2015.

QUEIROZ, D. L.; FERREIRA, J. M. S. **15.6.5 *Rhynchophorus palmarum*: NOVO MANUAL DE PRAGAS FLORESTAIS BRASILEIRAS**. 15.6, 2021.

RAMOS, I. G. **Zeólitos como Dispositivo de Liberação Prolongada de Rincoforol**. Tese de Doutorado em Química Analítica, Universidade Federal da Bahia, 2012.

ROCHAT, D.; MALOSSE, C.; LETTERE, M.; DUCROT, P.-H.; ZAGATTI, P.; RENOU, M.; DESCOINS, C. **Male-Produced Aggregation Pheromone of the American Palm Weevil, *Rhynchophorus palmarum* (L.) (Coleoptera, Curculionidae): Collection, 34 Identification, Electrophysiological Activity, and laboratory Bioassay**. *Journal of Chemical Ecology*, v. 17, n. 11, p. 2127-2141, 1991.

SANDLER, S. I. *Chemical and Engineering Thermodynamics* (3rd Ed.). John Wiley & Sons, 1999.

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.

SILVA, L. G. S. **“AVALIAÇÃO DE TÉCNICAS DE PREVISÃO DE DEMANDA PARA ESTIMAR PRODUÇÃO DE ÁGUA DE COCO: O CASO DE UMA AGROINDÚSTRIA PERNAMBUCANA.”** UFAL, S586a, 2021.

SIRQUEIRA, A. S. **Desenvolvimento de Elastômeros Termoplásticos Vulcanizados (TPV) a Base de Polipropileno com Resíduo de Pneu. I - Planejamento Fatorial de Experimentos.** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 3, p. 190-195, 2009

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

SULZER. **Liquid-Liquid Extraction Technology.** Sulzer, [S. l.], p. 1-10, 9 jan. 2018. Disponível em: <https://www.sulzer.com/-/media/files/products/separation-technology/liquid_liquid_extraction/brochures/liquid_liquid_extractiontechnology.pdf>. Acesso em 6 de julho 2023.

TERRA MAGNA; **Portal do Distribuidor.** 2023. Disponível em: <<https://terramagna.com.br/blog/mip/>>. Acesso em 15 de março de 2023.

THURSTON, H. **Red ring disease of coconut.** In: THURSTON, H. Tropical plant disease St Paul: American Phytopathology Society, 1984. p.161-164.

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

WILSON, Grant M. J. Am. Chem. Soc. 1964, 86, 2, 127–130. Publication Date: January 1, 1964

WITZGALL, P.; KIRSCH, P.; CORK, A. **Sex pheromones and their impact on pest management.** Journal of Chemical Ecology, v. 36, n. 1, 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, Vol. 32, No. 3, p. 722-731, 2009.