



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**VÍTOR JUCÁ POLICARPO**

**MODELAGEM DE SEPARAÇÃO SELETIVA DE COMPOSTOS  
QUÍMICOS BASEADA EM SISTEMA AQUOSO BIFÁSICO:  
ABORDAGENS MECANÍSTICAS E HÍBRIDA**

**FORTALEZA  
2025**

VÍTOR JUCÁ POLICARPO

MODELAGEM DE SEPARAÇÃO SELETIVA DE COMPOSTOS  
QUÍMICOS BASEADA EM SISTEMA AQUOSO BIFÁSICO:  
ABORDAGENS MECANÍSTICAS E HÍBRIDA

Dissertação submetida à Coordenação do  
Curso de Pós-Graduação em Engenharia  
Química da Universidade Federal Do  
Ceará, como requisito parcial para  
obtenção do grau de Mestre em  
Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Hosiberto Batista de  
Sant'Ana.

Coorientador: Prof. Dr. Álvaro Silva  
Lima.

FORTALEZA

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

P824m Policarpo, Vítor Jucá.

Modelagem de separação seletiva de compostos químicos baseada em sistema aquoso bifásico:  
abordagens mecanísticas e híbrida / Vítor Jucá Policarpo. – 2025.

131 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2025.

Orientação: Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana.

Coorientação: Prof. Dr. Álvaro Silva Lima.

1. Separação Seletiva. 2. Sistemas Aquosos Bifásicos. 3. Modelagem Mecanística. 4. Modelagem Híbrida. 5. Transferência de Massa. I. Título.

CDD 660

---

VÍTOR JUCÁ POLICARPO

MODELAGEM DE SEPARAÇÃO SELETIVA DE COMPOSTOS  
QUÍMICOS BASEADA EM SISTEMA AQUOSO BIFÁSICO:  
ABORDAGENS MECANÍSTICAS E HÍBRIDA

Dissertação submetida à Coordenação do  
Curso de Pós-Graduação em Engenharia  
Química da Universidade Federal Do  
Ceará, como requisito parcial para  
obtenção do grau de Mestre em  
Engenharia Química.

Aprovado em: 08/08/2025.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'Ana (Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Álvaro Silva Lima  
Universidade Federal da Bahia (UFBA)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Andrea da Silva Pereira  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Matheus Mendonça Pereira  
Universidade de Coimbra

*“Existem muitas hipóteses em ciência que estão erradas. Isso é perfeitamente aceitável, elas são a abertura para achar as que estão certas.”*

*(Carl Sagan)*

*“O que sabemos é uma gota, o que ignoramos é um oceano.”*

*(Isaac Newton)*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, antes de tudo, ao Pai Celestial, pelo privilégio de estudar e pelo conhecimento do Vosso eterno amor.

Aos meus pais, Ernandes e Marta, pelo cuidado, exemplo e amor além de qualquer medida. Ao meu irmão e melhor amigo, Vinícius, pela camaradagem infalível em todas as fases da minha vida.

À minha noiva, Laís, pela paciência e carinho, pela paz e companheirismo, pela compreensão e ajuda. Obrigado por estar comigo sempre, mesmo nos dias mais difíceis, por ser minha maior incentivadora.

Aos meus orientadores, professores Hosiberto e Álvaro. Dizem que o mestrado é um período difícil e estressante, e de fato às vezes é, mas eles nunca foram parte dessa dificuldade. Sempre me apoiaram, ensinaram e aconselharam, com generosidade, respeito e confiança. Não poderia ter tido orientadores melhores.

À professora Andrea, que com seu entusiasmo contagiante e empenho verdadeiro em ensinar, despertou meu interesse por toda uma nova área de estudo. Agradeço por toda a ajuda, por ter tirado tantas dúvidas e me feito enxergar novos caminhos.

Aos companheiros de jornada, David, Mikaelly, Carlos e Rebecca, por partilharem frustrações e conversas divertidas. E ao Hilldyson, especialmente, cujos insights foram cruciais em momentos importantes.

Aos meus amigos queridos Luiza, Fábio e Jadeh, por ouvirem, torcerem e celebrarem junto comigo.

## RESUMO

Este trabalho apresenta a modelagem matemática da separação seletiva de compostos de alto valor agregado em Sistemas Aquosos Bifásicos (SABs) do tipo álcool-sal. Trata-se da terceira etapa de uma pesquisa contínua, que previamente envolveu a avaliação de diagramas de fases e separações em batelada de vanilina e ácido ascórbico, seguido pelo estudo das condições experimentais de um extrator em operação contínua. Foram desenvolvidos três modelos mecanísticos, com complexidade progressiva, para representar a transferência de massa e o equilíbrio termodinâmico de fases. No entanto, suas limitações em prever a dinâmica em baixas concentrações evidenciaram lacunas nas abordagens tradicionais. Em resposta, uma nova abordagem foi proposta, associando equações mecanísticas com correlações fenomenológicas a partir de análise *data-driven*. Este modelo híbrido aumentou a acurácia ao capturar comportamentos não-lineares negligenciados pelos modelos puramente mecanísticos. A validação por meio da análise dos intervalos de confiança em diferentes protocolos operacionais, incluindo o ensaio em contracorrente, confirmou a capacidade preditiva do modelo híbrido, reduzindo os desvios padrão residuais em até 50% quando comparado com os melhores resultados dos modelos mecanísticos. Desafios persistem na previsão do particionamento do ácido ascórbico em sistemas com amostras alimentícias reais, devido a variações de pH e a introdução de biomoléculas com interações intermoleculares não previstas. O estudo aprofunda a compreensão dos mecanismos de particionamento em SABs e contribui para o avanço da modelagem destes sistemas, fornecendo uma base sólida para a aplicação futura sistemas contínuos mais complexos. A avaliação crítica dos modelos reforça a relevância de abordagens integradas no desenvolvimento de soluções aplicáveis à separação seletiva de biocompostos em escala laboratorial e potencialmente industrial.

**Palavras-chave:** separação seletiva; Sistema Aquoso Bifásico; modelagem mecanística; modelagem híbrida; transferência de massa.

## ABSTRACT

This work presents the mathematical modelling of the selective separation of high-value compounds in alcohol-salt type Aqueous Two-Phase Systems (ATPS). It represents the third stage of a continuous research effort, which previously involved the evaluation of phase diagrams and batch separations of vanillin and ascorbic acid, followed by the experimental study of a continuous extractor. Three mechanistic models of progressive complexity were developed to represent mass transfer and phase thermodynamic equilibrium. However, their limitations in predicting dynamics at low concentrations highlighted shortcomings in traditional approaches. In response, a new approach was proposed, combining mechanistic equations with phenomenological correlations derived from data-driven analysis. This hybrid model increased accuracy by depicting non-linear behaviours neglected by purely mechanistic models. Validation through confidence interval analysis under different operating protocols, including countercurrent operation, confirmed the predictive capability of the hybrid model, reducing residual standard deviations by up to 50% compared to the best mechanistic results. Challenges remain in predicting the partitioning of ascorbic acid in systems with real food samples, due to pH variations and the presence of biomolecules with unforeseen intermolecular interactions. This study deepens the understanding of partitioning mechanisms in ATPS and contributes to the advancement of modelling such systems, providing a solid foundation for future applications in more complex continuous operations. The critical evaluation of the proposed models reinforces the relevance of integrated approaches in developing solutions applicable to the selective separation of biocompounds at laboratory scale and with potential industrial implementation.

**Keywords:** selective separation; Aqueous Two-Phase System; mechanistic modelling; hybrid modelling, mass transfer modelling.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Diagrama de fases ilustrativo para um Sistema Aquoso Bifásico.....	25
Figura 2 –	Diagrama do fluxo de massa entre duas fases líquidas $\alpha$ (esquerda) e $\beta$ (direita). Linhas tracejadas indicam as camadas limites. ....	30
Figura 3 –	Design esquemático simplificado do extrator .....	36
Figura 4 –	Protocolos de operação: 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d). A fase alcoólica é representada em verde; a fase salina é representada em rosa.....	37
Figura 5 –	Diagrama do Processo. Fases alcoólicas são representadas em verde, e fases salinas são representadas em rosa. T: Fase de Topo (estacionária). B: Fase de Fundo (estacionária). U: Fase dispersa superior (fluxo de entrada pelo ponto 1). L: Fase dispersa inferior (fluxo de entrada pelo ponto 3). .....	41
Figura 6 –	Fluxograma do algoritmo de solução (seção 1). ....	43
Figura 7 –	Fluxograma do algoritmo de solução (seção 2). ....	45
Figura 8 –	Fluxograma do algoritmo de solução (seção 3). ....	46
Figura 9 –	Digrama de Processo (Modelo 2). A fase alcoólica é representada em verde, e a fase salina é representada em rosa. T: Fase de topo; B: Fase de fundo.	49
Figura 10 –	Diagrama de Processo (Modelo 3). Fases alcoólicas são representadas em verde, e fases salinas são representadas em rosa. T: Fase de topo; B: Fase de fundo; U: Fase dispersa superior; L: Fase dispersa inferior. ....	52
Figura 15 –	Exemplo de comportamento de uma função logística. Neste exemplo, as constantes são: $K_1 = 6,0$ ; $K_2 = 2$ ; $K_3 = 5$ . ....	55
Figura 11 –	Teste 4 (275rpm   3,0mL/min): concentrações de vanilina experimental (●) e modelada (—). Concentrações da Fase de Topo (a) e da Fase de Fundo (b), modelos 1 a 3 conforme numeração. Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.....	61
Figura 12 –	Teste 5 (360rpm   3,0mL/min): concentrações de vanilina experimental (●) e modelada (—). Concentrações da Fase de Topo (a) e da Fase de Fundo (b), modelos 1 a 3 conforme numeração. Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.....	62
Figura 13 –	Teste 8 (60rpm   3,0mL/min): concentrações de ácido ascórbico experimental (●) e modelada (—). Concentrações da Fase de Topo (a) e da	

Fase de Fundo (b), modelos 1 a 3 conforme numeração. Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.....	63
Figura 14 – Teste 12 (60rpm   4,5mL/min): concentrações de ácido ascórbico experimental (●) e modelada (—). Concentrações da Fase de Topo (a) e da Fase de Fundo (b), modelos 1 a 3 conforme numeração. Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança. ....	64
Figura 16 – Teste 4 (275rpm   3,0mL/min): concentrações de vanilina experimental (●) e modelada (—) para o modelo 4. Concentrações da Fase de Topo (a) e da Fase de Fundo (b). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança. ....	66
Figura 17 – Teste 5 (360rpm   3,0mL/min): concentrações de vanilina experimental (●) e modelada (—) para o modelo 4. Concentrações da Fase de Topo (a) e da Fase de Fundo (b). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança. ....	66
Figura 18 – Teste 8 (60rpm   3,0mL/min): concentrações de vanilina experimental (●) e modelada (—) para o modelo 4. Concentrações da Fase de Topo (a) e da Fase de Fundo (b). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança. ....	67
Figura 19 – Teste 12 (60rpm   4,5mL/min): concentrações de vanilina experimental (●) e modelada (—) para o modelo 4. Concentrações da Fase de Topo (a) e da Fase de Fundo (b). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança. ....	67
Figura 20 – Curvas de concentração experimentais (●) e modeladas (—) de vanilina para o Teste 13 (contracorrente; 60rpm; 6,0mL/min). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4. Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança. ....	68
Figura 21 – Curvas de concentração experimentais (●) e modeladas (—) de ácido ascórbico para o Teste 13 (contracorrente; 60rpm; 6,0mL/min). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4. Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.....	68
Figura 22 – Curvas de concentração experimentais (●) e modeladas (—) para o Teste 14 (amostra de pudim; 60rpm; 6,0mL/min). a) Vanilina – Topo; b) Ácido	

ascórbico – Topo; c) Vanilina – Fundo; d) Ácido ascórbico – Fundo. Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.....	71
Figura 23 – Curvas de taxa de recuperação experimentais (●) e modeladas (—) para a vanilina. a) Teste 4; b) Teste 5; c) Teste 13; d) Teste 14.....	72
Figura 24 – Curvas de taxa de recuperação experimentais (●) e modeladas (—) para o ácido ascórbico. a) Teste 8; b) Teste 12; c) Teste 13; d) Teste 14. ....	73
Figura 25 – Curvas de coeficiente de partição global experimentais (●) e modeladas (---) para a vanilina. a) Teste 4; b) Teste 5; c) Teste 13; d) Teste 14. ....	74
Figura 26 – Curvas de coeficiente de partição global experimentais (■) e modeladas (---) para o ácido ascórbico. a) Teste 8; b) Teste 12; c) Teste 13; d) Teste 14.	
.....	74
Figura 27 – Curvas de seletividade experimental (▲) e modelada (....). a) Teste 13; b) Teste 14. ....	75

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Parâmetros da Equação de Merchuk (curva binodal) e da tie-line .....	27
Tabela 2 – Propriedades físicas das fases.....	27
Tabela 3 – Condições experimentais executadas em modelagem computacional.....	38
Tabela 4 – Termos do Equacionamento do Modelo 1. ....	48
Tabela 5 – Termos do Equacionamento do Modelo 2. ....	51
Tabela 6 – Termos do Equacionamento do Modelo 3. ....	54
Tabela 7 – Resumo dos Modelos.....	57
Tabela 8 – Parâmetros otimizados para os modelos mecanísticos. ....	58
Tabela 9 – RSD das concentrações nos modelos mecanísticos. ....	59
Tabela 10 – Parâmetros otimizados para o Modelo 4 (Híbrido).....	65
Tabela 11 – RSD das concentrações nos modelos mecanísticos e híbrido.....	65

## NOMENCLATURA

### Siglas:

EDO	Equação Diferencial Ordinária
ELL	Extração Líquido-Líquido
eNTRL	<i>electrolyte Non Random Two Liquids</i>
ePC-SAFT	<i>electrolyte Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory</i>
NTRL	<i>Non Random Two Liquids</i>
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
PHSC	<i>Perturbed Hard Sphere Chain</i>
RSD	Desvio Padrão Residual ( <i>Residual standard deviation</i> )
SAB	Sistema Aquoso Bifásico
TLL	Comprimento da linha de amarração ( <i>tie-line lenght</i> )
UNIFAC	<i>Universal quase-chemical Functional-group Activity Coefficients</i>
UNIQUAC	<i>Universal Quase-Chemical</i>
UV	Ultravioleta

### Símbolos – Subscritos:

$T$	Fase de Topo ( <i>Top phase</i> )
$B$	Fase de Fundo ( <i>Bottom phase</i> )
$U$	Fase Dispersa Superior ( <i>Upper dispersed phase</i> )
$L$	Fase Dispersa Inferior ( <i>Lower dispersed phase</i> )
$\alpha, \beta$	Uma fase qualquer $\alpha$ ou $B$
$van$	Vanilina
$aa$	Ácido Ascórbico
$i, j$	Um componente qualquer $i$ ou $j$
$[\tau]$	Um tempo medido experimentalmente qualquer $\tau$

### Símbolos – Variáveis:

$R_V$	Razão de volume
$V_T$	Volume da fase de topo [L]
$V_B$	Volume da fase de fundo [L]

$x_{\alpha,i}$	Fração molar do componente $i$ na fase $\alpha$
$q$	Vazão volumétrica [L/min]
$I_{mix}$	Velocidade de agitação [rpm]
$C_{in,\alpha,i}$	Concentração de entrada na fase $\alpha$ do componente $i$ [mg/L]
$C_{out,\alpha,i}$	Concentração de saída da fase $\alpha$ do componente $i$ [mg/L]
$C_{\alpha,i}$	Concentração do componente $i$ na fase $\alpha$ [mg/L]
$C_{\alpha\beta,i}$	Concentração do componente $i$ na fase $\alpha$ junto à interface entre as fases $\alpha$ e $\beta$ [mg/L]
$F_{in,\alpha,i}$	Vazão mássica de entrada na fase $\alpha$ do componente $i$ [mg/min]
$F_{out,\alpha,i}$	Vazão mássica de saída da fase $\alpha$ do componente $i$ [mg/min]
$F_{\alpha,i}$	Vazão mássica do componente $i$ na fase $\alpha$ [mg/min]
$F_{\alpha\beta,i}$	Vazão mássica do componente $i$ através da interface entre as fases $\alpha$ e $\beta$ [mg/min]
$k_{\alpha\beta,i}$	Coeficiente global de transferência de massa na camada limite da fase $\alpha$ na interface entre as fases $\alpha$ e $\beta$ [L/min]
$\gamma_{\alpha\beta,i}$	Coeficiente de atividade do componente $i$ na fase $\alpha$ , em equilíbrio com a fase $\beta$
$K_{eq,i}$	Coeficiente de equilíbrio do componente $i$
$R_i$	Taxa de recuperação do componente $i$ [%]
$M_{in,i}$	Massa adicionada do componente $i$ [mg]
$K_{p,i}$	Coeficiente de partição do componente $i$
$S_{i cont}$	Seletividade do sistema para um componente $i$ em relação aos contaminantes
$S_{van aa}$	Seletividade do sistema para vanilina em relação ao ácido ascórbico
$\lambda_{\alpha\beta,i}$	Parâmetro de proporcionalidade da agitação do coeficiente global de transferência de massa do componente $i$ na camada limite da fase $\alpha$ na interface entre as fases $\alpha$ e $\beta$
$n_{\alpha\beta,i}$	Parâmetro do exponente da agitação do coeficiente global de transferência de massa do componente $i$ na camada limite da fase $\alpha$ na interface entre as fases $\alpha$ e $\beta$
$K_1, K_2, K_3$	Constantes da função logística
$M_{total,i}$	Massa total no sistema do componente $i$ [mg]

$M_{\alpha,i}$	Massa do componente $i$ na fase $\alpha$ [mg]
$N_{\alpha,i}$	Número de mols do componente $i$ na fase $\alpha$ [mol]
$N_{\alpha,total}$	Número de mols total na fase $\alpha$ [mol]
$mm_i$	Massa molar do componente $i$ [g/mol]
$\mu_{\alpha,i}$	Potencial químico do componente $i$ na fase $\alpha$
$R$	Constante universal dos gases [ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ]
$T$	Temperatura absoluta [K]
$G^E$	Energia Livre de Gibbs em excesso [J/mol]
$\vec{J}_i, \vec{N}_i$	Fluxo mássico do componente $i$
$\rho$	Densidade
$D$	Difusividade mássica
$\omega_{\alpha,i}$	Fração mássica do componente $i$ na fase $\alpha$
$\vec{v}$	Velocidade
$\theta_i$	Direção do transporte na interface TB do componente $i$

## SUMÁRIO

<b>1 Introdução .....</b>	<b>17</b>
<b>2 Revisão de Literatura.....</b>	<b>20</b>
<b>2.1 Extração e Purificação de Compostos Químicos e Bioquímicos .....</b>	<b>20</b>
<b>2.2 Equilíbrio Líquido-Líquido .....</b>	<b>20</b>
<b>2.3 Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB) .....</b>	<b>23</b>
2.3.1 Tipos de Sistemas Aquosos Bifásicos.....	23
2.3.2 Formação Físico-Química .....	24
2.3.3 Diagrama de Fases.....	25
2.3.4 Parâmetros de Interesse .....	27
2.3.5 Fatores que Influenciam o Particionamento .....	29
<b>2.4 Transferência de Massa.....</b>	<b>30</b>
<b>2.5 Modelagem Matemática.....</b>	<b>32</b>
2.5.1 Modelos Mecanísticos .....	32
2.5.2 Modelos Fenomenológicos.....	32
2.5.3 Modelos Híbridos .....	33
2.5.4 Avaliação de Modelos.....	33
<b>3 Metodologia Experimental.....</b>	<b>35</b>
3.1 Materiais.....	35
3.2 Equipamentos .....	36
3.3 Protocolos Operacionais.....	37
<b>4 Descrição dos Mecanismos.....</b>	<b>39</b>
4.1 Hipóteses Simplificadoras Gerais .....	39
4.2 Equacionamento Geral .....	40
<b>5 Resolução Computacional.....</b>	<b>43</b>
5.1 Seção 1: Tratamento de Dados Experimentais .....	43
5.2 Seção 2: Otimização de Parâmetros.....	45
5.3 Seção 3: Validação dos Parâmetros.....	46
<b>6 Modelos Matemáticos.....</b>	<b>47</b>
6.1 Modelo 1 .....	47
6.2 Modelo 2 .....	49
6.3 Modelo 3 .....	52
6.4 Modelo 4 (Modelo Híbrido) .....	55

<b>7 Resultados e Discussão .....</b>	<b>58</b>
<b>7.1 Modelos Mecanísticos.....</b>	<b>58</b>
7.1.1 Protocolos de Otimização .....	60
<b>7.2 Modelo Híbrido.....</b>	<b>65</b>
7.2.1 Protocolos de Otimização .....	66
7.2.2 Protocolo de Validação .....	67
7.2.3 Protocolo com Amostra Alimentícia Real .....	70
7.2.4 Parâmetros de Interesse da Separação .....	71
<b>8 Conclusão .....</b>	<b>76</b>
<b>9 Trabalhos Futuros .....</b>	<b>77</b>
<b>Referências .....</b>	<b>78</b>
<b>Anexo I: Concentrações de Vanilina na Fase de topo (<math>CT, van</math>):.....</b>	<b>84</b>
<b>Anexo II: Concentrações de Vanilina na Fase de Fundo (<math>CB, van</math>): .....</b>	<b>90</b>
<b>Anexo III: Concentrações de Ácido Ascórbico na Fase de Topo (<math>CT, aa</math>): .....</b>	<b>96</b>
<b>Anexo IV: Concentrações de Ácido Ascórbico na Fase de Fundo (<math>CB, aa</math>): .....</b>	<b>102</b>
<b>Anexo V: Taxa de Recuperação de Vanilina (<math>Rvan</math>):.....</b>	<b>108</b>
<b>Anexo VI: Taxa de Recuperação de Ácido Ascórbico (<math>Raa</math>): .....</b>	<b>114</b>
<b>Anexo VII: Coeficiente de Partição Global de Vanilina (<math>Kp, van</math>): .....</b>	<b>120</b>
<b>Anexo VIII: Coeficiente de Partição Global de Ácido Ascórbico (<math>Kp, aa</math>): .....</b>	<b>126</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O desperdício e a perda de alimentos constituem desafios complexos e graves da sociedade contemporânea. 19% de todo alimento produzido no mundo é desperdiçado por consumidores e varejo, enquanto 13% são perdidos na produção e transporte. Estes números equivalem a cerca de um bilhão de toneladas por ano (UNEP, 2024).

Sob o aspecto ambiental, o desperdício e a perda de alimentos geram entre 8% e 10% dos gases de efeito estufa emitidos globalmente, particularmente o metano. Sob o aspecto econômico, o problema acarreta um custo de mais de 940 bilhões de dólares anualmente, além dos custos humanitários relacionados a crises endêmicas de fome (UNEP, 2024). No Brasil, o cenário também é preocupante, com estimativas sobre o desperdício/perda de alimentos chegando a 82 milhões de toneladas por ano (Dal'Magro; Talamini, 2019).

Nesse contexto, o Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS) 12 – Assegurar padrões de produção e consumo responsáveis – da Organização das Nações Unidas (ONU) apresenta um marco na busca por soluções para tais problemas; em particular, a meta 12.3 (Organização das Nações Unidas, 2015):

“Até 2030, reduzir pela metade o desperdício de alimentos per capita mundial, em nível de varejo e do consumidor, e reduzir as perdas de alimentos ao longo das cadeias de produção e abastecimento, incluindo as perdas pós-colheita.” (ONU, 2015, p. 31)

Considerando a rede de valorização de agro-alimentos, a purificação de químicos de alto valor agregado é uma etapa que se apresenta como uma abordagem promissora para mitigar os impactos econômicos do desperdício alimentar (Nayak; Bhusham, 2019).

Para o presente trabalho, vanilina e ácido ascórbico foram escolhidos como substâncias-alvo a serem purificadas, como exemplos de compostos de alto valor agregado que podem ser encontrados em resíduos alimentícios. A vanilina é o agente aromatizante mais utilizado na indústria de alimentos, e o principal componente do extrato de baunilha (Jadhav *et al.*, 2019), além de ser usada na indústria cosmética e farmacêutica (Sinha; Sharma; Sharma, 2008). O ácido ascórbico, também conhecido como vitamina C, presente principalmente em frutas cítricas, é muito utilizado como aditivo em alimentos, por suas propriedades antioxidantes e conservantes. (Varvara *et al.*, 2016).

Os Sistemas Aquosos Bifásicos (SABs) são um tipo de Equilíbrio Líquido-Líquido, formados por duas fases polares, necessariamente com água em suas composições, porém imiscíveis e com diferentes propriedades físico-químicas (Garza-Madrid *et al.*, 2010). Tradicionalmente, os SABs são constituídos por água e uma mistura de polímeros ou polímero-sal, em concentrações acima de um valor crítico. No entanto, tipos diferentes de SAB já foram descobertos, por meio da mistura de líquidos iônicos ou álcool-sal (Cardoso *et al.*, 2014; Souza *et al.*, 2015; Grilo *et al.*, 2016).

Apesar de SABs oferecerem vantagens como alta seletividade e baixa tensão interfacial (Raghavarao, 2003), sua aplicação industrial ainda enfrenta desafios, não havendo equipamentos especializados. A maioria dos estudos reportados foca em operações batelada, limitando a viabilidade industrial da técnica (Rito-Palomares; Benavides, 2017). A transição para sistemas contínuos de extração utilizando SABs é uma área ainda pouco explorada, mas com potencial para aprimorar a pureza dos produtos obtidos e viabilizar a integração em processos industriais de larga escala (Vázquez-Villegas; Aguilar; Rito-Palomares, 2015; Nouri; Khayati, 2024). Além de extratores em coluna tradicionais (Biazus *et al.*, 2007; Espitia-Saloma *et al.*, 2014), unidades operacionais alternativas vêm sendo avaliadas, como *mixer-settlers* (Espitia-Saloma, 2014; TURPEINEN *et al.*, 2021) e milicanais (Gande; Savitha; Pushpavanam, 2023).

Veloso *et al.* (2020), no qual este trabalho se baseia, optou por utilizar como SAB uma mistura de água, etanol e fosfato dipotássico ( $K_2HPO_4$ ) por formar duas fases: alcoólica – menos densa e seletiva para vanilina – e salina – mais densa e seletiva para ácido ascórbico.

A modelagem matemática e computacional constitui uma ferramenta essencial para a análise, compreensão e otimização de processos físico-químicos complexos, como os envolvidos na separação de biocompostos por SAB. Por meio da resolução numérica de equações diferenciais, é possível predizer o comportamento do sistema em diferentes condições operacionais. Dessa forma, a modelagem permite reduzir significativamente o número de experimentos necessários, acelerando o desenvolvimento de processos e contribuindo para a minimização de custos e de impactos ambientais. Além disso, a modelagem computacional também pode ser capaz de identificar variáveis críticas e condições ótimas de operação. Modelos bem ajustados também possibilitam extrapolações para diferentes escalas, favorecendo o *scale-up* de processos laboratoriais para aplicações industriais.

Diferentes abordagens já foram aplicadas para modelagem de SABs: correlações empíricas, modelos de coeficiente de atividade – como NTRL (Rabieennezhad; Roosta, 2018), eNTRL (Velho *et al.*, 2025) e ePC-SAFT (Reschke; Brandenbusch; Sadowski, 2014) –, modelos híbridos (Patel; Bracewell; Sorensen, 2018; Velho; Madaleno; Macedo, 2023), simulações moleculares (Guo *et al.*, 2023) e algoritmos de *machine-learning* (Chen; Liang; Kontogeorgis, 2023). A despeito de sua relevância, modelos para processos de separação ou purificação ainda são escassos (Patel; Bracewell; Sorensen, 2018; Lohfink; Nirschl; Rhein, 2025), visto que a vasta maioria dos estudos se foca somente na formação do equilíbrio de fases. Portanto, nota-se uma lacuna no desenvolvimento de modelos que incorporem tanto a termodinâmica quanto os fenômenos de transporte envolvidos.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo geral a proposição de um modelo matemático satisfatório para descrever a separação seletiva de vanilina e ácido ascórbico, em operação de corrente contínua utilizando um SAB formado por água/etanol/fosfato dipotássico. Ademais, como objetivos específicos, planeja-se:

- Propor modelos matemáticos que descrevam o perfil temporal das concentrações das substâncias de interesse (vanilina e ácido ascórbico) nas fases de topo e de fundo do SAB;
- Analisar a influência dos fenômenos termodinâmicos e de transporte no particionamento das substâncias de interesse no sistema;
- Estimar os parâmetros matemáticos relacionados com tais fenômenos através de otimização computacional, aplicado em protocolos de operação em corrente única (protocolos 1 e 2);
- Validar os modelos e seus parâmetros aplicando ao protocolo de operação em contracorrente (protocolo 3);
- Avaliar a capacidade dos modelos de prever os perfis temporais das concentrações de vanilina e ácido ascórbico em sistemas com amostras alimentícias reais (protocolo 4);
- Avaliar a capacidade dos modelos de prever os parâmetros de interesse da separação nos diferentes protocolos de operação.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Extração e Purificação de Compostos Químicos e Bioquímicos

A extração e a purificação de compostos químicos e bioquímicos são processos amplamente estudados e empregados na indústria, com uma ampla gama de estratégias relatadas na literatura. Técnicas mais tradicionais, como a extração com solventes orgânicos, continuam sendo vastamente utilizadas, embora frequentemente apresentem baixos rendimentos. Em contrapartida, técnicas não-convencionais (com o uso de micro-ondas, ultrassom ou fluidos supercríticos, por exemplo) podem ser mais eficientes, mas exigem equipamentos especializados e de alto custo.

Além disso, após a etapa de extração comumente são necessárias etapas complementares de purificação, tendo em vista que a aplicabilidade das biomoléculas está relacionada de forma determinante com seu grau de pureza. Estas etapas complementares podem representar a maior parte dos custos totais do processo. Métodos como precipitação ou filtração em membranas costumam ser empregados, isoladamente ou em sequência (Lima; Santana, 2017).

Nesse contexto, torna-se necessário o desenvolvimento de métodos alternativos que conciliem simplicidade operacional e viabilidade econômica. Processos de separação em passo único são particularmente promissores, e os Sistemas Aquosos Bifásicos (SABs) apresentam um potencial ainda pouco explorado industrialmente.

### 2.2 Equilíbrio Líquido-Líquido

O equilíbrio termodinâmico pode ser definido como um estado no qual as propriedades macroscópicas do sistema não se alteram ao longo do tempo. Tal estado ocorre quando a entropia total do sistema é máxima e a energia livre de Gibbs total é mínima (Koretsky, 2004).

O equilíbrio químico é alcançado quando há igualdade dos potenciais químicos em cada fase para cada componente. Ou seja, em um sistema bifásico  $\alpha/\beta$ :

$$\mu_{\alpha,i} = \mu_{\beta,i} , \quad \forall i \quad (1)$$

Para fases líquidas, o potencial químico pode ser diretamente relacionado com o coeficiente de atividade, com a fração molar atuando um coeficiente de proporcionalidade. Então, quando ambas as fases de um sistema bifásico são líquidas, ou seja, um Equilíbrio Líquido-Líquido, a equação que pode ser reescrita como:

$$x_{\alpha,i} \cdot \gamma_{\alpha,i} = x_{\beta,i} \cdot \gamma_{\beta,i} \quad (2)$$

Sendo  $x_{\alpha,i}$  e  $x_{\beta,i}$ , respectivamente, as frações molares do componente  $i$  nas fases  $\alpha$  e  $\beta$ ; e sendo  $\gamma_{\alpha,i}$  e  $\gamma_{\beta,i}$  os coeficientes de atividade do componente  $i$  nas fases  $\alpha$  e  $\beta$ , respectivamente.

No presente trabalho, é mais conveniente utilizar concentração mássica (mg/L) em vez de fração mássica, portanto, é necessário fazer a conversão:

$$x_{\alpha,i} = \frac{N_{\alpha,i}}{N_{\alpha,\text{total}}} = \frac{N_{\alpha,i}}{N_{\alpha,i} + \sum N_{\alpha,j}} \quad (3)$$

$$x_{\alpha,i} = \frac{1000 \cdot \frac{V_{\alpha} C_{\alpha,i}}{mm_i}}{1000 \cdot \frac{V_{\alpha} C_{\alpha,i}}{mm_i} + \sum_j 1000 \cdot \frac{V_d C_{\alpha,j}}{mm_j}} \quad (4)$$

$$x_{\alpha,i} = \frac{C_{\alpha,i}}{C_{\alpha,i} + \sum_j \frac{mm_i}{mm_j} \cdot C_{\alpha,j}} \quad (5)$$

Sendo  $C_{\alpha,i}$  a concentração mássica do componente  $i$  na fase  $\alpha$ , em mg/L;  $mm_i$  a massa molar deste componente  $i$  (g/mol); e  $mm_j$  a massa molar dos outros componentes.

Os coeficientes de atividade estão intimamente relacionados com a energia livre de Gibbs em excesso, uma propriedade do sistema que representa a diferença entre a energia livre de Gibbs total do sistema real e a energia livre de Gibbs de uma solução ideal. A relação entre esta propriedade e os coeficientes de fugacidade é dada pela equação:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum x_i \cdot \ln(\gamma_i) \quad (6)$$

Modelos para os coeficientes de atividade com base na energia livre de Gibbs são uma estratégia muito comum para analisar fases líquidas não ideais. Existem variados modelos, que correlacionam concentrações com parâmetros empíricos ou semiempíricos para calcular a Energia Livre de Gibbs em excesso de um sistema, podendo-se citar como exemplos: Margules, Wilson, NTRL, UNIQUAC, UNIFAC. Muitos destes modelos já foram aplicados na resolução de SAB (Rabieennezhad; Roosta, 2018; Velho *et al.*, 2025; Zafarani-Moattar; Sadeghi, 2002).

Outra abordagem que já foi testada é o uso de equações de estado específicas para sistemas com eletrólitos, como PHSC e ePC-SAFT (Valavi *et al.*, 2013; Cameretti *et al.*, 2005; Held *et al.*, 2008).

Estes trabalhos têm como foco modelar a formação de SABs, descrevendo sua curva binodal a partir das concentrações de mistura e parâmetros termodinâmicos. Entretanto, estas abordagens não são comumente utilizadas em processos de separação envolvendo SABs. Isso se deve, em grande parte, à complexidade crescente dessas abordagens quando o número de componentes na mistura aumenta. Enquanto a modelagem da curva binodal geralmente envolve apenas os dois formadores de fase e a água, a inclusão de solutos adicionais, como os compostos-alvo de extração, introduz um número significativo de interações adicionais que precisam ser parametrizadas.

Para exemplificar esta limitação, considera-se o modelo NTRL, um dos mais simples utilizados em SABs. Este modelo requer, para cada par de componentes  $i-j$ , a estimativa de dois parâmetros de interação ( $\tau_{ij}$  e  $\tau_{ji}$ ), além de um fator de não-aleatoriedade  $\alpha_{ij}$ , que pode ou não ser simplificado como uma constante. Dessa forma, para uma mistura ternária (SAB), existem três pares distintos, totalizando 6 ou 9 parâmetros ajustáveis, variando se os fatores de não-aleatoriedade forem considerados constantes. Já para uma mistura com cinco componentes (separação de duas moléculas utilizando SAB), o número de pares de interação sobe para dez, totalizando 20 ou 30 parâmetros. Se um dos componentes for um eletrólito, o modelo NTRL precisa ser ajustado para o modelo eNTRL, no qual cada íon é tratado como um componente único, sendo mais um fator para aumentar a complexidade do sistema.

Essa escalabilidade exponencial de parâmetros representa um obstáculo computacional relevante. A determinação de todos os parâmetros requer um volume elevado de dados experimentais de equilíbrio, geralmente indisponível na prática. Além disso, o processo de ajuste se torna numericamente instável e sujeito a problemas de

superajuste, dificultando a validação e comprometendo a confiabilidade do modelo fora da faixa experimental.

Em razão dessas limitações, a aplicação direta de modelos ou equações de estado na modelagem de processos completos de separação em SABs torna-se impraticável em muitos casos. Por isso, muitos estudos adotam abordagens simplificadas ou alternativas empíricas. Patel, Bracewell e Sorensen (2018) tratam os coeficientes de atividade como constante em seu estudo. Isso só é possível quando as variações das composições do sistema são muito pequenas. Esta abordagem é adotada no presente trabalho.

### **2.3 Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB)**

SABs são um tipo específico de sistema em equilíbrio líquido-líquido.

O primeiro estudo envolvendo SAB foi realizado ainda em 1896, quando Beijerinck identificou que a mistura de água, gelatina ágar e amido solúvel se separava espontaneamente em duas fases polares (Zafarani-Moattar; Nasiri, 2010), e ao longo do século XX, o conhecimento deste tipo de sistema foi sendo aprimorado. Somente em 1947, Dobry e Boyer-Kawenoki verificaram que esta separação em duas fases é um fenômeno comum em misturas de dois polímeros (Zaslavsky, 1995). Albertsson (1986) descobriu que as fases apresentam características físico-químicas distintas de modo a permitir o particionamento de diferentes biomoléculas. Em 2003, novos tipos de SAB foram descobertos, utilizando líquidos iônicos, e em 2010 foi demonstrado que estes novos tipos de SAB também podem ser aplicados em processos de biosseparação (Gutowski *et al.*, 2003; Pereira *et al.*, 2010).

#### **2.3.1 Tipos de Sistemas Aquosos Bifásicos**

Classicamente, dois tipos de SAB eram conhecidos: polímero-polímero e polímero-sal (Saravanan *et al.*, 2008; Zhao *et al.*, 2011). Porém, nas últimas décadas, diversos novos tipos de SAB vêm sendo descobertos e estudados. Rito-Palomares e Benavides (2014), citam três novos tipos de SAB, a saber: micelar, álcool-sal, e baseados em líquidos iônicos. Lima e Santana (2017) apresentam o tipo solvente orgânico-sal, que inclui os SAB de álcool-sal; além de um novo tipo: solvente orgânico-carboidrato (Chen *et al.*, 2010; Freire *et al.*, 2011).

### 2.3.1.1 Sistemas Aquosos Bifásicos do Tipo Álcool-Sal

Inicialmente, álcoois como metanol, etanol, 1-propanol e 2-propanol foram estudados como aditivos aos SAB clássicos, a fim de se aumentar suas capacidades de particionamento. Posteriormente, foi descoberto que certos sais (principalmente aqueles com características anfipáticas) podiam formar SAB em soluções salinas sem necessidade de um polímero (Wang *et al.*, 2010).

Este tipo de sistema apresenta grandes vantagens em comparação aos SAB clássicos baseados em polímeros: baixas viscosidades, baixa toxicidade ao ambiente, baixo custo dos materiais, maior facilidade em recuperar e reutilizar os componentes. Além disso, os álcoois podem ser facilmente evaporados para se extrair as biomoléculas de interesse. Uma limitação do seu uso, porém, está relacionada ao fato de que diversos biocompostos (notavelmente enzimas e proteínas) se degradam, desnaturam ou inativam em alta concentrações alcoólicas, o que limita a possibilidade de utilização deste tipo de sistema para purificação destas substâncias (Ooi *et al.*, 2009).

Este trabalho optou por utilizar um SAB do tipo álcool-sal, constituído por etanol e fosfato dipotássico. Nem a vanilina nem o ácido ascórbico se degradam em meio alcoólico, o que permite a sua aplicação. Além disso, Reis *et al.* (2012) verificaram que a vanilina tem forte preferência pela fase alcoólica ( $K_{p,van} \cong 430$ ) e o ácido ascórbico tem preferência pela fase salina ( $K_{p,aa} \cong 0,034$ ).

### 2.3.2 Formação Físico-Química

A formação de um Sistema Aquoso Bifásico ocorre devido a incompatibilidades entre dois solutos hidrofílicos em concentrações acima de um valor crítico. Esta incompatibilidade decorre de uma exclusão estérica entre os componentes. Dois efeitos precisam ser analisados para se compreender a separação de fases de um SAB.

Primeiramente, íons muito solúveis, como os sais de sulfato, fosfato e líquidos iônicos, interagem com múltiplas moléculas de água para formar hidratos estáveis, o que reduz a disponibilidade de água no meio para solubilizar o outro componente. Este efeito é chamado de *salting-out*.

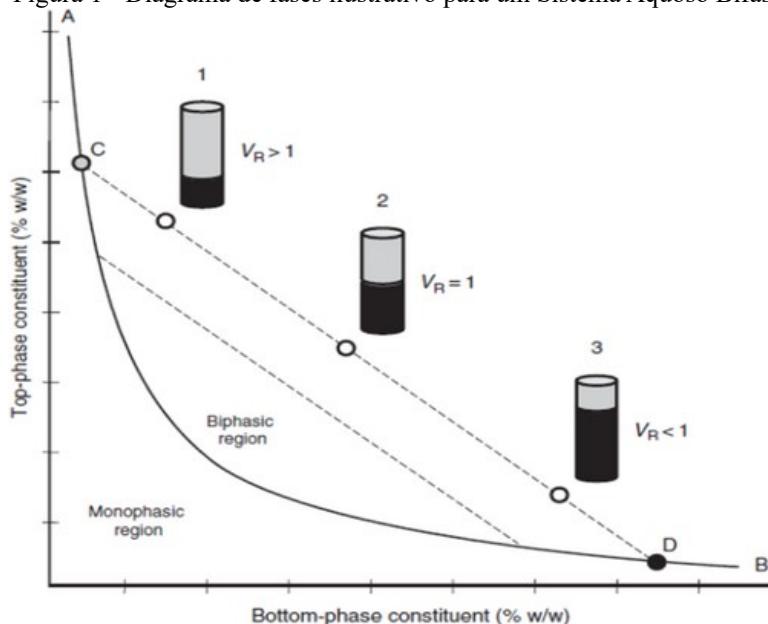
Além disso, substâncias não-iônicas hidrofílicas, como os polímeros, álcoois e carboidratos, tendem a formar interações bastante estáveis com a água, como ligações de hidrogênio ou dipolo permanente-dipolo permanente. A moléculas de outro componente podem perturbar o equilíbrio das interações entre estas substâncias e a água, o que é entalpicamente desfavorável.

Rito-Palomares e Benavides (2014) simplificam a análise termodinâmica destes fenômenos complexos em uma competição entre a entalpia de hidratação e a entropia geral da mistura. Se o termo de entropia ligado à mistura dos componentes for superior ao termo de entalpia de hidratação, forma-se apenas uma fase. Caso contrário, se as entalpias de hidratação dos solutos isolados superar a entropia, o sistema se separa em duas fases.

### 2.3.3 Diagrama de Fases

Sendo os SAB formados por um equilíbrio líquido-líquido, eles podem ser representados por meio de um diagrama de fases ternário. Embora estes equilíbrios sejam comumente representados em um diagrama triangular, no caso dos SAB diagramas cartesianos são tradicionalmente utilizados, pois já é dado que um dos componentes é a água. A Figura 1 mostra um diagrama ilustrativo de um SAB.

Figura 1 - Diagrama de fases ilustrativo para um Sistema Aquoso Bifásico



Fonte: SINGLA e SIT, 2022.

A linha que separa a região monofásica da região bifásica do diagrama é chamada de Curva Binodal. Ela é um dos parâmetros mais importantes no estudo e caracterização de SAB, pois ela indica as faixas de concentrações possíveis de se trabalhar. Portanto, algumas equações matemáticas foram propostas para se modelar a curva binodal, dentre as quais se destacam o modelo de Merchuk e o modelo não-linear (Merchuk; Andrews; Asenjo, 1998; Souza *et al.*, 2015), cujas equações são apresentadas, respectivamente:

$$C_j = A_1 \cdot \exp(A_2 C_i^{0,5} - A_3 C_i^3) \quad (7)$$

$$C_j = A_4 \cdot \exp(A_5 + A_6 X^{0,5} + A_7 X^2 + A_8 X^3) \quad (8)$$

Sendo  $A_1$ - $A_8$  parâmetros empíricos dos modelos;  $C_j$  a concentração do constituinte principal da fase de topo (eixo y da Figura 1) e  $C_i$  a concentração do constituinte principal da fase de fundo (eixo x da Figura 1). É importante destacar que a curva binodal é específica para um determinado sistema em condições fixas de pH e temperatura (Rito-Palomares; Benavides, 2017).

As linhas tracejadas são as linhas de amarração (*tie-lines*). As linhas de amarração interceptam a curva binodal em dois pontos, que indicam as composições da fase de topo e de fundo de uma dada mistura. Todos os pontos de mistura em uma mesma linha de amarração têm as mesmas composições finais, se diferindo por suas razões de volume ( $R_V$ ). A razão de volume é definida como a proporção entre o volume da fase de topo ( $V_T$ ) pelo volume da fase de fundo ( $V_B$ ):

$$R_V = \frac{V_T}{V_B} \quad (9)$$

A equação que define o comprimento da linha de amarração (*tie-line lenght*) é dada:

$$TLL = \sqrt{(C_{T,j} - C_{B,j})^2 + (C_{T,i} - C_{B,i})^2} \quad (10)$$

As linhas de amarração de um SAB são comumente paralelas. Conforme o comprimento diminui, aproxima-se do Ponto Crítico do Sistema, quando  $TLL = 0$ . Neste ponto, as composições da fase de topo e fundo são iguais (Asenjo; Andrews, 2011).

Nesse contexto, a caracterização da curva binodal, isto é, a determinação dos parâmetros empíricos do modelo escolhido, é essencial para se analisar uma purificação utilizando-se SAB. Além disso, é necessário determinar TLL para o ponto de mistura, para que sejam identificadas as composições da fase de topo e de fundo.

O trabalho de Reis *et al.* (2012) determinou os parâmetros da equação de Merchuk para o sistema água/etanol/fosfato dipotássico e tie-line para a composição de mistura. A Tabela 1 apresenta tais parâmetros, enquanto a Tabela 2 traz as propriedades das fases para a composição ótima para a separação.

Tabela 1 - Parâmetros da Equação de Merchuk (curva binodal) e da tie-line.

$A_1$	112,4	TLL	79,5
$A_2$	-0,464	Coeficiente angular	-1,805
$A_3$	$1,2 \cdot 10^{-13}$	$R_V$	3,0

Fonte: Reis *et al.* (2012).

Tabela 2 - Propriedades físicas das fases.

Propriedades	Fase de Topo	Fase de Fundo	Total
$\omega_{H_2O}$	23%	55%	35%
$\omega_{CH_3COOH}$	76%	6%	50%
$\omega_{K_2HPO_4}$	1%	39%	15%
$\mu$ ( $mPa \cdot s$ )	1,995	9,450	–
$\rho$ ( $g/L$ )	861,3	1520,0	–

Fonte: Autor, a partir de informações de Reis *et al.* (2012).

### 2.3.4 Parâmetros de Interesse

O principal parâmetro que caracteriza a extração de uma biomolécula no SAB é o **Coeficiente de Particionamento** (ou de Partição). Matematicamente, este parâmetro é descrito como:

$$K_{p,i} = \frac{C_{T,i}}{C_{B,i}} \quad (11)$$

Sendo  $C_{T,i}$  e  $C_{B,i}$  as concentrações da substância de interesse  $i$  nas fases de topo e de fundo. Assim, valores distantes da unidade representam elevados graus de partição, ou seja, a molécula tem forte preferência por apenas uma das fases. Também é comum

apresentar  $\log(K_{p,i})$ , para explicitar qual fase é preferencial: valores positivos indicam seletividade para a fase de topo do sistema, e valores negativos para a fase de fundo (Asenjo; Andrews, 2011).

A **Taxa de Recuperação** é um parâmetro que representa outra forma de analisar o particionamento. Ela é definida como o percentual mássico da substância de interesse na fase particionada preferencial (topo ou fundo, na Equação 12, representada por  $\alpha$ ) em relação à massa total adicionada da substância:

$$R_i = 100\% \cdot \frac{M_{\alpha,i}}{M_{total,i}} \quad (12)$$

É possível correlacionar a taxa de recuperação e o coeficiente de partição sabendo a razão de volume do SAB em um sistema fechado (Lima; Santana, 2017). A equação utilizada depende se a fase preferencial, ou seletiva, é a fase de topo (Equação 13) ou de fundo (Equação 14):

$$R_i = 100\% \cdot \frac{R_V K_{p,i}}{R_V K_{p,i} + 1} \quad (13)$$

$$R_i = 100\% \cdot \frac{1}{R_V K_{p,i} + 1} \quad (14)$$

A **Seletividade** está relacionada com a capacidade do SAB de separar a substância de interesse de outras substâncias presentes na amostra, consideradas como contaminantes. Usualmente é definida pela equação (Ventura *et al.*, 2012):

$$S_{i|cont} = \frac{K_{p,i}}{K_{p,cont}} \quad (15)$$

Sendo  $K_{p,i}$  o coeficiente de partição da substância de interesse  $i$  e  $K_{p,cont}$  o coeficiente de partição dos contaminantes, tratados como um valor único. Neste trabalho, definiu-se a seletividade de acordo com a equação 16, de modo a ser possível quantificar a capacidade do sistema em estudo de separar as substâncias de interesse.

$$S_{van|aa} = \frac{K_{p,van}}{K_{p,aa}} \quad (16)$$

### 2.3.5 Fatores que Influenciam o Particionamento

Segundo Rito-Palomares e Benavides (2017), existem alguns fatores moleculares que afetam o comportamento de partição de um SAB: tamanho ou massa molecular; interações eletroquímicas e pH; e hidrofobicidade.

O efeito do **tamanho/massa molecular** é mais pronunciado em SABs contendo polímeros. Como os polímeros habitualmente possuem grandes cadeias, suas moléculas também tendem a reduzir os espaços intersticiais no sistema. Assim, fases ricas em polímeros geram um efeito de exclusão esteárica, de modo que outras substâncias (especialmente se também possuírem grande tamanho/massa molecular) tendem a migrar para a outra fase. Esse efeito é mais pronunciado conforme aumenta-se a TLL, pois há maior concentração do polímero em uma única fase (Benavides *et al.*, 2011).

As **interações eletroquímicas** são muito importantes em SABs compostos por substâncias ionizáveis, tais como sais e líquidos iônicos. Os íons formados podem interagir fortemente com partes polares de moléculas orgânicas, favorecendo a migração para uma das fases, mesmo que estas moléculas em si não sejam ionizáveis. A alteração do **pH** do meio pode mudar a especiação ou a carga de certas biomoléculas, consequentemente alterando a forma como elas interagem eletroquimicamente com os outros compostos, e por isso precisa ser controlado (Wang *et al.*, 2010).

Embora ambas as fases de um SAB sejam essencialmente hidrofilicas, uma delas é mais hidrofóbica do que a outra. Portanto, biocompostos de caráter mais anfipático têm preferência por tal fase. A **hidrofobicidade** do sistema como uma todo pode ser incrementada, ao aumentar a TLL, pois assim há menos água disponível no sistema. Em sistemas compostos por sais, o efeito de *salting-out* também está presente. Este efeito aumenta a diferença de hidrofobicidade entre as fases (Goja *et al.*, 2013), devido à solvatação dos íons do sal, o que reduz a quantidade de moléculas de água disponíveis para interagir com outros compostos.

## 2.4 Transferência de Massa

Em uma extração líquido-líquido, a transferência (ou transporte) de massa entre as fases é o fenômeno físico que governa a operação. É um processo que ocorre devido a um gradiente de concentração, impulsionando a migração do soluto até que o equilíbrio termodinâmico seja alcançado.

A Lei de Fick descreve o transporte molecular (difusivo):

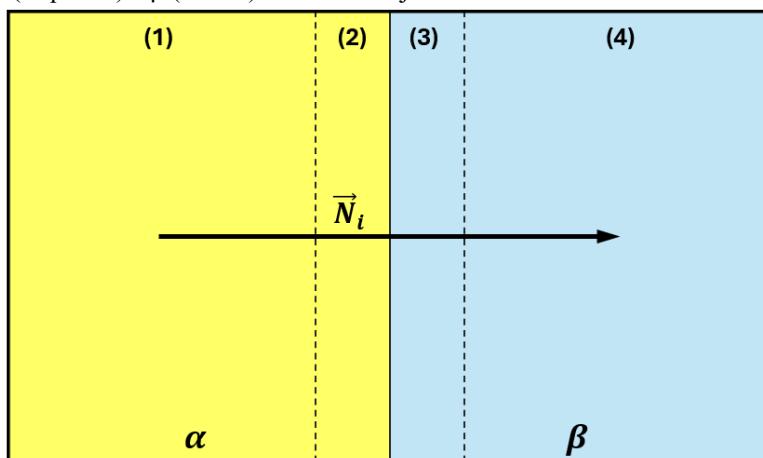
$$\vec{J}_i = -\rho D \nabla \omega_i \quad (17)$$

No entanto, o transporte de massa é constituído por efeitos difusivos e efeitos convectivos. Stefan e Maxwell propuseram a equação geral do fluxo de massa, como um complemento à lei de Fick:

$$\vec{N}_i = -\rho D \nabla \omega_i + C_i \cdot \vec{v} \quad (18)$$

De acordo com Sawant *et al.* (1990), em um sistema líquido de duas fases imiscíveis ( $\alpha$  e  $\beta$ ), ocorre a formação de uma interface entre tais fases, de modo que se pode considerar que existem duas camadas limites de transferência de massa, uma na fase  $\alpha$  e outra na fase  $\beta$ , conforme esquematizado na Figura 2.

Figura 2 - Diagrama do fluxo de massa entre duas fases líquidas  $\alpha$  (esquerda) e  $\beta$  (direita). Linhas tracejadas indicam as camadas limites.



Fonte: Autor.

Dessa forma, o transporte dentro deste sistema pode ser descrito em quatro etapas: (1) transporte do soluto no seio da fase  $\alpha$ ; (2) transporte do soluto ao longo da camada limite da fase  $\alpha$  até a interface com a fase B; (3) transporte do soluto da interface ao longo da camada limite da fase B; (4) transporte do soluto no seio da fase B. Essas etapas podem ocorrer em sentido contrário a depender das concentrações iniciais.

A proporção entre as concentrações do soluto na interface na fase  $\alpha$  ( $C_{\alpha\beta,i}$ ) e na fase B ( $C_{\beta\alpha,i}$ ) é definida pelo equilíbrio termodinâmico de fases:

$$K_{eq,i} = \frac{C_{\alpha\beta,i}}{C_{\beta\alpha,i}} \quad (19)$$

Usualmente, uma dessas etapas é limitante, o que pode variar com a natureza do sistema e as condições experimentais. Em sistemas não-estagnados (sob agitação moderada, por exemplo), pode-se assumir que a concentrações em cada fase são constantes, ou seja, a convecção em cada fase do sistema é significativa, de modo que as etapas (1) e (4) não sejam limitantes do processo.

As etapas (2) e (3) podem ser descritas pelas equações (Welty; Rorrer; Foster, 2015):

$$F_{\alpha\beta,i} = k_{\alpha\beta}(C_{\alpha,i} - C_{\alpha\beta,i}) = k_{\beta\alpha}(C_{\beta\alpha,i} - C_{\beta,i}) \quad (20)$$

Considerando-se que somente um dos transportes através da camada limite é o fenômeno limitante do processo, por exemplo o transporte na fase  $\beta$ , de modo que  $k_{\alpha\beta}$  tem um valor muito elevado. Assim, as concentrações no seio e na interface da fase  $\alpha$  são aproximadamente iguais, ou seja,  $C_{\alpha,i} \cong C_{\alpha\beta,i}$ .

Portanto, a transferência de massa entre fases não-estagnadas limitada pelo transporte na camada limite em uma das fases (fase  $\alpha$ ) é dada a seguir:

$$F_{\beta\alpha,i} = k_{\beta\alpha} \left( \frac{C_{\alpha,i}}{K_{eq,i}} - C_{\beta,i} \right) \quad (21)$$

## 2.5 Modelagem Matemática

A modelagem matemática é uma ferramenta poderosa no estudo de processos químicos e bioquímicos, permitindo a análise preditiva de sistemas complexos, a compreensão de mecanismos fundamentais e a otimização de condições operacionais. Diversas abordagens podem ser utilizadas, dependendo do nível de conhecimento sobre o sistema, da disponibilidade de dados e dos objetivos do estudo.

De modo geral, os modelos matemáticos se classificam em três tipos: mecanísticos, fenomenológicos ou híbridos, cada um com suas vantagens e limitações específicas (Velten, 2009; Pereira, 2016).

### 2.5.1 Modelos Mecanísticos

Os **modelos mecanísticos** (também chamados de modelos de “caixa-branca”) se baseiam em princípios físico-químicos fundamentais, como leis de conservação (massa, energia, quantidade de movimento), equações de equilíbrio termodinâmico, cinética de reações etc. A formulação dessas equações visa representar com precisão os fenômenos que ocorrem no sistema estudado.

A construção de modelos mecanísticos geralmente resulta em sistemas de equações diferenciais ordinárias (EDO) e equações algébricas, cuja resolução pode exigir métodos numéricos, como Runge-Kutta, métodos implícitos, ou técnicas de elementos finitos.

A principal vantagem dos modelos mecanísticos é a sua capacidade de prever o comportamento do sistema em condições não avaliadas experimentalmente. No entanto, essa abordagem é limitada pelo conhecimento atual dos fenômenos envolvidos e pode ser computacionalmente custosa quando o sistema apresenta alta complexidade (Velten, 2009; Pereira, 2016).

### 2.5.2 Modelos Fenomenológicos

Os **modelos fenomenológicos** (também chamados de modelos de “caixa-preta”) são construídos exclusivamente a partir de dados experimentais, sem incorporar os mecanismos do processo. Essa abordagem busca ajustar funções matemáticas empíricas

ou estatísticas aos dados disponíveis, visando representar o comportamento observado com alta precisão.

Entre as técnicas mais comuns utilizadas na modelagem fenomenológica estão regressão linear e não-linear, modelos polinomiais, redes neurais artificiais (RNA), e outros métodos de *machine-learning*.

Embora possam apresentar alto grau de precisão em relação aos dados utilizados para treinamento, esses modelos têm capacidade limitada de extração e de interpretação física, sendo considerados menos robustos para aplicação em sistemas diferentes dos quais foram otimizados (Velten, 2009; Pereira, 2016).

### **2.5.3 Modelos Híbridos**

Os **modelos híbridos** (também chamados de modelos de “caixa-cinza”), associam elementos das abordagens mecanística e fenomenológica. Assim, eles utilizam equações baseadas no conhecimento físico disponível sobre o sistema, mas também permitem a incorporação de correlações empíricas ou *data-driven*. Tais correlações são particularmente úteis para ajustar parâmetros que variam de maneira complexa ou que não possam ser mensurados diretamente, para ou compensar simplificações. (Velten, 2009; Pereira, 2016).

### **2.5.4 Avaliação de Modelos**

Independentemente da abordagem adotada, a validação do modelo matemático é etapa fundamental para garantir sua confiabilidade e utilidade prática. A validação geralmente consiste em comparar visualmente os resultados preditos pelo modelo com dados experimentais independentes, que não foram utilizados no ajuste inicial. Esse procedimento pode revelar se o modelo está adequadamente representando o comportamento do sistema ou se suas hipóteses são inadequadas. É importante, porém, que além da comparação, também seja realizada uma análise estatística (Bonomi; Schmidell, 2001).

Diversas métricas estatísticas podem ser utilizadas para realizar estas análises. Neste trabalho, optou-se por aplicar o desvio padrão residual e os intervalos de confiança.

O desvio padrão residual (*residual standard deviation – RSD*) é um teste comumente encontrado na literatura usado para mensurar o quanto um modelo se afasta dos resultados experimentais.

$$RSD = \sqrt{\frac{1}{n-p} \cdot \sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - y_{i,modelo})^2} \quad (22)$$

Sendo  $n$  o número total de pontos experimentais;  $p$  o número de parâmetros ajustados no modelo;  $y_{i,exp}$  os valores experimentais e  $y_{i,modelo}$  os valores modelados. Valores baixos de RSD indicam que o modelo representa bem os dados experimentais. No entanto, isoladamente não é possível identificar se um certo valor de RSD é elevado ou não. Por isso, RSD é uma métrica útil para comparar diferentes modelos, mas não o suficiente para a validação final (Pereira, 2016).

O intervalo de confiança fornece uma estimativa da incerteza associada a um modelo. Ele está relacionado com a dispersão dos dados experimentais e com o fator de abrangência, chamado de valor crítico da distribuição t de Student.

$$IC = y_{i,modelo} \pm t_{\alpha/2,n-p} \cdot \frac{RSD}{\sqrt{n_r}} \quad (23)$$

Sendo  $IC$  os limites do intervalo de confiança;  $t_{\alpha/2,n-p}$  o valor crítico de t-Student para um nível de confiança  $\alpha/2$  e graus de liberdade  $n - p$ ; e  $n_r$  o número de repetições do experimento. Para um intervalo de confiança de 90%,  $1 - \alpha = 90\%$ , e os graus de liberdade são dados pelo número de pontos experimentais ( $n$ ) e pelo número de parâmetros ajustados ( $p$ ).

A verificação de quantos pontos experimentais estão dentro do intervalo de confiança é uma forma robusta de avaliação da consistência estatística do modelo. Um modelo bem ajustado, mesmo que não perfeitamente preciso, deve ter a maioria de suas previsões dentro dos intervalos de confiança predefinidos (Pereira, 2016).

### **3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

O presente trabalho é a etapa mais recente de uma pesquisa contínua, previamente desenvolvida nos estudos de Reis (2012) e Veloso (2020). Reis analisou a capacidade de diferentes SABs do tipo alcoólicos/salinos para separar vanilina de ácido ascórbico em operações em batelada. O sistema etanol/K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>/água foi identificado como o mais promissor dentre os SABs testados, também tendo sido identificada a composição ótima para a operação (água: 35%; etanol: 50%; sal: 15%).

O estudo de Veloso deu prosseguimento à pesquisa, tendo proposto um design de uma unidade de separação de operação contínua. Ele aplicou o SAB (e a composição) recomendado por Reis *et al.*, realizando testes com vazões em correntes simples e em contracorrente. Seu objetivo principal foi avaliar as condições operacionais, especificamente a vazão volumétrica e a velocidade de agitação do meio.

Finalmente, o presente trabalho se propõe implementar uma solução numérica para um modelo matemático que descreva o processo desenvolvido por Veloso. Portanto, todos os protocolos operacionais e dados experimentais utilizados na modelagem neste trabalho foram obtidos diretamente desse trabalho. Devido à importância para a etapa de modelagem, uma descrição concisa da metodologia experimental do artigo de Veloso *et al.* (2020) é aqui fornecida, para esclarecer os processos e equações a serem estudados para a modelagem.

#### **3.1 Materiais**

O SAB em estudo é composto por etanol (50% em massa), fosfato dipotássico (15% em massa), e água (35% em massa), conforme o estudo de Reis (2012). O sistema forma duas fases: a fase de topo, alcoólica e altamente seletiva para vanilina; e a fase de fundo, salina e altamente seletiva para o ácido ascórbico.

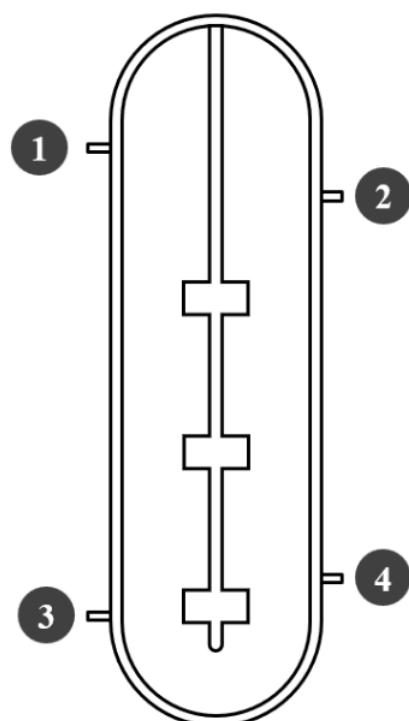
As moléculas-alvo para a separação são vanilina e ácido ascórbico. Para os experimentos realizados simulando uma amostra de resíduo alimentício real, um pudim diet da marca *Dr. Oetker* foi utilizado. Este produto foi escolhido por conter uma quantidade suficiente de vanilina e ácido ascórbico para os propósitos do estudo. Como o pudim é uma amostra sólida, uma etapa preliminar de dissolução é necessária para realizar a ELL.

### 3.2 Equipamentos

O extrator em coluna tem capacidade nominal de 550mL. Os experimentos foram conduzidos com um volume total fixo de 440mL, com uma razão de volume constante  $R_V = 3$ , de modo que a fase de topo tinha o volume  $V_T = 330mL$  e a fase de fundo tinha o volume de  $V_B = 110mL$ , ao longo de todo o procedimento.

O extrator apresenta dois pontos de entrada (1 e 3) e dois pontos de saída (2 e 4). Os pontos 1 e 2 estão localizados na região superior do extrator, enquanto os pontos 3 e 4 estão na região inferior. Uma representação esquemática simplificada é mostrada na Figura 3. Impelidores foram utilizados para a agitação do meio e homogeneização de cada fase; tendo sido cuidadosamente posicionados para evitar perturbações na interface entre as fases de topo e fundo. Centralizadores garantiam a estabilidade do equipamento. O extrator foi encamisado para assegurar que o processo ocorresse de forma isotérmica.

Figura 3 - Design esquemático simplificado do extrator.



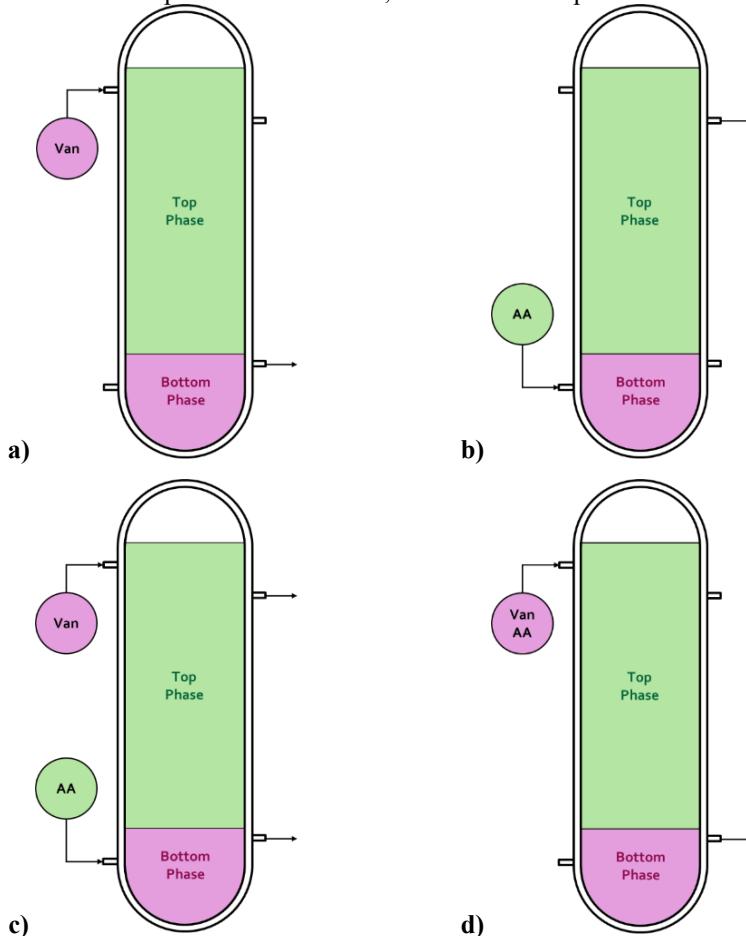
Fonte: adaptado de Veloso *et al.* (2020).

As amostras foram recolhidas nos pontos de saída. As concentrações foram quantificadas por meio de espectroscopia UV (utilizando um espectrofotômetro UV-Vis Hack DR 5000 em comprimento de onda de 280nm), método já validado em trabalhos anteriores (Reis *et al.*, 2012; Lutz, 2008).

### 3.3 Protocolos Operacionais

Quatorze condições operacionais foram analisadas, variando vazões volumétricas, velocidade de agitação e concentração de entrada, organizadas em quatro protocolos operacionais distintos, representados na Figura 4.

Figura 4 - Protocolos de operação: 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d).  
A fase alcoólica é representada em verde; a fase salina é representada em rosa.



Fonte: Autor, a partir de informações de Veloso *et al.* (2020).

No **protocolo 1**, apenas vanilina foi adicionada ao extrator pelo ponto 1 (superior) e removida pelo ponto 4 (inferior). Ela foi dissolvida em fase salina e injetada com concentração e vazão constantes. Seis condições operacionais foram testadas: quatro velocidades de agitação (60rpm; 150rpm; 275rpm e 360rpm. Sempre com vazão de 3,0mL/min) e três vazões de entrada (1,5mL/min; 3,0mL/min e 4,5mL/min. Sempre com velocidade de agitação de 60rpm).

No **protocolo 2**, apenas ácido ascórbico foi adicionado ao extrator pelo ponto 3 (inferior) e removido pelo ponto 2 (superior). Ele foi dissolvido em fase alcoólica e

injetado a concentração e vazão constantes. As mesmas condições operacionais do protocolo 1 foram testadas.

No **protocolo 3**, os protocolos 1 e 2 foram combinados em contracorrente. Vanilina foi injetada pelo ponto 1 (superior) dissolvida em fase salina e ácido ascórbico foi injetado pelo ponto 3 (inferior) dissolvido em fase alcoólica. Devido ao particionamento, ambas as substâncias são pelo menos parcialmente removidas pelos pontos 2 (superior) e 4 (inferior). Apenas uma condição operacional foi testada: velocidade de agitação de 60rpm e vazões de entrada de 6,0mL/min.

No **protocolo 4**, a amostra alimentícia real (*Dr. Oetker Diet Pudding*), contendo tanto vanilina quanto ácido ascórbico, foi dissolvida em fase salina e injetada pelo ponto 1 (superior) e removida pelo ponto 4 (inferior). A mesma condição operacional do protocolo 3 foi testada. Neste protocolo, os volumes das fases de topo e fundo foram diferentes dos outros protocolos:  $V_T = 300mL$  e  $V_B = 100mL$ .

A Tabela 3 resume as condições experimentais específicas testadas em cada protocolo que foram utilizadas para a modelagem computacional. Cada um dos testes apresentados foi realizado em quadruplicata.

Tabela 3 - Condições experimentais executadas em modelagem computacional.

Teste	Protocolo	$I_{mix}$ (rpm)	$q$ (mL/min)	$C_{in,T,van}$ (mg/L)	$C_{in,B,aa}$ (mg/L)
1	1	60	1,5	49,09	—
2	1	60	3,0	38,18	—
3	1	150	3,0	49,09	—
4	1	275	3,0	52,73	—
5	1	360	3,0	50,00	—
6	1	60	4,5	50,91	—
7	2	60	1,5	—	19,70
8	2	60	3,0	—	17,06
9	2	150	3,0	—	19,09
10	2	275	3,0	—	21,09
11	2	360	3,0	—	18,79
12	2	60	4,5	—	18,18
13	3	60	6,0	50,00	20,00
14	4	60	6,0	14,54	15,44*

\* No teste 14, a entrada de ácido ascórbico no sistema ocorre pela fase de topo, de modo que este valor se refere a  $C_{in,T,aa}$ .

Fonte: Autor, a partir de informações de Veloso *et al.* (2020).

## 4 DESCRIÇÃO DOS MECANISMOS

O equilíbrio termodinâmico de fases e a dinâmica dos fenômenos de transferência de massa influenciam fortemente os processos de ELL. No sistema estudado, as substâncias-alvo são transportadas através de uma complexa série de fluxos interfaciais, com as concentrações nestas interfaces continuamente tendendo a alcançar um estado de equilíbrio.

Algumas hipóteses simplificadoras precisaram ser assumidas, para que o sistema pudesse ser descrito matematicamente e modelado de maneira prática. A maioria destas considerações são de uso comum na literatura e na indústria, enquanto outras são possíveis dadas as condições experimentais.

### *4.1 Hipóteses Simplificadoras Gerais*

1. O processo é isotérmico. Esta consideração é apropriada visto que o extrator é encamisado e a temperatura é controlada. Dessa forma, o balanço de energia do sistema pode ser negligenciado.
2. Mistura perfeita em cada fase. Esta é uma consideração comum e útil dada a agitação do meio. Como consequência, a concentração de saída pode ser tratada como igual à concentração da fase de onde ela veio:  $C_{out,T,i} = C_{T,i}$  e  $C_{out,B,i} = C_{B,i}$ .
3. Gradientes de concentração dentro de cada fase são negligenciáveis. Esta também é uma consequência útil da mistura perfeita em cada fase.
4. A interface está parada e sem perturbações. Esta é uma hipótese conveniente para remover fatores externos que poderiam influenciar a transferência de massa entre fases. Na prática, isto é difícil de assegurar, mas os impelidores e centralizadores foram cuidadosamente posicionados para evitar interferências na interface.
5. O volume total e a razão de fases são constantes ao longo de todo o processo. As vazões volumétricas de entrada são iguais às vazões volumétricas de saída e também constantes. Ambas as ponderações podem ser alcançadas por meio de um controle cuidadoso de válvulas associadas a medidores de densidade. (Patel; Bracewell; Sorensen, 2018).
6. A adição das moléculas-alvo não altera de maneira significativa a composição do SAB. Esta aproximação é possível devido às baixas frações de vanilina e ácido

ascórbico durante todo o processo, cujos valores máximos são menores do que 1% em massa.

7. Nas interfaces, o coeficiente de partição local é igual ao coeficiente de partição de equilíbrio, que é tratado como constante. Para tanto, considera-se que os coeficientes de atividade dos componentes não variam ao longo do processo. Esta suposição também é decorrente das baixas frações molares de vanilina e ácido ascórbico adicionadas ao sistema.
8. Os fluxos em contracorrente no **protocolo 3** não altera significativamente os coeficientes de transferência de massa entre as fases, em comparação com os valores dos **protocolos 1 e 2**, nem o equilíbrio termodinâmico. Esta é uma suposição otimista, e sua validação depende dos resultados experimentais.
9. As proteínas, carboidratos, gorduras e outros biocompostos presentes no **protocolo 4** não afetam significativamente o equilíbrio de fases e o particionamento. Esta é uma hipótese conveniente, feita principalmente por uma questão de simplificação. Um modelo detalhado para o equilíbrio termodinâmico, que considerasse todas as interações intermoleculares entre os componentes, incluindo os eletrólitos, seria pouco prático (Rabieennehad; Roosta, 2018). Esta hipótese também deve ser validada pelos resultados experimentais.

#### **4.2 Equacionamento Geral**

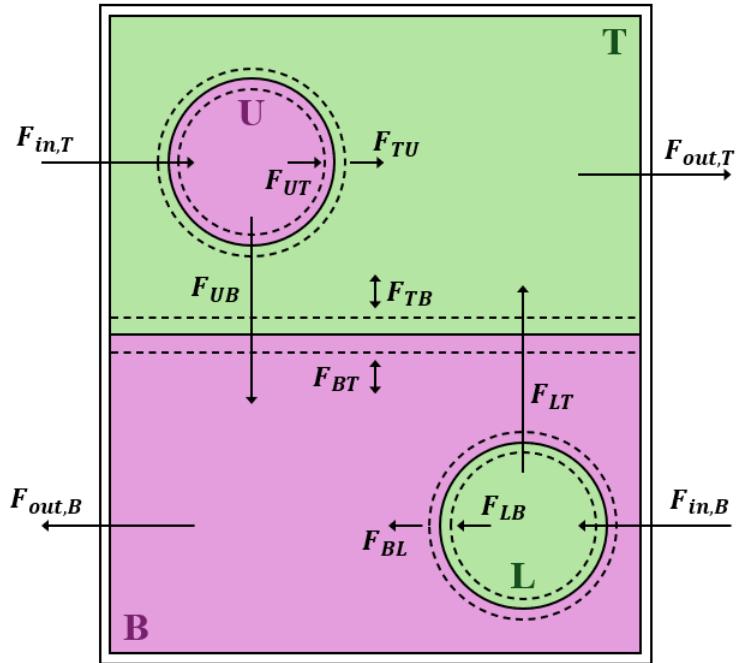
Baseada nas hipóteses discutidas, a Figura 5 apresenta o diagrama dos fluxos mássicos entre as fases do processo completo (**protocolo 3**). O desenvolvimento matemático para este sistema é fundamentado no trabalho de Pawar *et al.* (1997).

Neste protocolo, vanilina é dissolvida na fase dispersa superior (U) e ácido ascórbico é dissolvido na fase dispersa inferior (L). A Fase U é introduzida no sistema diretamente em contato com a Fase de Topo (T); enquanto a Fase L é introduzida em contato com a Fase de Fundo (B).

Dessa forma, as moléculas-alvo são transferidas através da interface UT e LB, e então através da interface TB. Duas camadas limites são formadas em torno de cada uma destas interfaces, uma em cada fase em contato.

Os balanços de massa das quatro fases (U, T, L, B, respectivamente) são apresentados:

Figura 5 - Diagrama do Processo. Fases alcoólicas são representadas em verde, e fases salinas são representadas em rosa. T: Fase de Topo (estacionária). B: Fase de Fundo (estacionária). U: Fase dispersa superior (fluxo de entrada pelo ponto 1). L: Fase dispersa inferior (fluxo de entrada pelo ponto 3).



Fonte: Autor.

$$F_{in,T,i} = F_{UT,i} + F_{UB,i} \quad (24)$$

$$V_T \cdot \frac{dC_{T,i}}{dt} = F_{TU,i} + F_{LT,i} \pm F_{TB,i} - F_{out,T,i} \quad (25)$$

$$F_{in,B,i} = F_{LB,i} + F_{LT,i} \quad (26)$$

$$V_B \cdot \frac{dC_{B,i}}{dt} = F_{BL,i} + F_{UB,i} \mp F_{BT,i} - F_{out,B,i} \quad (27)$$

Pela equação da continuidade, sabe-se que a massa que sai de uma fase por uma interface deve necessariamente ser igual à massa que entra na outra fase, portanto:

$$F_{UT,i} = k_{UT,i}(C_{U,i} - C_{UT,i}) = k_{TU,i}(C_{TU,i} - C_{T,i}) = F_{TU,i} \quad (28)$$

$$F_{LB,i} = k_{LB,i}(C_{L,i} - C_{LB,i}) = k_{BL,i}(C_{BL,i} - C_{B,i}) = F_{BL,i} \quad (29)$$

$$F_{TB,i} = k_{TB,i}(C_{T,i} - C_{TB,i}) = k_{BT,i}(C_{BT,i} - C_{B,i}) = F_{BT,i} \quad (30)$$

Dessa forma, para um composto qualquer sendo adicionado ao sistema pelas fases U e L, há dez variáveis dependentes do tempo: as concentrações nas quatro fases (U, L,

T, B) e seis concentrações nas interfaces (UT, TU, LB, BL, TB, BT). Assim, ainda são necessárias três equações, advindas dos equilíbrios de fases:

$$\frac{C_{UT,i}}{C_{UT,i} + \sum \frac{mm_i}{mm_j} \cdot C_{UT,j}} \cdot \gamma_{UT,i} = \frac{C_{TU,i}}{C_{TU,i} + \sum \frac{mm_i}{mm_j} \cdot C_{TU,j}} \cdot \gamma_{TU,i} \quad (31)$$

$$\frac{C_{LB,i}}{C_{LB,i} + \sum \frac{mm_i}{mm_j} \cdot C_{LB,j}} \cdot \gamma_{LB,i} = \frac{C_{BL,i}}{C_{BL,i} + \sum \frac{mm_i}{mm_j} \cdot C_{BL,j}} \cdot \gamma_{BL,i} \quad (32)$$

$$\frac{C_{TB,i}}{C_{TB,i} + \sum \frac{mm_i}{mm_j} \cdot C_{TB,j}} \cdot \gamma_{TB,i} = \frac{C_{BT,i}}{C_{BT,i} + \sum \frac{mm_i}{mm_j} \cdot C_{BT,j}} \cdot \gamma_{BT,i} \quad (33)$$

Estas equações de equilíbrio podem ser ainda mais simplificadas. A partir das hipóteses simplificadoras, observa-se que as concentrações das moléculas-alvo são negligenciáveis quando comparadas com o termo de somatório das concentrações dos outros componentes presentes, ou seja:  $C_{\alpha\beta,i} \ll \sum \frac{mm_i}{mm_j} \cdot C_{\alpha\beta,j}$ .

Além disso, o termo de somatório é praticamente constante ao longo de todo o processo, de modo que:  $\sum \frac{mm_i}{mm_j} \cdot C_{\alpha\beta,j} \cong K_{\alpha\beta}$ . Assim, as equações podem ser reescritas:

$$\frac{C_{TU,i}}{C_{UT,i}} = \frac{K_{TU}}{K_{UT}} \cdot \frac{\gamma_{UT,i}}{\gamma_{TU,i}} = K_{eq,i} \quad (34)$$

$$\frac{C_{LB,i}}{C_{BL,i}} = \frac{K_{LB}}{K_{BL}} \cdot \frac{\gamma_{BL,i}}{\gamma_{LB,i}} = K_{eq,i} \quad (35)$$

$$\frac{C_{TB,i}}{C_{BT,i}} = \frac{K_{TB}}{K_{BT}} \cdot \frac{\gamma_{BT,i}}{\gamma_{TB,i}} = K_{eq,i} \quad (36)$$

Dessa forma, obtém-se um sistema de EDO possível e determinado, passível de resolução numérica. No entanto, a elevada quantidade de equações envolvidas (dez para cada composto), aliada à necessidade de um processo de otimização, torna sua resolução computacionalmente complexa e pouco prática. Em vista disso, foram propostos modelos com o objetivo de simplificar os equacionamentos a um nível que possibilite uma resolução factível.

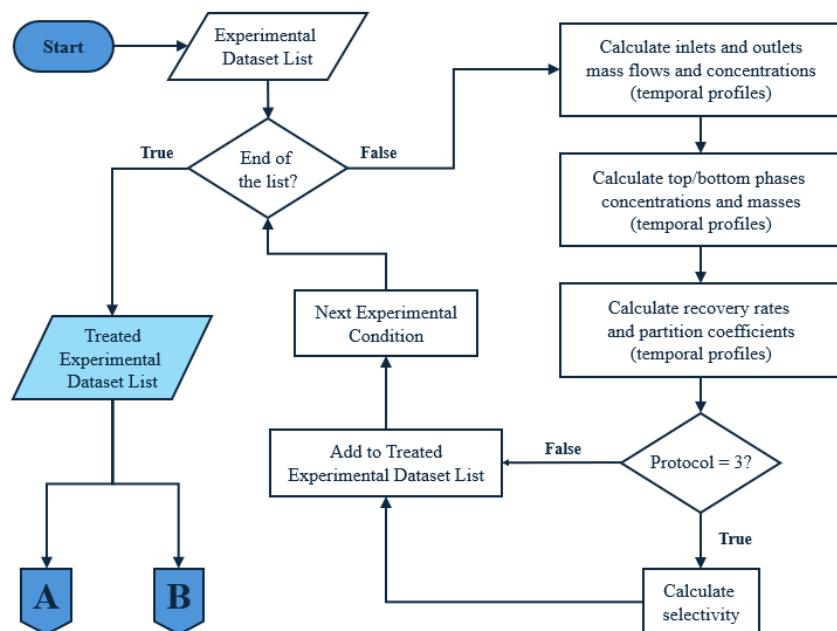
## 5 RESOLUÇÃO COMPUTACIONAL

O algoritmo de resolução foi executado e implementado em linguagem de programação Python 3.10, com auxílio de biblioteca (módulos) científicas. Python foi escolhida por ser uma linguagem de programação de alto nível, ter uma sintaxe simples, e possuir ferramentas versáteis e continuamente renovadas e melhoradas através de desenvolvimento comunitário e aberto. O algoritmo tem três seções: tratamento de dados experimentais (Figura 6), otimização de parâmetros (Figura 7), e validação de parâmetros (Figura 8).

### 5.1 Seção 1: Tratamento de Dados Experimentais

Nesta primeira seção, ilustrada na Figura 6, os valores medidos, i.e., as concentrações de entrada e saída do sistema, são usados para calcular as concentrações das fases de topo e fundo para cada uma das condições experimentais (testes 1 a 14). As caixas marcadas com A e B indicam conectores *off-page*, ou seja, quando o alvo está em outra seção do algoritmo.

Figura 6 - Fluxograma do algoritmo de solução (seção 1).



Fonte: autor.

De acordo com a hipótese simplificadora 2 (mistura perfeita), as concentrações de saída superior e inferior podem ser consideradas iguais às concentrações de topo e fundo, respectivamente. Um balanço de massa é utilizado para calcular a concentração da outra fase:

$$\frac{dM_{total,i}}{dt} = F_{in,T,i} + F_{in,B,i} - F_{out,T,i} - F_{out,B,i} \quad (37)$$

$$\int_0^t dM_{total,i} = \int_0^t qC_{in,T,i} dt + \int_0^t qC_{in,B,i} dt - \int_0^t qC_{out,T,i} dt - \int_0^t qC_{out,B,i} dt \quad (38)$$

$$V_T C_{T,i} + V_B C_{B,i} = qC_{in,T,i}\Delta t + qC_{in,B,i}\Delta t - q \int_0^t C_{out,T,i} dt - q \int_0^t C_{out,B,i} dt \quad (39)$$

As integrais da equação 39 determinam a massa total saída do equipamento por um dado ponto (superior ou inferior). Utilizando os dados experimentais, estas integrais podem ser aproximadas através da regra dos trapézios.

$$\int_0^t C_{out,T,i} dt \cong \sum_{\tau=1}^t \frac{(C_{T,i[\tau]} + C_{T,i[\tau-1]})}{2} \cdot (t_{[\tau]} - t_{[\tau-1]}) \quad (40)$$

$$\int_0^t C_{out,B,i} dt \cong \sum_{\tau=1}^t \frac{(C_{B,i[\tau]} + C_{B,i[\tau-1]})}{2} \cdot (t_{[\tau]} - t_{[\tau-1]}) \quad (41)$$

Sendo o subscrito  $[\tau]$  correspondente aos dados medidos em um dado tempo  $\tau$ .

Em seguida, os parâmetros de interesse são calculados: taxa de recuperação, coeficiente de partição global e, para os **protocolos 3 e 4**, a seletividade:

$$R_{van} = 100\% \cdot \frac{V_T C_{T,van}}{M_{in,van}} \quad (42)$$

$$R_{aa} = 100\% \cdot \frac{V_B C_{B,aa}}{M_{in,aa}} \quad (43)$$

$$K_{p,van} = \frac{C_{T,van}}{C_{B,van}} \quad (44)$$

$$K_{p,aa} = \frac{C_{T,aa}}{C_{B,aa}} \quad (45)$$

$$S_{van|aa} = \frac{K_{p,van}}{K_{p,aa}} \quad (46)$$

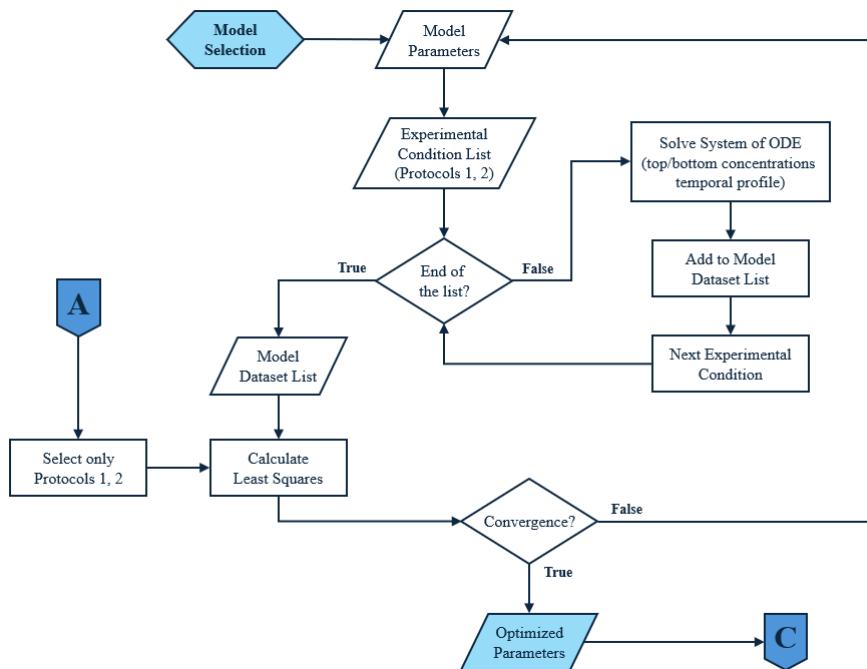
## 5.2 Seção 2: Otimização de Parâmetros

Esta seção, detalhada na Figura 7, inicia com o usuário selecionando o modelo a ser executado. As caixas marcadas com A e C indicam conectores *off-page*, ou seja, quando o alvo está em outra seção do algoritmo.

Cada modelo tem parâmetros ajustáveis específicos, originados das equações de transferência de massa e equilíbrio termodinâmico, que serão calculados pelo processo de otimização. Apenas os testes dos **protocolos 1 e 2** são usados nesta etapa.

O sistema de EDO é solucionado por meio da função *solve\_ivp* da biblioteca Python *scipy.integrate*. Os cálculos são executados seguindo o método de Runge-Kutta. De acordo com a documentação Python: “o erro é controlado assumindo a precisão do método de quarta ordem, mas as etapas são tomadas usando a fórmula precisa de quinta ordem (a extração local é feita)” (Dormand; Prince, 1980; Shampine, 1986).

Figura 7 - Fluxograma do algoritmo de solução (seção 2).



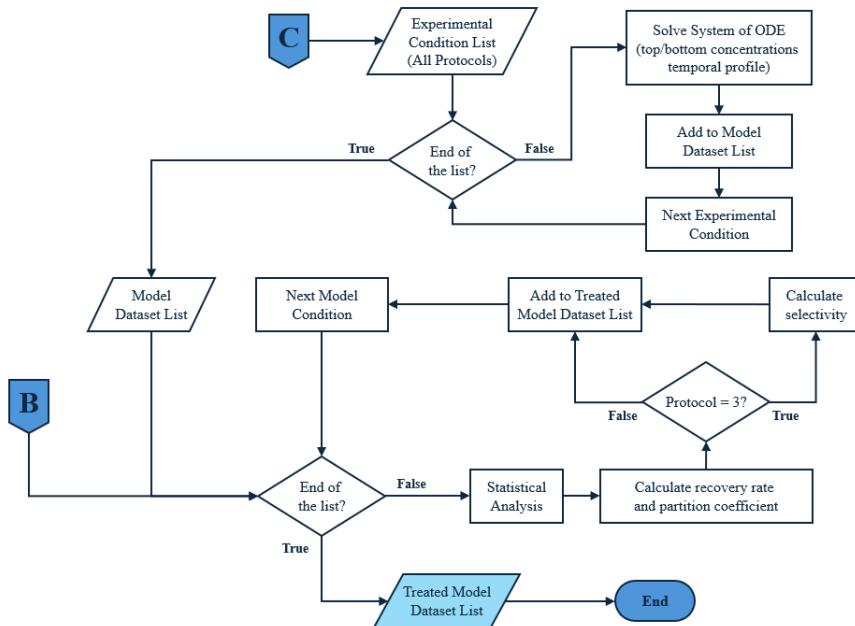
Fonte: Autor.

Então, o erro quadrático total é calculado por meio da função *least\_squares* da biblioteca *scipy.optimize*. A otimização dos parâmetros é realizada através de um algoritmo *Trust Region Reflective* (Li, 2024).

### 5.3 Seção 3: Validação dos Parâmetros

Nesta última seção, apresentada na Figura 8, o sistema de EDO é resolvido inserindo diretamente os parâmetros otimizados para todas as condições experimentais (**protocolos 1 a 4**). Os desvios padrão residuais e os intervalos de confiança são então determinados a partir tanto dos perfis temporais experimentais quanto dos modelados. Os parâmetros de interesse da separação também são calculados nesta etapa. A validação final de um modelo se dá pela análise estatística dos resultados apresentados para o **protocolo 3**. O **protocolo 4** é utilizado para uma análise complementar, a fim de verificar se os modelos poderiam ser extrapolados para amostras alimentícias reais.

Figura 8 - Fluxograma do algoritmo de solução (seção 3).



Fonte: Autor.

## 6 MODELOS MATEMÁTICOS

Este trabalho propõe três modelos a partir de uma abordagem puramente mecanística – cada um incorporando mais complexidades que o anterior – e um modelo híbrido, combinando equações mecanísticas de balanço de massa com correlações empíricas propostas. Todos foram testados para que seja identificado o melhor modelo. Neste contexto, o melhor modelo é aquele mais simples que for capaz de gerar resultados satisfatoriamente próximos aos experimentais, de acordo com o princípio da parcimônia.

Assim, além das hipóteses simplificadoras gerais, cada modelo tem suas próprias hipóteses específicas, que reduzem a complexidade computacional para um nível razoável.

### 6.1 Modelo 1

Para este modelo, as seguintes hipóteses específicas são adotadas:

1. Os fluxos de entrada dissolvem instantaneamente na fase estacionária. Assim, a fase dispersa é negligenciável, e as moléculas-alvo são adicionadas diretamente nas fases de topo ou fundo (de acordo com o ponto de entrada).
2. A transferência de massa entre as fases de topo e fundo ocorre instantaneamente. Ou seja, as concentrações no seio de cada fase são iguais às concentrações na interface. Consequentemente, o coeficiente de partição global pode ser tratado como constante e igual ao coeficiente de partição no equilíbrio.

Logo, os gradientes das concentrações das fases de topo e fundo podem ser correlacionados diretamente através da forma simplificada da equação de equilíbrio:

$$\frac{C_{T,i}}{C_{B,i}} = \frac{C_{TB,i}}{C_{BT,i}} = K_{eq,i} \quad (47)$$

$$\frac{dC_{T,i}}{dt} = K_{eq,i} \cdot \frac{dC_{B,i}}{dt} \quad (48)$$

Assim, há apenas duas variáveis dependentes do tempo ( $C_{T,i}$  e  $C_{B,i}$ ), de modo que os balanços de massa das fases podem ser substituídos pelo balanço de massa geral do sistema, visto que só há necessidade de mais uma equação para determinar o sistema:

$$V_T \cdot \frac{dC_{T,i}}{dt} = F_{in,T,i} + \theta F_{TB,i} - F_{out,T,i} \quad (49)$$

$$V_B \cdot \frac{dC_{B,i}}{dt} = F_{in,B,i} - \theta F_{TB,i} - F_{out,B,i} \quad (50)$$

$$V_T \cdot \frac{dC_{T,i}}{dt} + V_B \cdot \frac{dC_{B,i}}{dt} = F_{in,T,i} - F_{out,T,i} + F_{in,B,i} - F_{out,B,i} \quad (51)$$

Em suma, este modelo trabalha com um sistema de EDO de quatro equações (duas para cada molécula-alvo), apresentadas conforme aplicadas no algoritmo de solução:

$$\frac{dC_{T,van}}{dt} = K_{eq,van} \cdot \frac{dC_{B,van}}{dt} \quad (52)$$

$$\frac{dC_{B,van}}{dt} = \frac{F_{in,T,van} + F_{in,B,van} - F_{out,T,van} - F_{out,B,van}}{V_B} - R_V \frac{dC_{T,van}}{dt} \quad (53)$$

$$\frac{dC_{T,aa}}{dt} = K_{eq,aa} \cdot \frac{dC_{B,aa}}{dt} \quad (54)$$

$$\frac{dC_{B,aa}}{dt} = \frac{F_{in,T,aa} + F_{in,B,aa} - F_{out,T,aa} - F_{out,B,aa}}{V_B} - R_V \frac{dC_{T,aa}}{dt} \quad (55)$$

Para este modelo, os dois parâmetros a serem ajustados por otimização são:  $K_{eq,van}$  e  $K_{eq,aa}$ . A Tabela 4 organiza os termos a serem aplicados nas equações de balanço 53 e 55.

Tabela 4 - Termos do Equacionamento do Modelo 1.

Termo	Protocolo 1	Protocolo 2	Protocolo 3	Protocolo 4
$F_{in,T,van}$	$qC_{in,T,van}$	0	$qC_{in,T,van}$	$qC_{in,T,van}$
$F_{in,B,van}$	0	0	0	0
$F_{out,T,van}$	0	0	0	0
$F_{out,B,van}$	$qC_{B,van}$	0	$qC_{B,van}$	$qC_{B,van}$
$F_{in,T,aa}$	0	0	0	$qC_{in,T,aa}$
$F_{in,B,aa}$	0	$qC_{in,B,aa}$	$qC_{in,B,aa}$	0
$F_{out,T,aa}$	0	$qC_{T,aa}$	$qC_{T,aa}$	0
$F_{out,B,aa}$	0	0	0	$qC_{B,aa}$

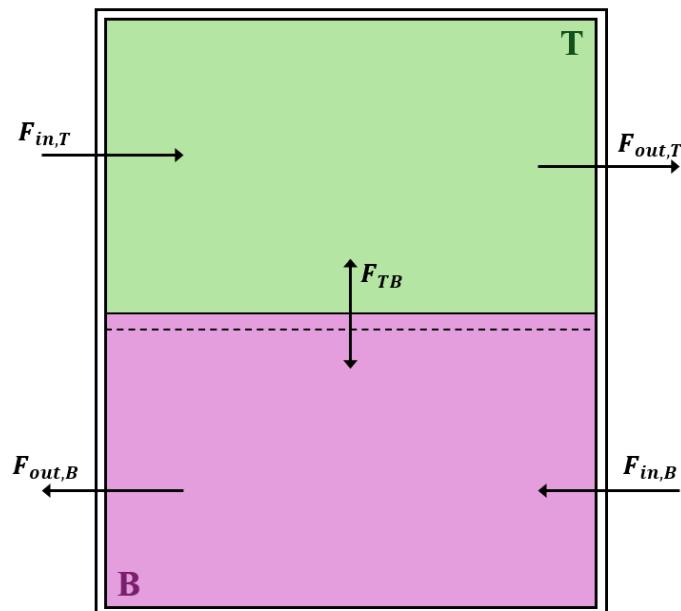
Fonte: Autor.

## 6.2 Modelo 2

O segundo modelo leva em consideração a limitação por transferência de massa entre as fases, o que permite estimar a influência tanto do equilíbrio termodinâmico quanto da dinâmica de difusão. A Figura 9 representa o diagrama de processo simplificado para o Modelo 2. Suas hipóteses específicas são enumeradas:

1. Os fluxos de entrada dissolvem instantaneamente na fase estacionária.
2. A transferência de matéria entre as fases de topo e fundo ocorre através da interface e é limitada por apenas uma das fases. De acordo com Pawar *et al.* (1997), a fase mais viscosa pode ser considerada a fase limitante do processo. No sistema em estudo, a fase mais viscosa é a fase salina (Veloso *et al.*, 2020).
3. O coeficiente de partição na interface é constante e igual ao coeficiente de partição de equilíbrio.

Figura 9 - Diagrama de Processo (Modelo 2). A fase alcoólica é representada em verde, e a fase salina é representada em rosa.  
T: Fase de topo; B: Fase de fundo.



Fonte: Autor.

Este modelo utiliza quatro equações no sistema de EDO, os balanços de massa para as fases de topo e fundo, que são apresentadas:

$$\frac{dC_{T,van}}{dt} = \frac{F_{in,T,van} + \theta_{van}F_{TB,van} - F_{out,T,van}}{V_T} \quad (56)$$

$$\frac{dC_{B,van}}{dt} = \frac{F_{in,B,van} - \theta_{van}F_{TB,van} - F_{out,B,van}}{V_B} \quad (57)$$

$$\frac{dC_{T,aa}}{dt} = \frac{F_{in,T,aa} + \theta_{aa}F_{TB,aa} - F_{out,T,aa}}{V_T} \quad (58)$$

$$\frac{dC_{B,aa}}{dt} = \frac{F_{in,B,aa} - \theta_{aa}F_{TB,aa} - F_{out,B,aa}}{V_B} \quad (59)$$

As equações de balanço são complementadas pelas equações de transferência:

$$F_{TB,van} = k_{TB,van} \left( \frac{C_{T,van}}{K_{eq,van}} - C_{B,van} \right) \quad (60)$$

$$F_{TB,aa} = k_{TB,aa} \left( \frac{C_{T,aa}}{K_{eq,aa}} - C_{B,aa} \right) \quad (61)$$

A fim de compreender a influência da velocidade de agitação, o coeficiente global de transferência de massa foi descrito em função deste parâmetro experimental. Uma função de potência foi sugerida, de acordo com o trabalho de Pereira (2016):

$$k_{TB,i} = \lambda_{TB,i} \cdot (I_{mix})^{n_{TB,i}} \quad (62)$$

Para este modelo, os seis parâmetros a serem ajustados por otimização são:  $K_{eq,van}$ ,  $\lambda_{TB,van}$ ,  $n_{TB,van}$ ,  $K_{eq,aa}$ ,  $\lambda_{TB,aa}$  and  $n_{TB,aa}$ . A Tabela 5 organiza os termos a serem aplicados nas equações de balanço 56 a 59.

Tabela 5 - Termos do Equacionamento do Modelo 2.

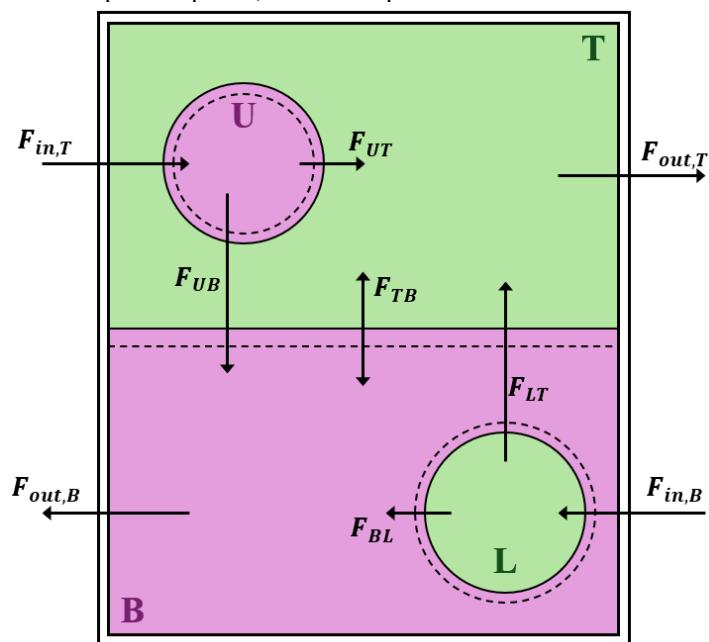
<b>Termo</b>	<b>Protocolo 1</b>	<b>Protocolo 2</b>	<b>Protocolo 3</b>	<b>Protocolo 4</b>
$F_{in,T,van}$	$qC_{in,T,van}$	0	$qC_{in,T,van}$	$qC_{in,T,van}$
$F_{in,B,van}$	0	0	0	0
$F_{out,T,van}$	0	0	0	0
$F_{out,B,van}$	$qC_{B,van}$	0	$qC_{B,van}$	$qC_{B,van}$
$\theta_{van}$	1	0	1	1
$F_{TB,van}$	Eq. 60	0	Eq. 60	Eq. 60
$F_{in,T,aa}$	0	0	0	$qC_{in,T,aa}$
$F_{in,B,aa}$	0	$qC_{in,B,aa}$	$qC_{in,B,aa}$	0
$F_{out,T,aa}$	0	$qC_{T,aa}$	$qC_{T,aa}$	0
$F_{out,B,aa}$	0	0	0	$qC_{B,aa}$
$\theta_{aa}$	0	-1	-1	1
$F_{TB,aa}$	0	Eq. 61	Eq. 61	Eq. 61

Fonte: Autor.

### 6.3 Modelo 3

O último modelo mecanístico considera as fases dispersas e seu transporte de massa para as fases estacionárias do sistema. Assim como no Modelo 2, os transportes na interface são limitados por apenas uma fase. A Figura 10 mostra o diagrama de processo adaptado para as hipóteses deste modelo, descritas a seguir:

Figura 10 - Diagrama de Processo (Modelo 3). Fases alcoólicas são representadas em verde, e fases salinas são representadas em rosa.  
 T: Fase de topo; B: Fase de fundo;  
 U: Fase dispersa superior; L: Fase dispersa inferior.



Fonte: Autor.

- As vazões de entrada formam partículas fluidas microscópicas dentro do extrator, chamadas de fase dispersa. A soma das interfaces de todas as partículas fluidas com a fase estacionária é tratada com uma única interface de transferência. A fase dispersa não possui termo de acúmulo no balanço de massa, pois ela se dissolve totalmente quando entra em contato com a fase estacionária de mesma composição, por exemplo: a fase U (salina) se difunde até entrar em contato com a fase B (também salina). Todas as moléculas da fase dispersa se misturam na fase estacionária.
- Todas as transferências de massa são limitadas por uma única fase (salina).
- O coeficiente de partição na interface é constante e igual ao coeficiente de partição de equilíbrio.

Consequentemente, este modelo utiliza teoricamente oito equações no sistema de EDO: quatro balanços de massa de fases para cada uma das duas moléculas-alvo. Na prática, porém, dependendo do protocolo, algumas equações são desconsideradas.

$$\frac{dC_{T,van}}{dt} = \frac{F_{UT,van} + \theta_{van}F_{TB,van} - F_{out,T,van}}{V_T} \quad (63)$$

$$\frac{dC_{B,van}}{dt} = \frac{F_{BL,van} - \theta_{van}F_{TB,van} - F_{out,B,van}}{V_B} \quad (64)$$

$$F_{in,T,van} - F_{UT,van} - F_{UB,van} = 0 \quad (65)$$

$$F_{in,B,van} - F_{LB,van} - F_{LT,van} = 0 \quad (66)$$

$$\frac{dC_{T,aa}}{dt} = \frac{F_{UT,aa} + \theta_{aa}F_{TB,aa} - F_{out,T,aa}}{V_T} \quad (67)$$

$$\frac{dC_{B,aa}}{dt} = \frac{F_{LB,aa} - \theta_{aa}F_{TB,aa} - F_{out,B,aa}}{V_B} \quad (68)$$

$$F_{in,T,aa} - F_{UT,aa} - F_{UB,aa} = 0 \quad (69)$$

$$F_{in,B,aa} - F_{LB,aa} - F_{LT,aa} = 0 \quad (70)$$

As equações de transferência de massa 60 e 61 também são usadas, assim como as equações de transferência para as interfaces UT e LB:

$$F_{UT,van} = k_{UT,van} \left( C_{U,van} - \frac{C_{T,van}}{K_{eq,van}} \right) \quad (71)$$

$$F_{LB,aa} = k_{LB,aa} \left( \frac{C_{L,aa}}{K_{eq,aa}} - C_{B,aa} \right) \quad (72)$$

$$F_{UT,aa} = k_{UT,aa} \left( C_{U,aa} - \frac{C_{T,aa}}{K_{eq,aa}} \right) \quad (73)$$

Os coeficientes globais de transferência de massa das equações 71 a 73 também foram escritos em função da velocidade de agitação. Considerando que não há ácido ascórbico na corrente de entrada superior nos protocolos 1 e 2 (protocolos de otimização), não há transferência de ácido ascórbico na interface UT nestas condições operacionais. Dessa forma, não foi possível determinar o coeficiente global de transferência de massa  $k_{UT,aa}$  (equação 73) por otimização numérica.

Então, este parâmetro foi estimado como sendo equivalente ao da fase dispersa inferior  $k_{LB,aa}$  (equação 76), considerando que se trata de um mesmo componente sendo transportado em uma interface entre duas fases similares.

$$k_{UT,van} = \lambda_{UT,van} \cdot (I_{mix})^{n_{UT,van}} \quad (74)$$

$$k_{LB,aa} = \lambda_{LB,aa} \cdot (I_{mix})^{n_{LB,aa}} \quad (75)$$

$$k_{UT,aa} \cong k_{LB,aa} \quad (76)$$

Para este modelo, os dez parâmetros a serem ajustados por otimização são:  $K_{eq,van}$ ,  $\lambda_{TB,van}$ ,  $n_{TB,van}$ ,  $\lambda_{UT,van}$ ,  $n_{UT,van}$ ,  $K_{eq,aa}$ ,  $\lambda_{TB,aa}$ ,  $n_{TB,aa}$ ,  $\lambda_{LB,aa}$  e  $n_{LB,aa}$ . A Tabela 6 organiza os termos a serem aplicados nas equações de balanço 63 a 70.

Tabela 6 - Termos do Equacionamento do Modelo 3.

Termo	Protocolo 1	Protocolo 2	Protocolo 3	Protocolo 4
$F_{in,T,van}$	$qC_{in,T,van}$	0	$qC_{in,T,van}$	$qC_{in,T,van}$
$F_{in,B,van}$	0	0	0	0
$F_{out,T,van}$	0	0	0	0
$F_{out,B,van}$	$qC_{B,van}$	0	$qC_{B,van}$	$qC_{B,van}$
$\theta_{van}$	1	0	1	1
$F_{TB,van}$	Eq. 60	0	Eq. 60	Eq. 60
$F_{UT,van}$	Eq. 71	0	Eq. 71	Eq. 71
$F_{UB,van}$	$qC_{U,van}$	0	$qC_{U,van}$	$qC_{U,van}$
$F_{LB,van}$	0	0	0	0
$F_{LT,van}$	0	0	0	0
$F_{in,T,aa}$	0	0	0	$qC_{in,T,aa}$
$F_{in,B,aa}$	0	$qC_{in,B,aa}$	$qC_{in,B,aa}$	0
$F_{out,T,aa}$	0	$qC_{T,aa}$	$qC_{T,aa}$	0
$F_{out,B,aa}$	0	0	0	$qC_{B,aa}$
$\theta_{aa}$	0	-1	-1	1
$F_{TB,aa}$	0	Eq. 61	Eq. 61	Eq. 61
$F_{UT,aa}$	0	0	0	Eq. 73
$F_{UB,aa}$	0	0	0	$qC_{U,aa}$
$F_{LB,aa}$	0	$qC_{L,aa}$	$qC_{L,aa}$	0
$F_{LT,aa}$	0	Eq. 72	Eq. 72	0

Fonte: Autor.

#### 6.4 Modelo 4 (Modelo Híbrido)

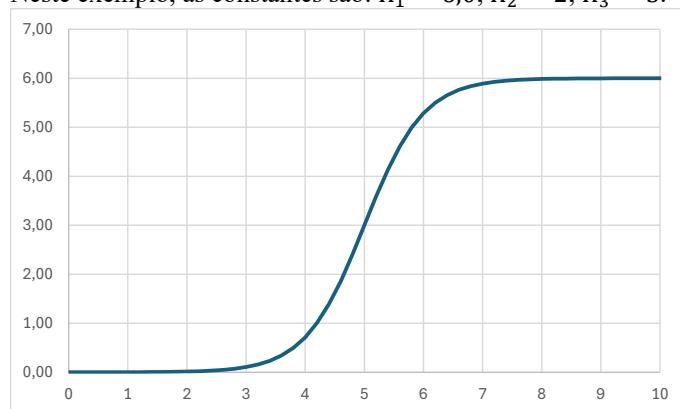
Um modelo híbrido é aqui proposto, combinando as equações de balanço com uma abordagem *data-driven* a partir da análise dos dados. Este tipo de modelo vem sendo aplicado para solucionar problemas complexos e pode ser adequado para compreender o comportamento das curvas experimentais de concentração (Sansana *et al.*, 2021). A equação 77 expressa a correlação empírica proposta com base na observação da tendência geral dos dados experimentais:

$$C_{out,\alpha,i} = K_1 \cdot \frac{\exp(K_2(t - K_3)) - \exp(-K_2K_3)}{\exp(K_2(t - K_3)) + 1} \quad (77)$$

Esta é uma função logística com três constantes. A curva de concentração se mantém em valores baixos até um ponto de inflexão, quando ela cresce rapidamente até valores mais altos próximos de um valor máximo (quando o tempo tende ao infinito). A Figura 11 ilustra o comportamento geral de uma função logística. Na equação 77,  $K_1$  representa o valor máximo da função;  $K_2$  está relacionado ao fator de crescimento da função; e  $K_3$  é o ponto de inflexão.

Os parâmetros  $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_3$  são termos que descrevem a função de maneira puramente matemática. Para a modelagem do processo de ELL, é interessante que eles estejam correlacionados com as condições experimentais: vazão volumétrica, velocidade de agitação e concentração dos fluxos de entrada.

Figura 11 - Exemplo de comportamento de uma função logística.  
Neste exemplo, as constantes são:  $K_1 = 6,0$ ;  $K_2 = 2$ ;  $K_3 = 5$ .



Fonte: Autor.

Neste contexto,  $K_1$  está associada com o estado estacionário a ser alcançado, o que se espera que seja influenciado diretamente pelas concentrações dos fluxos de entrada.  $K_2$  e  $K_3$  são associadas com a transferência de massa do sistema, de modo que a vazão volumétrica de entrada e a velocidade de agitação devem ser parâmetros operacionais mais influentes.

Para se compreender a influência de cada uma das condições experimentais nos parâmetros matemáticos, cada um dos ensaios de 1 a 12 (protocolos 1 e 2) foi otimizado individualmente para se obter os valores ótimos de  $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_3$ . Em seguida, os resultados foram plotados em função dos parâmetros operacionais, para se observar a relação entre os dois parâmetros ( $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_3$  em função de  $C_{in,\alpha,i}$ ,  $q$ ,  $I_{mix}$ ). Com base nesta análise, as correlações foram propostas:

$$K_1 = a_{1,i} \cdot (C_{in,x,i})^{n_{c,1}} \cdot (I_{mix})^{n_{l,1}} \cdot (q)^{n_{q,1}} \quad (78)$$

$$K_2 = a_{2,i} \cdot (C_{in,x,i})^{n_{c,2}} \cdot (I_{mix})^{n_{l,2}} \cdot (q)^{n_{q,2}} \quad (79)$$

$$K_3 = a_{3,i} (C_{in,x,i})^{n_{c,3}} + b_{3,i} (I_{mix})^{n_{l,3}} + c_{3,i} (q)^{n_{q,3}} \quad (80)$$

Os parâmetros  $a_{1,i}$ ,  $a_{2,i}$ ,  $a_{3,i}$ ,  $b_{3,i}$ ,  $c_{3,i}$  são coeficientes lineares que dependem da substância de interesse analisada (vanilina ou ácido ascórbico), enquanto  $n_{c,1}$ ,  $n_{l,1}$ ,  $n_{q,1}$ ,  $n_{c,2}$ ,  $n_{l,1}$ ,  $n_{q,2}$ ,  $n_{c,3}$ ,  $n_{l,3}$  e  $n_{q,3}$  são coeficientes de potência que indicam a influência de cada parâmetro operacional em cada equação. Todos estes parâmetros foram ajustados aplicando-se o algoritmo de solução.

As equações 81 e 83 são obtidas a partir da derivada da equação empírica do modelo aplicada à vanilina e ao ácido ascórbico, respectivamente. As equações 82 e 84 vêm do balanço de massa geral, utilizando as hipóteses simplificadoras gerais.

$$\frac{dC_{B,van}}{dt} = \left( \frac{K_1 K_2}{\exp(K_2 K_3) + 1} \right) \left( 1 + \frac{C_{B,van}}{K_1} \exp(K_2 K_3) \right) \left( 1 - \frac{C_{B,van}}{K_1} \right) \quad (81)$$

$$\frac{dC_{T,van}}{dt} = \frac{q}{V_T} (C_{in,T,van} + C_{in,B,van} - C_{T,van} - C_{B,van}) - \frac{1}{R_V} \cdot \frac{dC_{B,van}}{dt} \quad (82)$$

$$\frac{dC_{T,aa}}{dt} = \frac{K_1 K_2}{\exp(K_2 K_3) + 1} \cdot \left( 1 + \frac{C_{T,aa}}{K_1} \exp(K_2 K_3) \right) \left( 1 - \frac{C_{T,aa}}{K_1} \right) \quad (83)$$

$$\frac{dC_{B,aa}}{dt} = \frac{q}{V_B} (C_{in,T,aa} + C_{in,B,aa} - C_{T,aa} - C_{B,aa}) - R_V \cdot \frac{dC_{T,aa}}{dt} \quad (84)$$

Portanto, para este modelo, os dezenove parâmetros a serem ajustados por otimização são:  $a_{1,van}$ ,  $a_{2,van}$ ,  $a_{3,van}$ ,  $b_{3,van}$  e  $c_{3,van}$ ,  $a_{1,aa}$ ,  $a_{2,aa}$ ,  $a_{3,aa}$ ,  $b_{3,aa}$  e  $c_{3,aa}$ ,  $n_{C,1}$ ,  $n_{I,1}$  e  $n_{q,1}$ ,  $n_{C,2}$ ,  $n_{I,2}$  e  $n_{q,2}$ ,  $n_{C,3}$ ,  $n_{I,3}$  e  $n_{q,3}$ .

O **Erro! Fonte de referência não encontrada.** sumariza as principais características de cada um dos modelos, ressaltando as diferenças nas hipóteses consideradas e na complexidade matemática.

Tabela 7 - Resumo dos Modelos.

Modelo	Tipo do Modelo	Número de Equações	Número de Parâmetros	Considerações
1	Mecanístico	4	2	Balanço de Massa + Equações de Equilíbrio
2	Mecanístico	4	6	Balanço de Massa + Equações de Equilíbrio + Transferência de Massa
3	Mecanístico	8	10	Balanço de Massa + Equações de Equilíbrio + Transferência de Massa + Formação de Fases Dispersas
4	Híbrido	4	19	Balanço de Massa + Correlações Empíricas

Fonte: Autor.

## 7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 7.1 Modelos Mecanísticos

A Tabela 8 foi obtida implementando o algoritmo de solução para cada modelo e apresenta os valores otimizados para os parâmetros.

Para o modelo 1, diversos valores iniciais para os parâmetros ajustáveis foram testados, todos convergindo para o mesmo resultado. Para o modelo 2, o valor otimizado obtido para o modelo 1 foi adotado como valor inicial. O mesmo procedimento foi aplicado para o modelo 3, partindo dos valores otimizados para o modelo 2.

É interessante observar a diferença entre os valores de  $\lambda_{TB,van}$  e  $\lambda_{TB,aa}$  obtidos pelo modelo 2 (29,70 e 1,98 respectivamente) com os valores obtidos pelo modelo 3 (514,71 e 29,66 respectivamente). Uma discrepância tão marcante não é usualmente esperada em resultados de otimização. Uma explicação provável está relacionada com as aproximações adotadas no modelo 2. Visto que o modelo 2 não considera as fases dispersas (U e L), ele tenta modelar as transferências UT e TB (para vanilina) – LB e TB (para o ácido ascórbico) – em uma única transferência TB. Assim o  $\lambda_{TB,van}$  obtido pelo modelo 2 é tem valor intermediário entre  $\lambda_{TB,van}$  e  $\lambda_{UT,van}$  obtidos pelo modelo 3, analogamente para o ácido ascórbico.

Tabela 8 – Parâmetros otimizados para os modelos mecanísticos.

Parâmetro	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3
$K_{eq,van}$	13,61	14,90	13,51
$\lambda_{TB,van}$	–	29,70	514,71
$n_{TB,van}$	–	0,86	1,33
$\lambda_{UT,van}$	–	–	0,12
$n_{UT,van}$	–	–	1,23
$K_{eq,aa}$	$2,44 \cdot 10^{-2}$	$2,46 \cdot 10^{-2}$	$1,34 \cdot 10^{-2}$
$\lambda_{TB,aa}$	–	1,98	29,66
$n_{TB,aa}$	–	0,68	–1,02
$\lambda_{LB,aa}$	–	–	$2,34 \cdot 10^{-4}$
$n_{LB,aa}$	–	–	0,69

Fonte: Autor.

A análise isolada dos desvios padrão residuais (RSD), sumarizados na Tabela 9, não é capaz de validar os modelos. No entanto, a comparação dos desvios entre modelos é um bom recurso para avaliar o incremento de um modelo em relação ao anterior. Observando os dados de ácido ascórbico, é possível notar que todos os modelos mostraram RSD equivalentes. Isto indica que as considerações adicionais dos modelos 2 e 3 não melhoraram o ajuste proposto pelo modelo 1. Com relação à vanilina, o modelo 2 apresenta uma melhoria de aproximadamente 50% nos valores de RSD em relação ao modelo 1, porém o modelo 3 não reduz os desvios do modelo 2. Tais resultados podem ser indicativos da significância dos fenômenos de equilíbrio e de transporte entre fases para cada substância.

Tabela 9 – RSD das concentrações nos modelos mecanísticos.

<b>Protocolo</b>	<b>Molécula-alvo</b>	<b>Fase</b>	<b>Modelo 1</b>	<b>Modelo 2</b>	<b>Modelo 3</b>
1	Vanilina	T	0,28	0,10	0,10
1	Vanilina	B	0,63	0,23	0,23
3	Vanilina	T	0,33	0,43	0,33
3	Vanilina	B	0,70	0,90	0,67
2	Ácido ascórbico	T	0,38	0,38	0,38
2	Ácido ascórbico	B	1,28	1,28	1,28
3	Ácido ascórbico	T	0,14	0,14	0,14
3	Ácido ascórbico	B	0,32	0,32	0,32

Fonte: Autor.

Uma observação dos dados de RSD das concentrações das fases de topo e de fundo revela um comportamento atípico. É esperado que os dados das fases de maiores concentrações, ou seja  $C_{T,van}$  e  $C_{B,aa}$ , estejam associados com RSD mais elevados, devido à variabilidade natural dos dados experimentais. Os resultados relativos ao ácido ascórbico estão consistentes com tal expectativa, diferentes dos dados relativos à vanilina. Essa discrepância pode indicar a necessidade de uma análise mais aprofundada.

### 7.1.1 Protocolos de Otimização

Devido à grande quantidade de resultados experimentais, apenas algumas condições experimentais foram selecionadas como exemplos dos resultados, com os outros gráficos sendo mostrados nos anexos deste trabalho. Do **protocolo 1**, os testes 4 (Figura 12) e 5 (Figura 13) foram selecionados, e do **protocolo 2**, os testes 8 (Figura 14) e 12 (Figura 15). Os exemplos escolhidos são os ensaios com piores resultados, a fim de mostrar os casos mais extremos.

Analizando os resultados da modelagem em comparação com os dados experimentais, é notável que os perfis temporais das fases seletivas no particionamento ( $C_{T,van}$  e  $C_{B,aa}$ ) apresentam um bom ajuste. Em contrapartida, os perfis temporais das fases não-seletivas do particionamento ( $C_{B,van}$  e  $C_{T,aa}$ ) revelam discrepâncias consideráveis entre os dados modelados e experimentais.

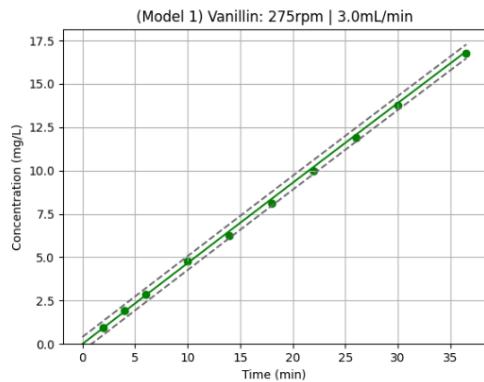
Alguns resultados, como os referentes aos testes 5 e 12, apresentam somente alguns pontos fora do intervalo de confiança (no modelo 3), o que poderia ser atribuídos a *outliers* (com um intervalo de confiança de 90%, ainda é possível que 10% dos pontos estejam além dos limites do intervalo). Porém, resultados como os dos testes 4 e 8, há muitos pontos não ajustados e, ainda mais relevante, a tendência das curvas experimentais para as fases não-seletivas não é capturada adequadamente por nenhum dos modelos.

Como a eficiência de um processo de separação é avaliada por parâmetros que dependem das concentrações de ambas as fases (coeficiente de partição e taxa de recuperação), é essencial um modelo que se ajuste satisfatoriamente para as duas fases do sistema.

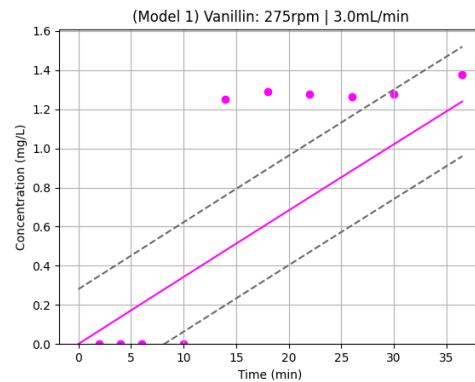
Visto que os próprios ajustes das curvas não atenderam um critério de boa concordância com os dados experimentais, não se justifica uma análise mais profunda dos resultados correspondentes ao protocolo de validação. Portanto, uma nova abordagem é necessária.

Figura 12 - Teste 4 (275rpm | 3,0mL/min): concentrações de vanilina experimental (●) e modelada (—). Concentrações da Fase de Topo (a) e da Fase de Fundo (b), modelos 1 a 3 conforme numeração. Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.

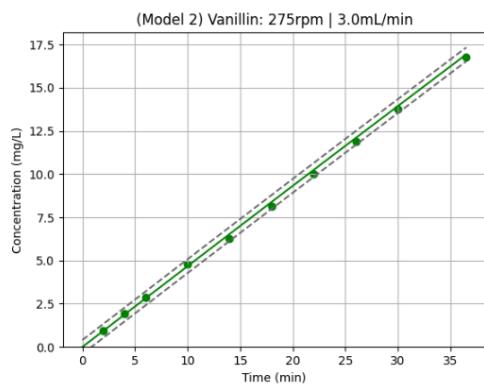
a1)



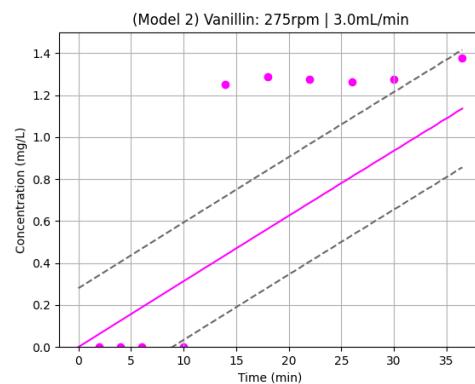
b1)



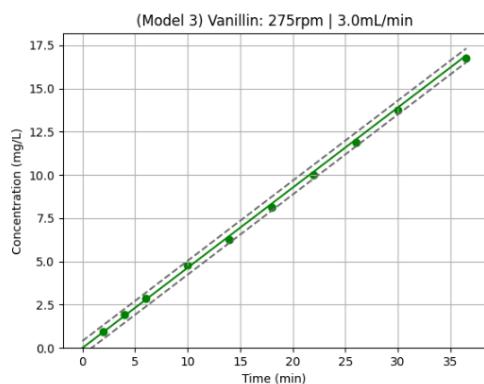
a2)



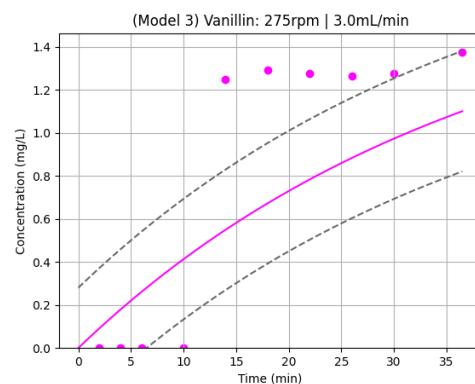
b2)



a3)



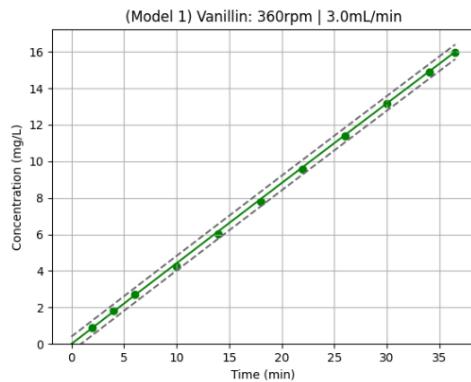
b3)



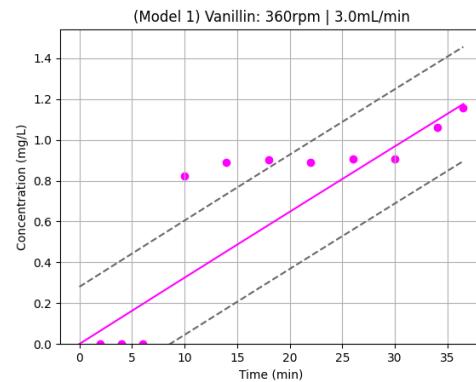
Fonte: Autor.

Figura 13 - Teste 5 (360rpm | 3,0mL/min): concentrações de vanilina experimental (●) e modelada (—). Concentrações da Fase de Topo (a) e da Fase de Fundo (b), modelos 1 a 3 conforme numeração. Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.

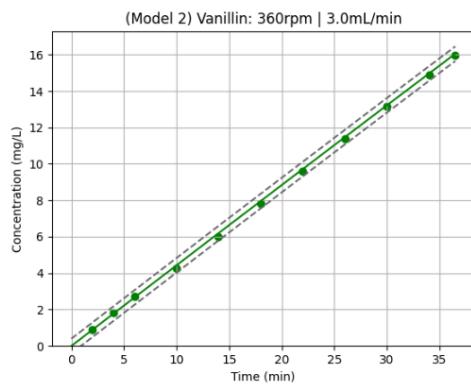
a1)



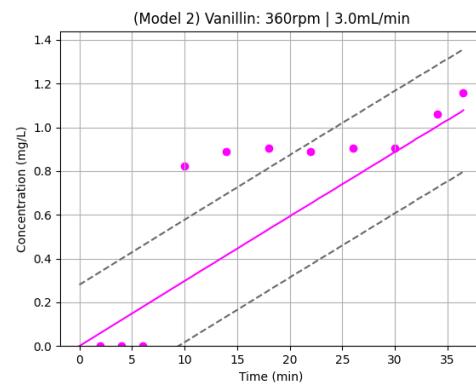
b1)



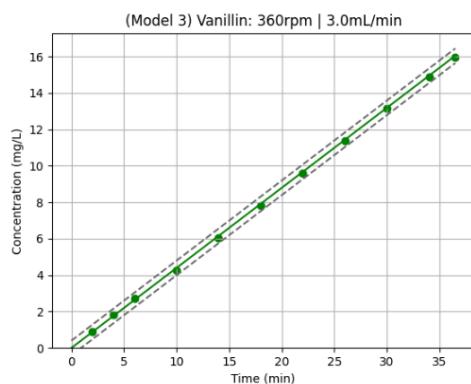
a2)



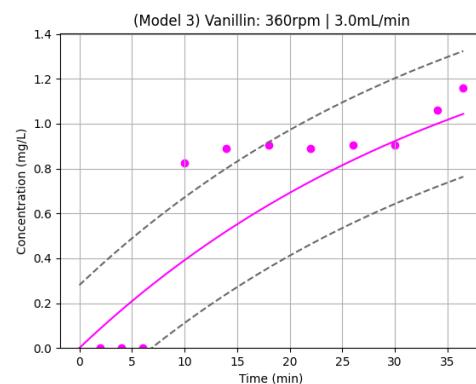
b2)



a3)



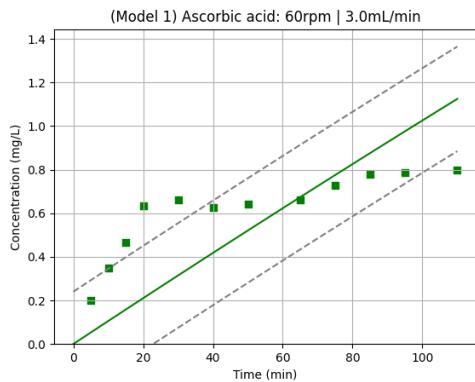
b3)



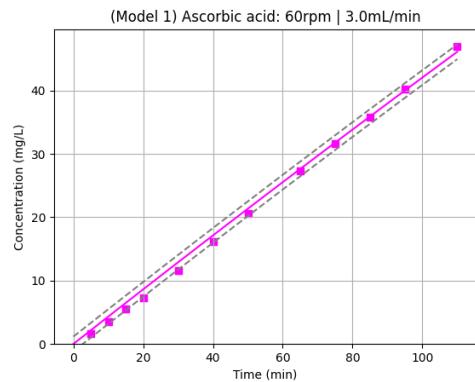
Fonte: Autor.

Figura 14 - Teste 8 (60rpm | 3,0mL/min): concentrações de ácido ascórbico experimental (●) e modelada (—). Concentrações da Fase de Topo (a) e da Fase de Fundo (b), modelos 1 a 3 conforme numeração. Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.

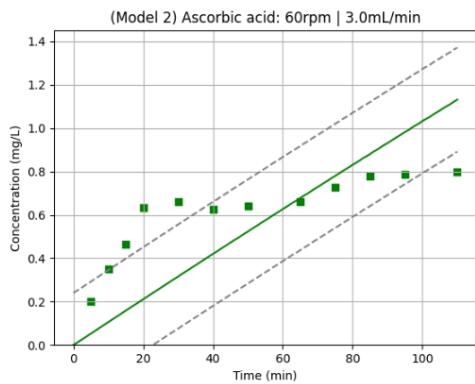
a1)



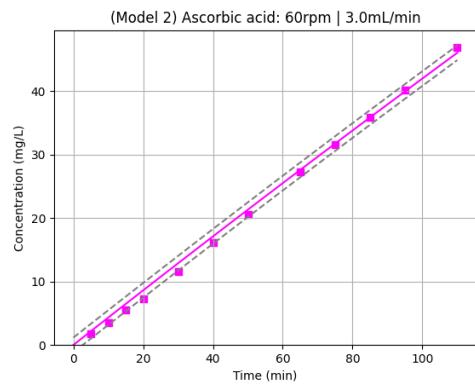
b1)



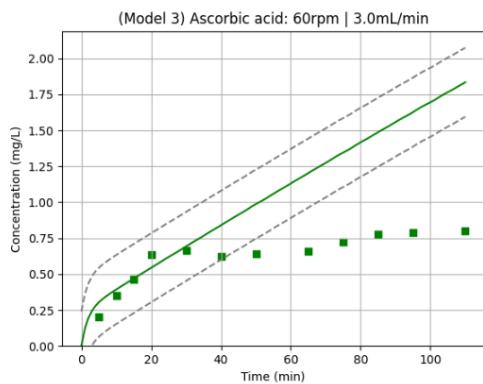
a2)



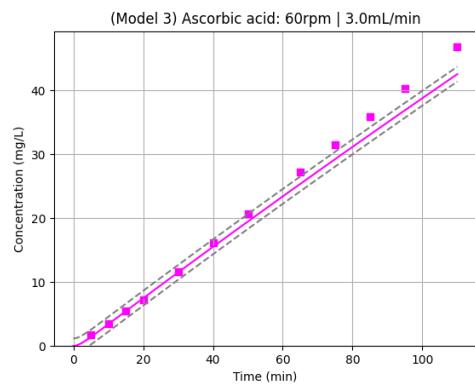
b2)



a3)



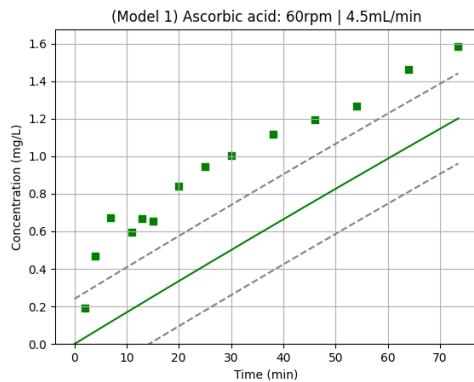
b3)



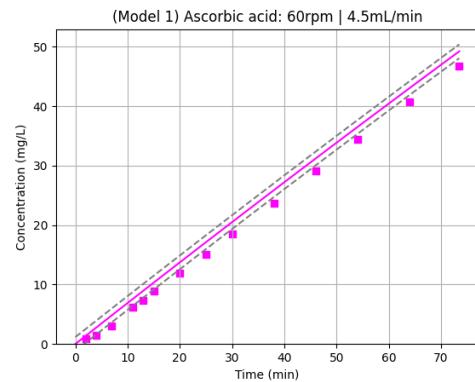
Fonte: Autor.

Figura 15 – Teste 12 (60rpm | 4,5mL/min): concentrações de ácido ascórbico experimental (●) e modelada (—). Concentrações da Fase de Topo (a) e da Fase de Fundo (b), modelos 1 a 3 conforme numeração. Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.

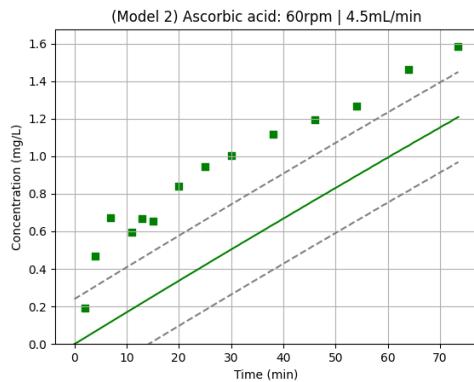
a1)



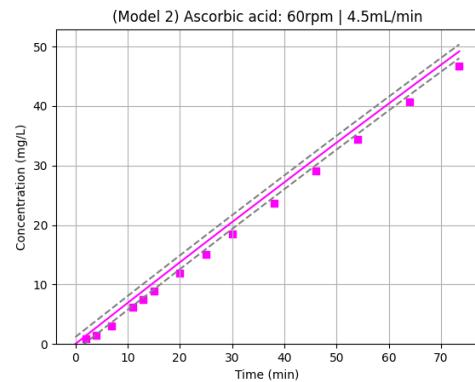
b1)



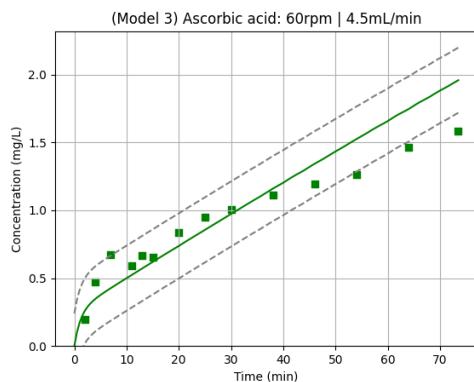
a2)



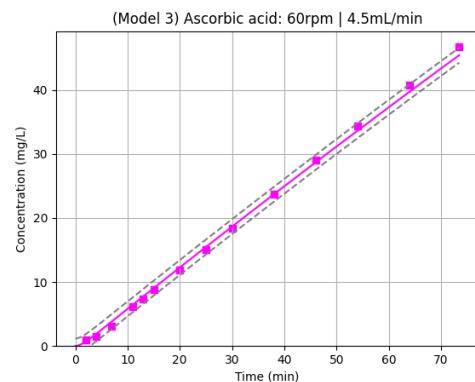
b2)



a3)



b3)



Fonte: Autor.

## 7.2 Modelo Híbrido

A Tabela 10 mostra os resultados da otimização para os parâmetros do modelo híbrido. É importante notar que os parâmetros  $n_{i,1}$ ,  $n_{q,1}$ ,  $n_{c,2}$  e  $n_{c,3}$  tendem a zero. Isso significa que a constante  $K_1$  da correlação logística não é influenciada pela velocidade de agitação e vazão volumétrica; enquanto as constantes  $K_2$  e  $K_3$  não são influenciadas pela concentração dos fluxos de entrada. Este resultado corrobora as expectativas advindas da análise teórica da função logística associada ao processo de separação.

Tabela 10 – Parâmetros otimizados para o Modelo 4 (Híbrido).

$a_{1,van}$	$2,11 \cdot 10^{-2}$	$a_{1,aa}$	$4,04 \cdot 10^{-2}$	$n_{c,1}$	1,00
				$n_{I,1}$	0,00
				$n_{q,1}$	0,00
$a_{2,van}$	$1,63 \cdot 10^{-3}$	$a_{2,aa}$	$7,48 \cdot 10^{-4}$	$n_{c,2}$	0,00
				$n_{I,2}$	0,73
				$n_{q,2}$	0,31
$a_{3,van}$	$3,17 \cdot 10^1$	$a_{3,aa}$	$-1,20 \cdot 10^1$	$n_{c,3}$	0,00
$b_{3,van}$	$-7,97 \cdot 10^{-4}$	$b_{3,aa}$	$1,53 \cdot 10^{-6}$	$n_{I,3}$	1,51
$c_{3,van}$	$-4,86 \cdot 10^3$	$c_{3,aa}$	$6,77 \cdot 10^3$	$n_{q,3}$	1,00

Fonte: Autor.

A Tabela 11 compara os RSD do modelo híbrido com os RSD dos modelos mecanísticos. O novo modelo demonstra uma melhoria notável no ajuste geral das curvas de concentração. No entanto, este desempenho também precisa ser confirmado analisando o comportamento dos resultados.

Tabela 11 - RSD das concentrações nos modelos mecanísticos e híbrido.

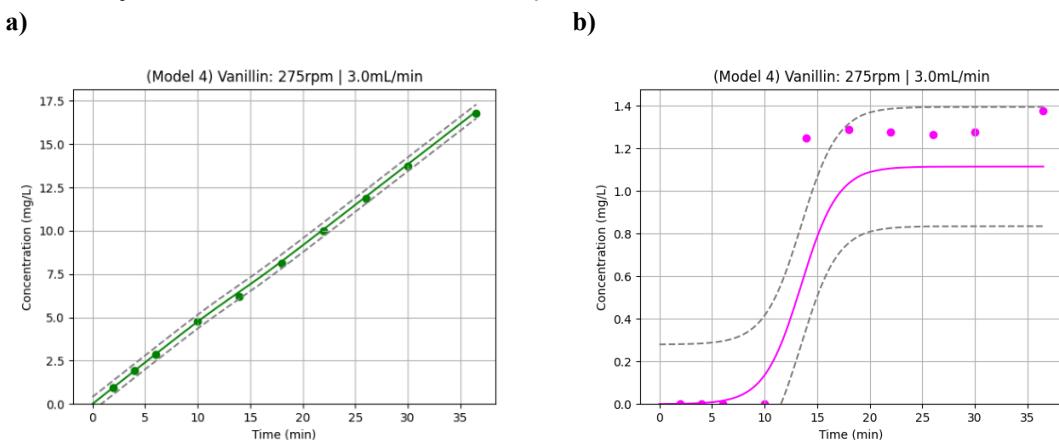
Protocolo	Molécula-alvo	Fase	Modelo 1	Modelo 2	Modelo 3	Modelo 4
1	Vanilina	T	0,28	0,10	0,10	0,07
1	Vanilina	B	0,63	0,23	0,23	0,17
3	Vanilina	T	0,33	0,43	0,33	0,22
3	Vanilina	B	0,70	0,90	0,67	0,48
2	Ácido ascórbico	T	0,38	0,38	0,38	0,12
2	Ácido ascórbico	B	1,28	1,28	1,28	0,41
3	Ácido ascórbico	T	0,14	0,14	0,14	0,08
3	Ácido ascórbico	B	0,32	0,32	0,32	0,15

Fonte: Autor.

### 7.2.1 Protocolos de Otimização

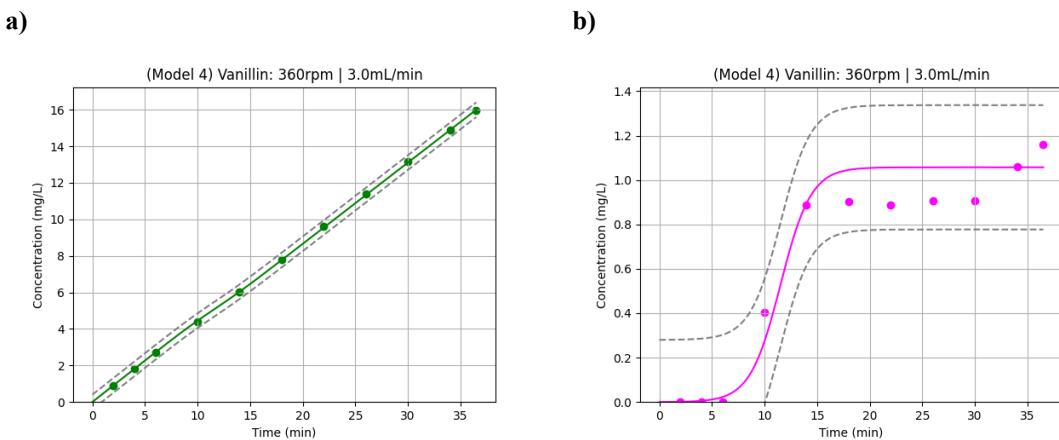
Os mesmos testes escolhidos para ilustrar os resultados dos modelos mecanísticos são aqui apresentados novamente, i.e., os testes 4 (Figura 16) e 5 (Figura 17) para o **protocolo 1**, e os testes 8 (Figura 18) e 12 (Figura 19) para o **protocolo 2**. Em concordância com a tendência visualizada na Tabela 11, a nova abordagem híbrida apresenta uma melhora significativa em relação aos outros modelos. Os erros de ajuste das concentrações nas fases não-seletivas ( $C_{B,van}$  e  $C_{T,aa}$ ) reduzem consideravelmente, sem prejudicar o ajuste das concentrações nas fases seletivas ( $C_{T,van}$  e  $C_{B,aa}$ ).

Figura 16 – Teste 4 (275rpm | 3,0mL/min): concentrações de vanilina experimental (●) e modelada (—) para o modelo 4. Concentrações da Fase de Topo (a) e da Fase de Fundo (b). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.



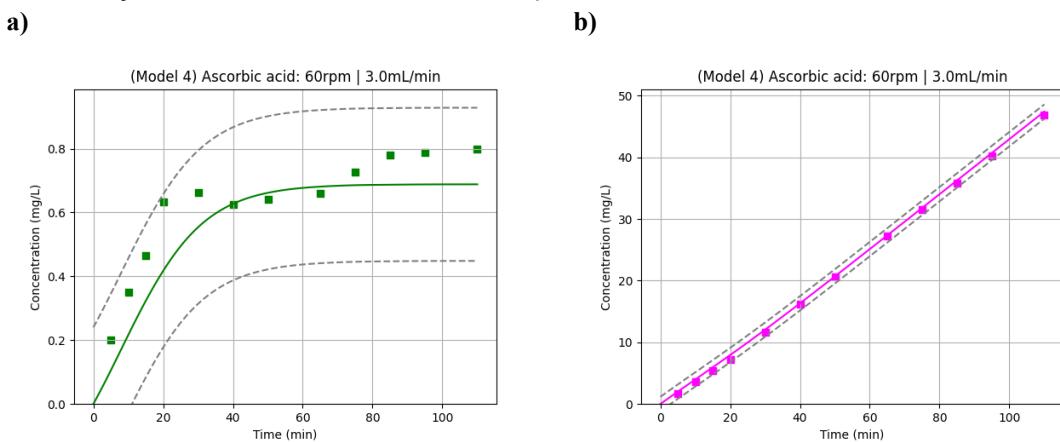
Fonte: Autor.

Figura 17 – Teste 5 (360rpm | 3,0mL/min): concentrações de vanilina experimental (●) e modelada (—) para o modelo 4. Concentrações da Fase de Topo (a) e da Fase de Fundo (b). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.



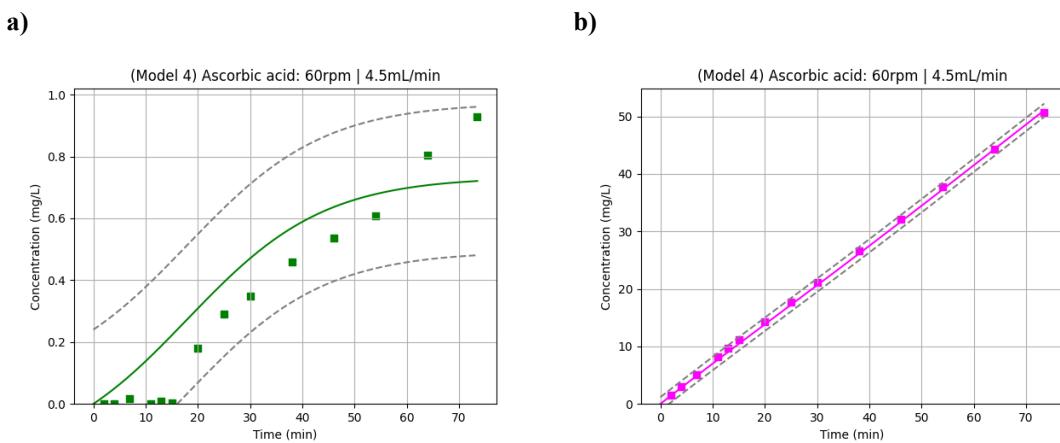
Fonte: Autor.

Figura 18 – Teste 8 (60rpm | 3,0mL/min): concentrações de vanilina experimental (●) e modelada (—) para o modelo 4. Concentrações da Fase de Topo (a) e da Fase de Fundo (b). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.



Fonte: Autor.

Figura 19 - Teste 12 (60rpm | 4,5mL/min): concentrações de vanilina experimental (●) e modelada (—) para o modelo 4. Concentrações da Fase de Topo (a) e da Fase de Fundo (b). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.

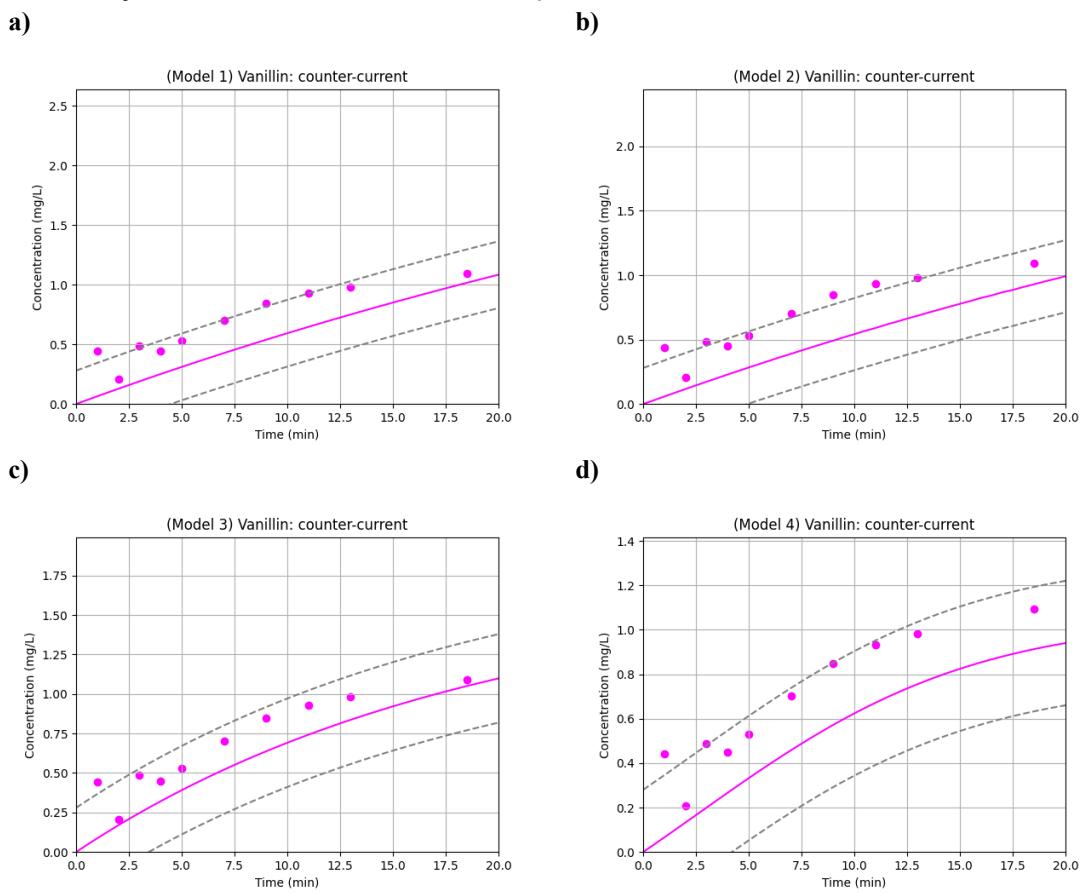


Fonte: Autor.

### 7.2.2 Protocolo de Validação

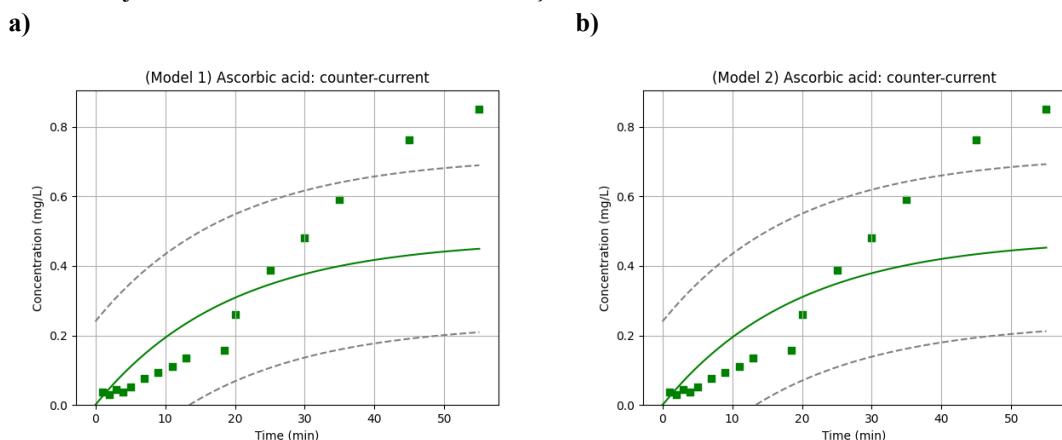
As Figuras Figura 20 e Figura 21 comparam os resultados dos quatro modelos avaliados para o **protocolo 3**: operação em contracorrente; 60rpm; 6,0 mL/min (Teste 13). Apenas os resultados das fases não-seletivas são aqui apresentados, visto que eles são os mais sensíveis (para todos os resultados, ver os Anexos). Consistentemente com as observações anteriores, o modelo 4 performou melhor que os modelos mecanísticos, particularmente em relação aos dados de ácido ascórbico.

Figura 20 – Curvas de concentração experimentais (●) e modeladas (—) de vanilina para o Teste 13 (contracorrente; 60rpm; 6,0mL/min). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4. Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.

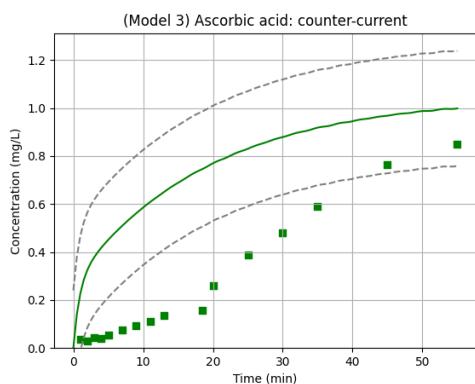


Fonte: Autor.

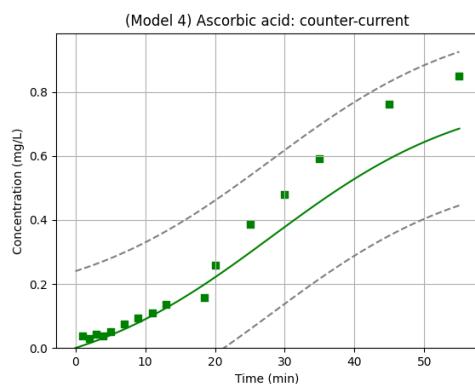
Figura 21 – Curvas de concentração experimentais (●) e modeladas (—) de ácido ascórbico para o Teste 13 (contracorrente; 60rpm; 6,0mL/min). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4. Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.



c)



d)



Fonte: Autor.

A análise dos dados experimentais e modelados em conjunto com os intervalos de confiança corrobora a validade do modelo 4. Dessa forma, a hipótese geral 8, que considerou que a operação em contracorrente não altera significativamente os parâmetros do processo também pode ser validada.

Estes resultados levantam a questão do porquê os modelos mecanísticos falharam em reproduzir os dados experimentais com acurácia. Tais falhas frequentemente surgem de problemas nas hipóteses simplificadoras, que podem negligenciar fatores influentes nos fenômenos.

As equações 81 e 83 revelam um ponto interessante: elas são EDOs com um polinômio quadrático na concentração, enquanto os modelos mecanísticos têm um polinômio linear. Para que as equações mecanísticas correspondam à estrutura encontrada a partir da correlação empírica, é necessário que uma dependência (possivelmente linear) com a concentração seja incorporada ao coeficiente global de transferência de massa, e/ou uma correlação complexa entre concentração e o coeficiente de equilíbrio de fases.

Dada a vasta documentação dos desafios associados com a modelagem termodinâmica do equilíbrio de fases para os SABs, seja teórica ou por simulação (Reschke; Brandenbusch; Sadowski, 2014); e a escassez de estudos focados na transferência de massa em separações baseadas em SABs, ambos os cenários são plausíveis.

### 7.2.3 Protocolo com Amostra Alimentícia Real

Tendo sido validado o modelo híbrido, os resultados da modelagem das curvas de concentração para o **protocolo 4** são analisados, conforme apresentados na Figura 22. Apesar do sucesso obtido para os sistemas mais simples dos protocolos anteriores, nem mesmo o modelo 4 foi capaz de ajustar satisfatoriamente os dados experimentais do experimento com a amostra de pudim.

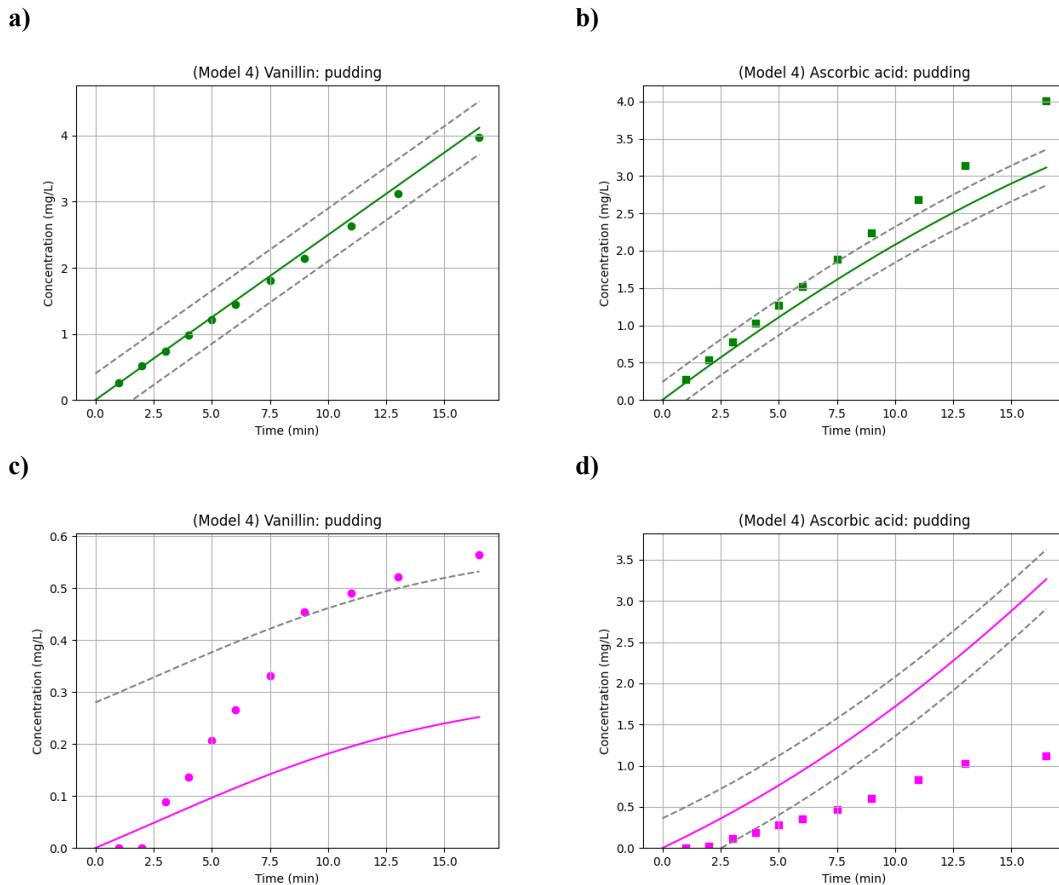
É importante ressaltar que as curvas de concentração de ácido ascórbico no protocolo 4 apresentam um comportamento atípico. As concentrações na fase de fundo (salina) são menores que as concentrações na fase de topo (alcoólica), apesar de a fase salina ser a fase seletiva para o ácido ascórbico. Isso não ocorre em nenhum outro teste. No entanto, as condições experimentais do **protocolo 4** são as únicas em que o ácido ascórbico é adicionado pela entrada superior (ponto 1), o que justifica a discrepância dos outros resultados.

Comparando as curvas modeladas com os dados experimentais, percebe-se que há uma discrepância significativa, principalmente com relação ao ácido ascórbico. Isto invalida a hipótese simplificadora 9 assumida no início da modelagem do processo. Duas conjecturas surgem como as mais prováveis para explicar tal comportamento.

A primeira está relacionada ao pH do sistema. Nos protocolos 1-3, o pH do sistema está próximo de 9,78 e 9,52 para as fases de Topo e de Fundo, respectivamente (Reis *et al.*, 2012). A dissolução da amostra alimentícia real de pudim adiciona diversos outros compostos no SAB, o que pode modificar expressivamente o pH. A alteração do pH afeta a dissociação do fosfato dipotássico, a protonação/desprotonação da vanilina e a ionização do ácido ascórbico. Dessa forma, as interações eletroquímicas dos compostos podem ser significativamente alteradas, afetando o particionamento das moléculas-alvo.

Outra conjectura é de natureza termodinâmica: as proteínas, carboidratos, gorduras e outros biocompostos presentes podem interagir com as substâncias de interesse, associando-se a elas, modificando suas interações de modo a afetar o equilíbrio e o particionamento das moléculas-alvo. Em específico, ressalta-se o comportamento atípico do ácido ascórbico, que neste ensaio mostrou concentrações mais elevadas na fase de topo (não preferencial). Isto pode decorrer de interações fortes do ácido ascórbico com biomoléculas presentes no pudim que, por sua vez, tenham particionamento preferencial para a fase alcoólica (de topo).

Figura 22 – Curvas de concentração experimentais (●) e modeladas (—) para o Teste 14 (amostra de pudim; 60rpm; 6,0mL/min). a) Vanilina – Topo; b) Ácido ascórbico – Topo; c) Vanilina – Fundo; d) Ácido ascórbico – Fundo. Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.



Fonte: Autor.

#### 7.2.4 Parâmetros de Interesse da Separação

Ademais, também se pode analisar a capacidade dos modelos de calcular os parâmetros avaliados na análise da separação em SABs. Tendo em vista que tais parâmetros são funções das concentrações nas duas fases macroscópicas do sistema (topo e fundo), há um efeito cumulativo de erros, tanto de origem experimental quanto do modelo, o que tende a gerar maior divergência entre os valores modelos e reais.

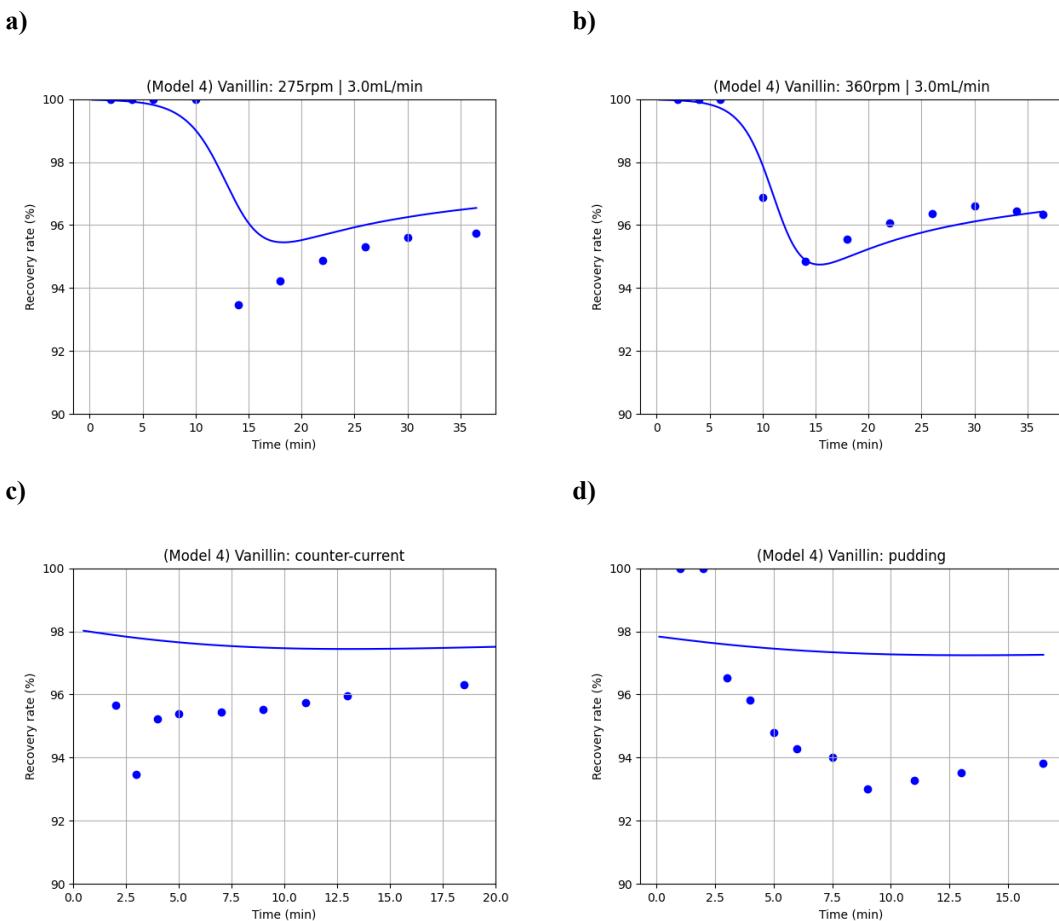
Continuando com os testes escolhidos como exemplos, a Figura 23 e a Figura 24 mostram as curvas de taxa de recuperação ao longo do tempo para vanilina e ácido ascórbico, respectivamente. De modo geral, os modelos mostraram uma boa capacidade de ajuste aos dados experimentais. Em alguns casos, por exemplo o teste 8 (Figura 24-a), o modelo apresenta discrepâncias nos minutos iniciais. Isso poderia ser explicado pelas

baixas concentrações no início do processo, o que naturalmente aumenta a variabilidade dos dados.

No teste 13 (Figura 23-c), a comparação entre valores experimentais e modelados apresentam divergências maiores do que os outros testes, especialmente nos minutos iniciais. É esperado que o protocolo de validação não seja tão otimizado quanto os protocolos de otimização. Ainda assim, os maiores erros são menores que 5% e se estabilizam em aproximadamente 1%.

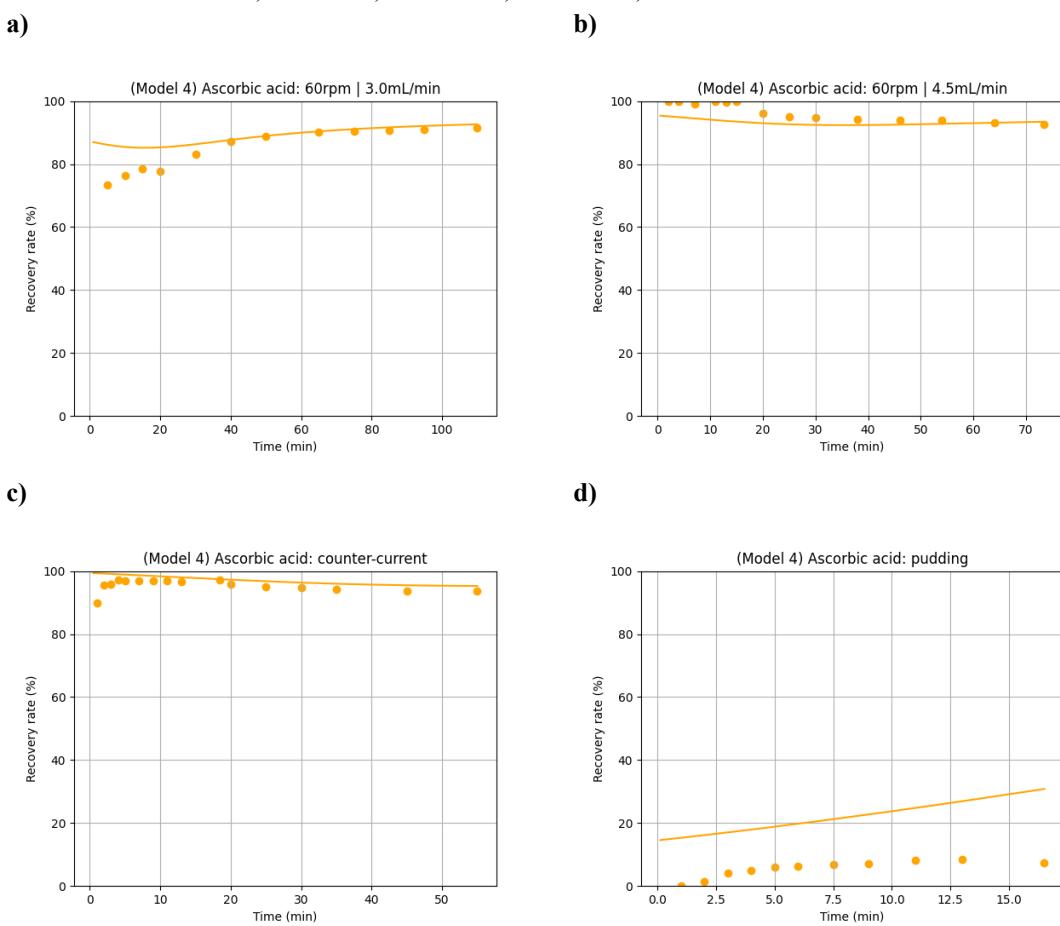
No teste 14 (protocolo 4), entretanto, os modelos não representam adequadamente o comportamento experimental e apresentam erros maiores, especialmente para o ácido ascórbico. Isto é uma consequência esperada dos resultados divergentes das concentrações das fases.

Figura 23 – Curvas de taxa de recuperação experimentais (●) e modeladas (—) para a vanilina. a) Teste 4; b) Teste 5; c) Teste 13; d) Teste 14.



Fonte: Autor.

Figura 24 – Curvas de taxa de recuperação experimentais (●) e modeladas (—) para o ácido ascórbico. a) Teste 8; b) Teste 12; c) Teste 13; d) Teste 14.

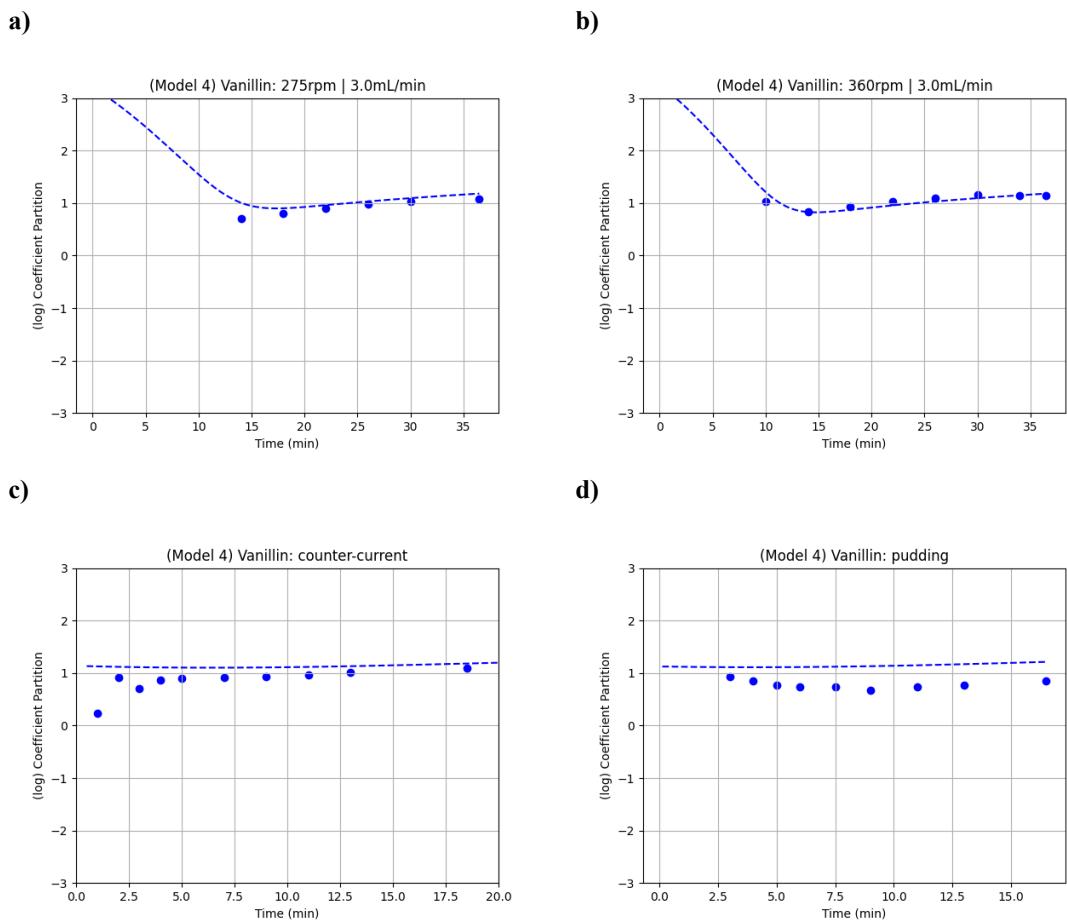


Fonte: Autor.

Os gráficos de coeficiente de partição são apresentados (vanilina – Figura 25; ácido ascórbico – Figura 26) em forma logarítmica. Os modelos reproduzem com bastante qualidade os resultados, com a exceção esperada dos resultados correspondentes aos testes com a amostra alimentícia real.

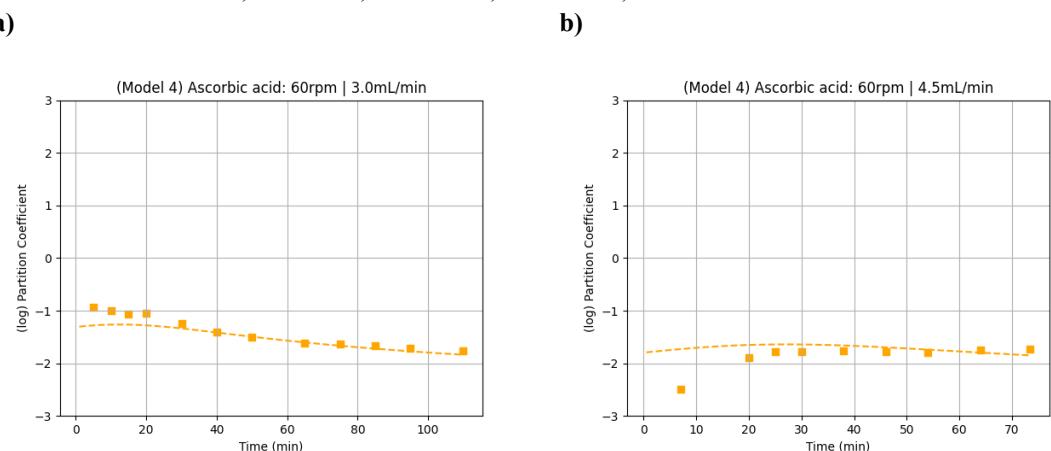
Com relação aos dados de ácido ascórbico no teste 14 (Figura 26-d), o coeficiente de partição modelado parece estar tendendo a se tornar negativo, o que seria seu comportamento padrão (seletivo para a fase de fundo, salina). Isso poderia indicar que a inversão das concentrações é um efeito momentâneo, decorrente do pouco tempo de processo, e que no estado estacionário não se manteria. Contudo, os dados experimentais não parecem corroborar essa tendência.

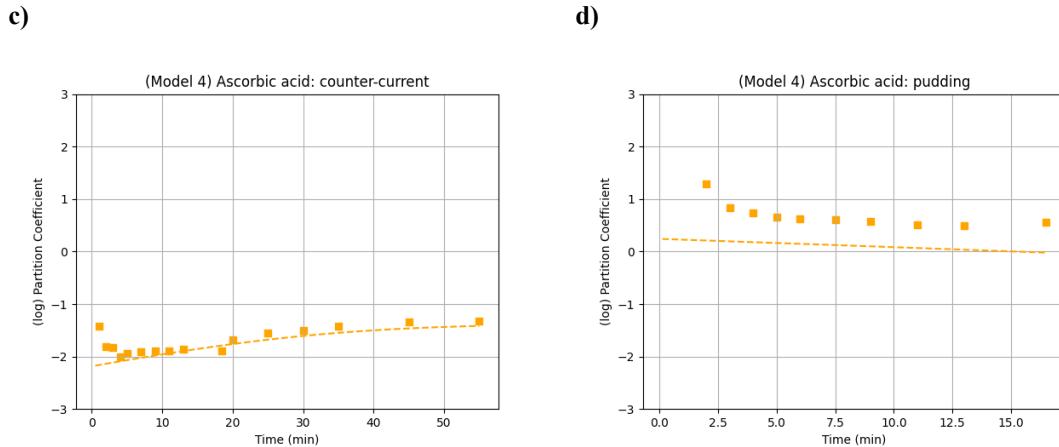
Figura 25 – Curvas de coeficiente de partição global experimentais (●) e modeladas (---) para a vanilina. a) Teste 4; b) Teste 5; c) Teste 13; d) Teste 14.



Fonte: Autor.

Figura 26 – Curvas de coeficiente de partição global experimentais (■) e modeladas (---) para o ácido ascórbico. a) Teste 8; b) Teste 12; c) Teste 13; d) Teste 14.

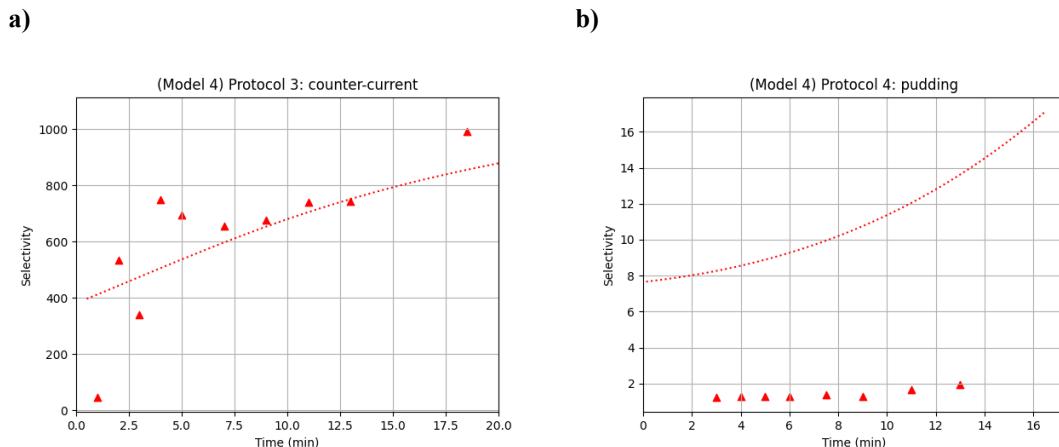




Fonte: Autor.

Por fim, a Figura 27 traz os valores de  $S_{van|aa}$  para os testes nos quais as duas substâncias são adicionadas ao extrator. Embora a seletividade seja um parâmetro altamente sensível às variações experimentais naturais, o Modelo 4 demonstrou capacidade de estimar o comportamento geral no teste realizado em contracorrente. Em contraste, o erro associado à modelagem do ácido ascórbico no Protocolo 4 tornou-se particularmente evidente na estimativa desse parâmetro, resultando na incapacidade do modelo de reproduzir adequadamente o valor obtido experimentalmente.

Figura 27 – Curvas de seletividade experimental ( $\blacktriangle$ ) e modelada ( $\cdots\cdots$ ). a) Teste 13; b) Teste 14.



Fonte: Autor.

## 8 CONCLUSÃO

O presente estudo desenvolveu quatro modelos, três mecanísticos e um híbrido, para simular o comportamento do processo contínuo de separação seletiva de vanilina e ácido ascórbico utilizando o SAB Água/Etanol/Fosfato Dipotássico. O objetivo principal consistiu em reproduzir os resultados experimentais por meio da otimização de parâmetros de transporte e termodinâmicos.

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que o modelo híbrido proporcionou melhor ajuste aos dados experimentais, sendo validado pelo protocolo 3. Este modelo demonstrou melhor desempenho estatístico, reduzindo RSD em até 50% em relação aos melhores resultados dos modelos mecanísticos, além de apresentar ótima concordância com os dados experimentais dentro do intervalo de confiança estabelecido.

A análise matemática do modelo híbrido revelou uma relação polinomial de segundo grau entre a concentração do meio e sua derivada temporal. Isto sugere que o coeficiente global de transferência de massa tem uma relação de dependência não elucidada com o gradiente de concentração entre fases.

No caso do protocolo 4, os modelos ainda trazem desvios significativos dos dados experimentais. Entende-se que os fenômenos ligados à transferência de massa estão satisfatoriamente representados, porém com a adição da amostra alimentícia real (*Dr. Oetker diet pudding*) aumenta-se exponencialmente o efeito das interações intermoleculares no sistema e se introduz variações de pH que não previstas ou monitoradas nos estudos experimentais, o que afeta a acurácia dos modelos.

Portanto, este trabalho valida o modelo híbrido como uma ferramenta eficaz para avaliar diferentes condições operacionais contínuas e semicontínuas neste sistema. Os resultados obtidos contribuem para o avanço no entendimento da interação entre fenômenos de transporte e equilíbrio termodinâmico em sistemas complexos, e oferecem um ponto de partida sólido para o desenvolvimento de metodologias mais robustas de simulação e otimização de processos. Além disso, ele fornece um ponto de partida para estudos futuros voltados à aplicação industrial, incluindo o desenvolvimento de modelos capazes de lidar com matérias-primas complexas, como amostras alimentícias reais, ampliando assim as perspectivas de inovação tecnológica na área.

## 9 TRABALHOS FUTUROS

Diversas direções podem ser exploradas em trabalhos futuros que deem continuidade à presente pesquisa. Entre as possibilidades de investigação, destacam-se:

- Utilização de simulação molecular para modelar as interações intermoleculares durante o processo de separação seletiva;
- Proposição de um novo modelo mecanístico baseados em EDO com polinômios quadráticos, de acordo com a análise matemática do modelo híbrido;
- Integração de Modelos de Energia Livre de Gibbs em Excesso para estudar os efeitos termodinâmicos de equilíbrio no sistema;
- Emprego de redes neurais artificiais para proposição de um novo modelo híbrido com correlações mais precisas entre os parâmetros operacionais e matemáticos;
- Aplicação do modelo híbrido validado em condições operacionais distintas e em sistemas envolvendo outras substâncias.

## REFERÊNCIAS

- ALBERTSSON, P. A. **Partition of cell particles and macromolecules**. New York: Wiley, 1986.
- ASENJO, J. A.; ANDREWS, B. A. Aqueous two-phase systems for protein separation: a perspective. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1218, n. 49, p. 8826-8835, 2011.
- BENAVIDES, J.; RITO-PALOMARES, M.; ASENJO, J. A. Aqueous two-phase systems. In: MOO-YOUNG M. **Comprehensive Biotechnology**. 2<sup>a</sup> ed. Burlington: Academic, 2011.
- BIAZUS, J. P. M.; SANTANA, J. C. C.; SOUZA, R. R.; JORDÃO, E.; TAMBOURGI, E. B. Continuous extraction of  $\alpha$ - and  $\beta$ -amylases from *Zea mays* malt in a PEG4000/CaCl<sub>2</sub> ATPS. **Journal of Chromatography B**, Amsterdam, v. 858, p. 227-233, 2007.
- BONOMI, A.; SCHMIDELL, W. Modelagem matemática e simulação de processos fermentativos. In: SCHMIDELL, W.; LIMA, U. A.; AQUARONE, E.; BORZANI, W. (coord). **Biotecnologia Industrial: Engenharia Bioquímica**. São Paulo: Edgard Blucher, v. 2, p. 123-178, 2001.
- CAMERETTI, L. F.; SADOWSKI, G.; MOLLERUP, J. M. Modeling of aqueous electrolyte solutions with perturbed-chain statistical associated fluid theory. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, New York, v. 44, n. 9, p. 3355-3362, 2005.
- CARDOSO, G. B.; SOUZA, I. N.; MOURÃO, T.; FREIRE, M. G.; SOARES, C. M. F.; LIMA, A. S. Novel aqueous two-phase systems composed of acetonitrile and polyols: phase diagrams and extractive performance. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 124, p. 54-60, 2014.
- CHEN, Y.; LIANG, X.; KONTOGEOORGIS, G. M. Optimal design of aqueous two-phase systems for biomolecule partitioning. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, New York, v. 62, p. 11165-11177, 2023.
- CHEN, Y.; MENG, Y.; ZHANG, S.; ZHANG, Y.; LIU, X.; YANG, J. Liquid-liquid equilibria of aqueous biphasic systems composed of 1-butyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate + sucrose/maltose + water. **Journal of Chemical and Engineering Data**, Columbus, v. 55, n. 9, p. 3612-3616, 2010.
- DAL' MAGRO, G. P.; TALAMINI, E. Estimating the magnitude of the food loss and waste generated in Brazil. **Waste Management & Research: The Journal for a Sustainable Circular Economy**, London, v. 37, n. 7, p. 706-716, 2019.
- DORMAND, J. R.; PRINCE, P. J. "A family of embedded Runge-Kutta formulae", **Journal of Computational and Applied Mathematics**, Amsterdam, v. 6, n. 1, p. 19-26, 1980.

- ESPITIA-SALOMA, E.; VÁZQUEZ-VILLEGAS, P.; AGUILAR, O.; RITO-PALOMARES, M. Continuous aqueous two-phase systems devices for the recovery of biological products. **Food and Bioproducts Processing**, London, v. 92, p. 101-112, 2014.
- FREIRE, M. G.; LOUROS, C. L. S.; REBELO, L. P. N.; COUTINHO, J. A. P. Aqueous biphasic systems composed of a water-stable ionic liquid + carbohydrates and their applications. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 13, p. 1536-1545, 2011.
- GANDE, V. V.; SAVITHA, R.; PUSHPAVANAM, S. Continuous synthesis and separation of silver nanoparticles using an aqueous two-phase system. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, New York, v. 62, p. 12904-12914, 2023.
- GARZA-MADRID, M.; RITO-PALOMARES, M.; SERNA-SALDÍVAR, S. O.; BENAVIDES, J. Potential of aqueous two-phase systems constructed on flexible devices: Human serum albumin as proof of concept. **Process Biochemistry**, London, v. 45, p. 1082-1087, 2010.
- GOJA, A.; YANG, H.; CUI, M.; LI, C. Aqueous two-phase extraction advances for bioseparation. **Journal of Bioprocesses and Biotechniques**, London, v. 4, p. 140-148, 2013.
- GRILLO, A. L.; AIRES-BARROS, M. R.; AZEVEDO, A. M. Partitioning in aqueous two-phase systems: fundamentals, applications and trends. **Separation and Purification Reviews**, Amsterdam, v. 45, p. 68-80, 2016.
- GUO, Y.; CHEN, X.; YU, X.; WAN, J.; CAO, X. Prediction and validation of monoclonal antibodies separation in aqueous two-phase system using molecular dynamic simulation. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1694, a. 463921, p. 1-9, 2023.
- GUTOWSKI, K. E.; BROKER, G. A.; WILLAUER, H. D.; HUDDLESTON, J. G.; SWATLOSKI, R. P.; HOLBREY, J. D.; ROGERS, R. D. Controlling the aqueous miscibility of ionic liquids: aqueous biphasic systems of water-miscible ionic liquids and water-structuring salts for recycle, metathesis and separations. **Journal of American Chemical Society**, Columbus, v. 125, n. 22, p.6632-6633, 2003.
- HELD, C.; CAMERETTI, L. F.; SADOWSKI, G. Modeling aqueous electrolyte solutions: Part 1. Fully dissociated electrolytes. **Fluid Phase Equilibria**, Amsterdam, v. 270, n. 1-2, p. 87-96, 2008.
- JADHAV, D.; REKHA, B. N.; GOGATE, P. R.; RATHOD V.K. Extraction of vanillin from vanilla pods: a comparison study of conventional Soxhlet and ultrasound assisted extraction. **Journal of Food Engineering**, London, v. 93, p. 421–426, 2009.
- KIRTI, M.; SAMARJEET, S. S.; SIDDAIAH, C. N.; ZHONGWEI, G.; VIJAY, K. T. Waste-to-chemicals: green solutions for bioeconomy markets. **Science of the Total Environment**, 887, 164006, 2023.
- KORETSKY, M. D. Phase Equilibrium II: Fugacity. In: KORETSKY M. D. **Engineering and Chemical Thermodynamics**. 1 ed. New York: Wiley, 2004.
- LI, X. Overview of trust-region methods. **Frontiers in Computing and Intelligence Systems**, [s.l.], v. 8 n. 3, p. 25-27, 2024.

LIMA, A. S.; SANTANA, C. C. **Processo de Extração e Purificação de Biomoléculas.** Aracaju: EDUNIT, 2017.

LOHFINK, K. C.; NIRSCHL, H.; RHEIN, F. A mechanistic process model for aqueous two-phase flotation: insights into enzyme transport mechanisms. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 371, 2025, 133100.

LUTZ, A. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos físico-químicos para análise de alimentos**, 4 ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

MERCHUK, J. C.; ANDREWS, B. A.; ASENJO, J. A. Aqueous two-phase systems for protein separation: studies on phase inversion. **Journal of Chromatography B**, Amsterdam, v. 711, n. 1-2, p. 285-293, 1998.

NAYAK, A.; BHUSHAN, B. An overview of the recent trends on the waste valorisation techniques for food wastes. **Journal of Environmental Management**, London, v. 233, p. 352-370, 2019.

NOURI, E.; KHAYATI, G. A review of background and application of ATPSs in protein and enzyme extraction. **Journal of Solution Chemistry**, New York, v. 53, p. 1374-1408, 2024.

OOI, C. W.; TEY, B. T.; HII, S. L.; KAMAL, S. M. M.; LAN, J. C. W.; ARIFF, A.; LING, T. C. Purification of lipase derived from *Burkholderia pseudomallei* with alcohol/salt-based aqueous two-phase systems. **Process Biochemistry**, London, v. 44, n. 10, p. 1083-1087, 2009.

**ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. Transformando Nosso Mundo: A Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável.** 2015. Disponível em: <<https://www2.unifap.br/alexandresantiago/files/2012/03/Normas-da-ABNT.pdf>>. Acesso em: 23/05/2025.

PATEL, N.; BRACEWELL, D. G.; SORENSEN, E. Dynamic modelling of aqueous two-phase systems to quantify the impact of bioprocess design, operation and variability. **Food and Bioproducts Processing**, London, v. 107, p. 10-24, 2018.

PAWAR, P. A.; VEERA, U. P.; SAWANT, S. B.; JOSHI, J. B. Enzyme mass transfer coefficient in aqueous two-phase systems: modified spray extraction columns. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Ottawa, v. 75, p. 751-758, 1997.

**PEREIRA, A. S. Modelagem e Simulação do Processo de Produção de Etanol a Partir do Suco do Pedúnculo de Caju, Visando a Otimização das Condições Operacionais.** 2016. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

PEREIRA, J. B. F.; VENTURA, S. P. M.; SILVA, F. A.; SHAHRIARI, S.; FREIRE, M. G.; COUTINHO, J. A. P. Aqueous biphasic systems composed of ionic liquids and polymers: a platform for the purification of biomolecules. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v.113, p. 83-89, 2010.

- RABIEENNEZHAD, A.; ROOSTA, A. Experimental study and thermodynamic modelling of penicillin-G extraction using PEG 6000 and K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> aqueous two-phase system. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, London, v. 120, p. 54-59, 2018.
- RAGHAVARAO, K. S. M. S.; RANGANATHAN, T. V.; SRINIVAS, N. D.; BARHATE, R. S. Aqueous two-phase extraction – an environmentally benign technique. **Clean Technology and Environmental Policy**, New Jersey, v. 5, p. 136–141, 2003.
- REIS, I. A. O.; SANTOS, S. B.; SANTOS, L. A.; OLIVEIRA, N.; FREIRE, M. G.; PEREIRA, J. F. B.; VENTURA, S. P. M.; COUTINHO, J. A. P.; SOARES, C. M. F.; LIMA, A. S. Increased significance of food wastes: selective recovery of added-value compounds. **Food Chemistry**, London, v. 135, p. 2453-2461, 2012.
- RESCHKE, T.; BRANDENBUSCH, C.; SADOWSKI, G. Modeling aqueous two-phase systems: I. Polyethylene glycol and inorganic salts as ATPS former. **Fluid Phase Equilibria**, Amsterdam, v. 368, p. 91-103, 2014.
- RITO-PALOMARES, M.; BENAVIDES, J. **Aqueous Two-Phase Systems for Bioprocess Development for the Recovery of Biological Products**. Switzerland: Springer, 2017.
- SANSANA, J.; JOSWIAK, M. N.; CASTILLO, I.; WANG, Z.; RENDALL, R.; CHIANG, L. H.; REIS, M. S. Recent trends on hybrid modelling for Industry 4.0. **Computers & Chemical Engineering**, London, v. 151, a. 107365, p 1-11, 2021.
- SARAVANAN, S.; RAO, J. R.; NAIR, B. U.; RAMASAMI, T. Aqueous two-phase poly(ethylene-glycol)-poly(acrylic acid) system for protein partitioning: influence of molecular weight, pH and temperature. **Process Biochemistry**, London, v. 43, n. 9, p. 905-911, 2008.
- SAWANT, S. B.; JOSHI, J. B.; SIKDAR, S. K. Hydrodynamic and mass transfer characteristic of spray column for two-phase aqueous extraction. **Biotechnology and Bioengineering**, New York, v. 36, p. 109-115, 1990.
- SHAMPINE, L. W.; “Some practical Runge-Kutta formulas”, **Mathematics of Computation**, Rhode Island, v. 46, n. 173, p. 135-150, 1986.
- SINGLA, M.; SIT, N. Theoretical aspects and applications of aqueous two-phase systems. **ChemBioEng Reviews**, Weinheim, v. 10, n. 1, p. 65-80, 2022.
- SINHA, A. K.; SHARMA, U. K.; SHARMA, N. A comprehensive review on vanilla flavor: extraction, isolation and quantification of vanillin and others constituents. **International Journal of Food Sciences and Nutrition**, Abingdon, v. 59, n. 4, p. 299–326, 2008.
- SOUZA, R. L.; LIMA, R. A.; COUTINHO, J. A. P.; SOARES, C. M. F.; LIMA, A. S. Aqueous two-phase systems based on cholinium salts and tetrahydrofuran and their use for lipase purification. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 155, p. 118–126, 2015.
- TURPEINEN, D. G.; JOSHI, P. U.; KRIZ, S. A.; KAUR, S.; NOLD, N. M.; O’HAGAN, D.; NIKAM, S.; MASOUD, H.; HELDT, C. L. Continuous purification of an enveloped

and non-enveloped viral particle using an aqueous two-phase system. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 269, a. 118753, p. 1-14, 2021.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. Food Waste Index Report 2024: Think Eat Save: Tracking Progress to Halve Global Food Waste. **UNEP**, p. XII-2 2024. Disponível em: <<https://wedocs.unep.org/20.500.11822/45230>>. Acesso em: 12/04/2025.

VALAVI, M.; DEHGHANI, M. R; FEYZI, F. Calculation of liquid–liquid equilibrium in polymer electrolyte solutions using PHSC-electrolyte equation of state. **Fluid Phase Equilibria**, Amsterdam, v. 34, p. 96-104, 2013.

VARVARA, M.; BOZZO, G.; CELANO, G.; DISANTO, C.; PAGLIARONE, C. N.; CELANO, G. V. The use of ascorbic acid as a food additive: technical-legal issues. **Italian Journal of Food Safety**, Pavia, v. 5, n. 1, p. 4313, 2016.

VÁZQUEZ-VILLEGAS, P.; AGUILAR, O.; RITO-PALOMARES, M. Continuous enzyme aqueous two-phase extraction using a novel tubular mixer-settler in multi-step counter-current arrangement. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 141, p. 263-268, 2015.

VELHO, P.; MADALENO, A.; MACEDO, E.A. Liquid–liquid equilibria determination and modeling of atps based on PEG4000 and PVP29000 at 298.15 K and 0.1 MPa. **Journal of Chemical & Engineering Data**, Columbus, v. 69, p. 2585-2595, 2023.

VELHO, P.; SOUSA, E.; COELHO, J. T.; MOREIRA, D.; MACEDO, E. A. New ATPSs containing choline salts and propan-1-ol: phase equilibria, eNRTL modeling, and partitioning studies. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, New York, v. 64, p. 9821-9834, 2025.

VELOSO, A. V.; SILVA, B. C.; BOMFIM, S. A.; DE SOUZA, R. L.; SOARES, C. M. F.; SILVA, A. L. Selective and continuous recovery of ascorbic acid and vanillin from commercial diet pudding waste using an aqueous two-phase system. **Food and Bioproducts Processing**, London, v. 119, p. 268-276, 2020.

VELTEN, K. **Mathematical Modeling and Simulation: Introduction for Scientists and Engineers**. New York: Wiley, 2009.

VENTURA, S. P. M.; BARROS, R. L. F.; BARBOSA, J. M. D.; SOARES, C. M. F.; LIMA, A. S.; COUTINHO, J. A. P. Production and purification of an extracellular lipolytic enzyme using ionic liquid-based aqueous two-phase systems. **Green Chemistry**, Cambridge, v. 14, p. 734-740, 2012.

WANG, Y.; HAN, J.; XU, X.; HU, S.; YAN, Y. Partition behavior and partition mechanism of antibiotics in ethanol/2-propanol-ammonium sulphate aqueous two-phase systems. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 75, p. 352-357, 2010.

WELTY, J. R.; RORRER, G. L.; FOSTER, D. G. Convective Mass Transfer Between Phases. In: WELTY, J. R.; RORRER, G. L.; FOSTER, D. G. **Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer**. 6 ed. New York: Wiley, 2015.

ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; NASIRI, S. (Liquid + liquid) and (liquid + solid) equilibrium of aqueous two-phase systems containing polyethylene glycol di-methyl

ether 2000 and di-sodium hydrogen phosphate. **Journal of Chemical Thermodynamics**, London, v. 6, n. 1, p. 338-345, 2010.

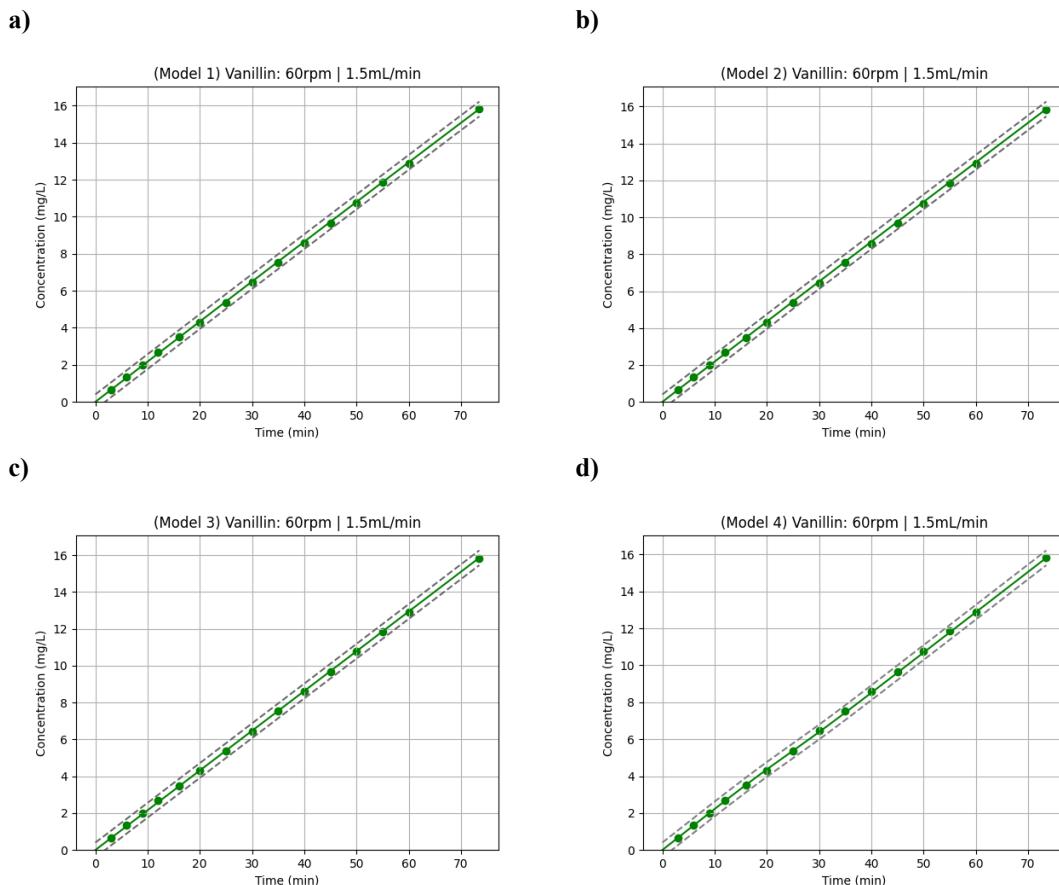
ZAFARANI-MOATTAR, T. M.; SADEGHI, R. Measurement and correlation of liquid–liquid equilibria of the aqueous two-phase system polyvinylpyrrolidone–sodium dihydrogen phosphate. **Fluid Phase Equilibria**, Amsterdam, v. 203, n. 1-2, p. 177-191, 2002.

ZASLAVSKY, B. Y. **Aqueous two-phase partitioning: physical chemistry and bioanalytical applications**. New York: Marcel-Decker, 1995.

ZHAO, X.; XIE, X.; YAN, Y. Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase systems containing poly(propylene glycol) and salt ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, KCl, and KAc): experiment and correlation. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 516, n. 1-2, p.46-51, 2011.

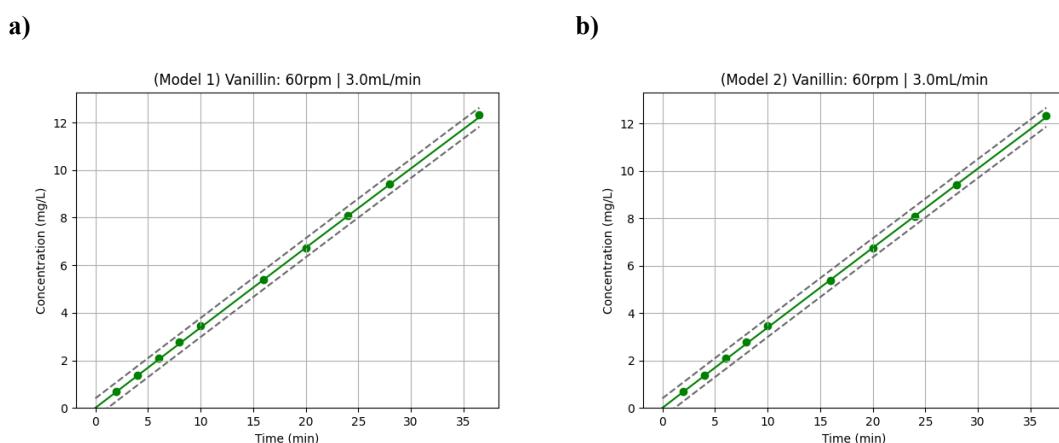
## ANEXO I: CONCENTRAÇÕES DE VANILINA NA FASE DE TOPO ( $C_{T,van}$ ):

Figura I.1 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 1 (1,5mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.

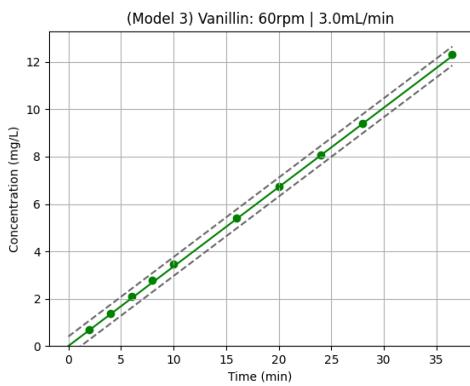


Fonte: Autor.

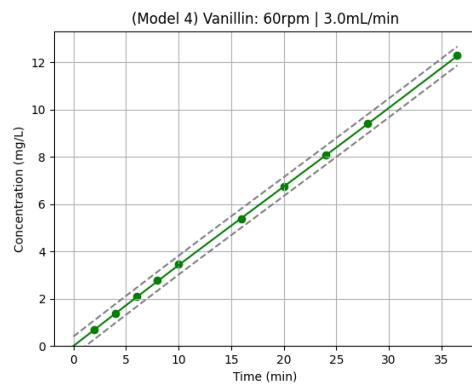
Figura I.2 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 2 (3,0mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.



c)



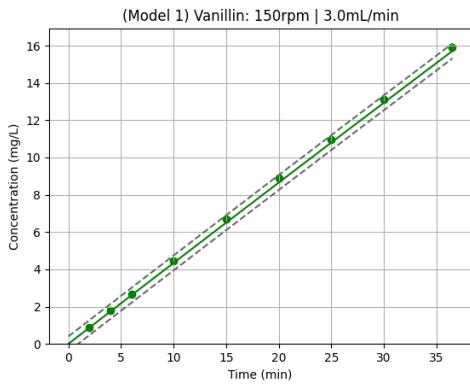
d)



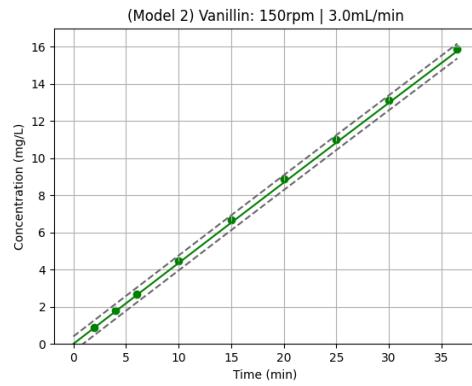
Fonte: Autor.

Figura I.3 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 3 (3,0mL/min; 150rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.

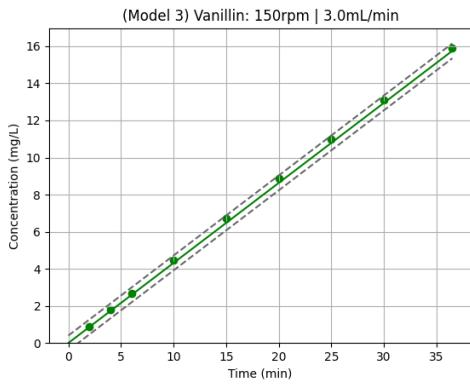
a)



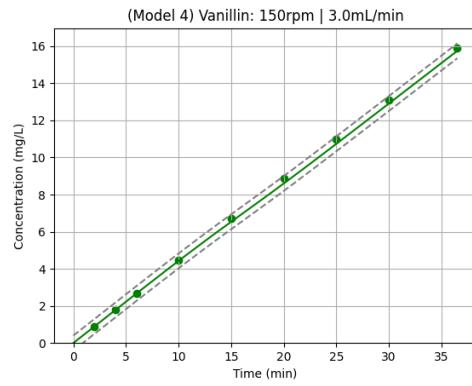
b)



c)

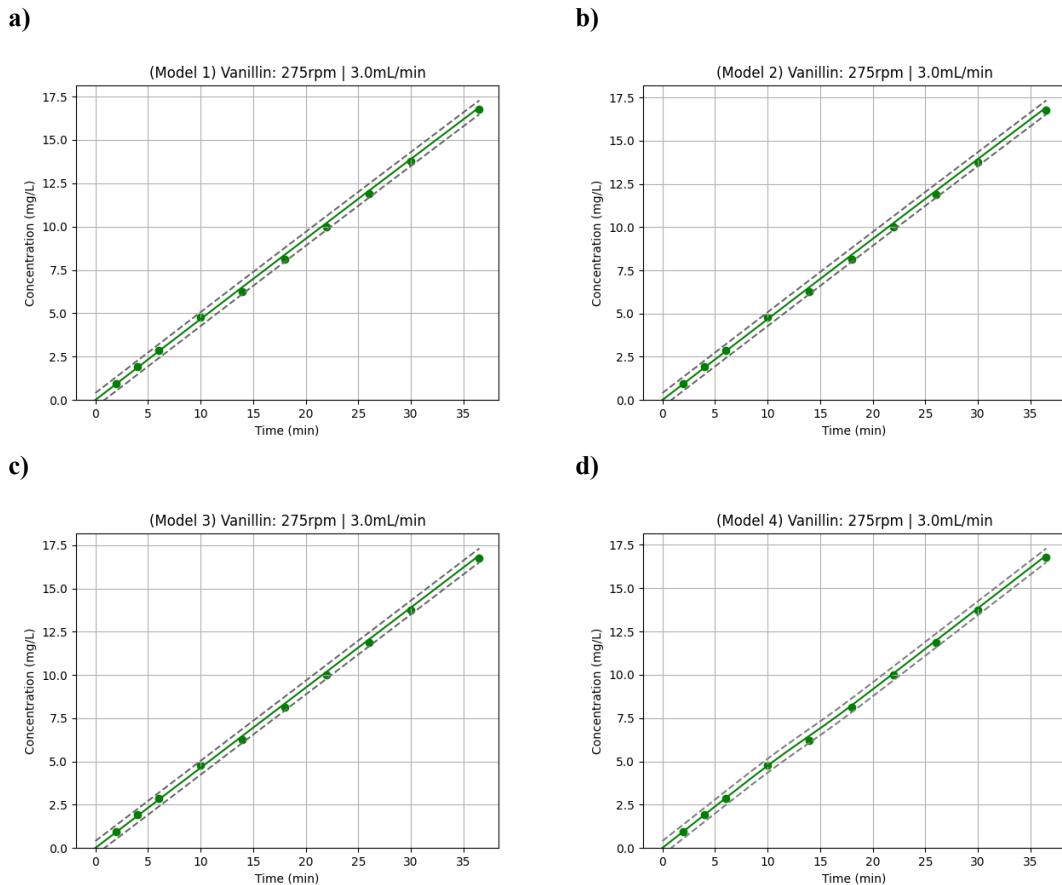


d)



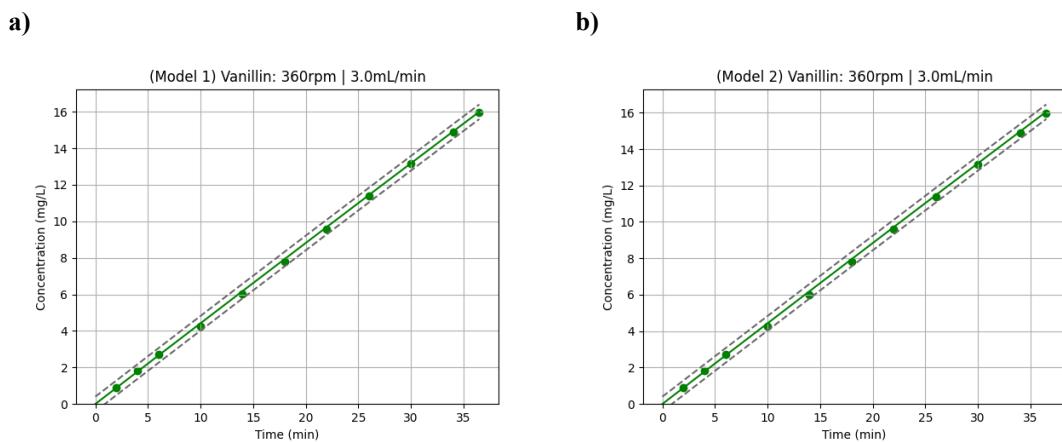
Fonte: Autor.

Figura I.4 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 4 (3,0mL/min; 275rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.

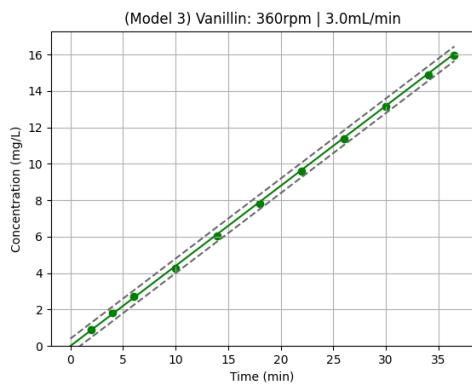


Fonte: Autor.

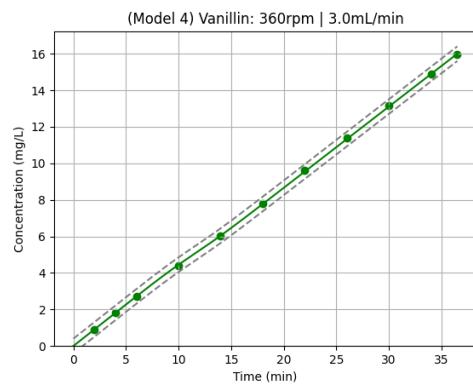
Figura I.5 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 5 (3,0mL/min; 360rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.



c)



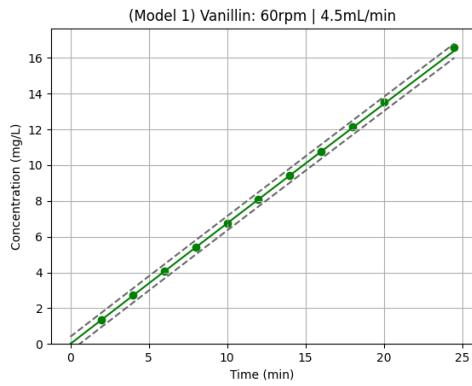
d)



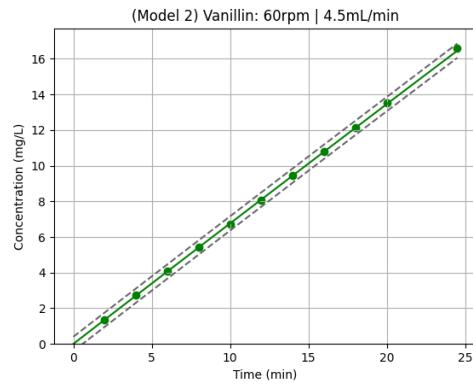
Fonte: Autor.

Figura I.6 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 6 (4,5mL/min; 60rpm).  
a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).  
Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.

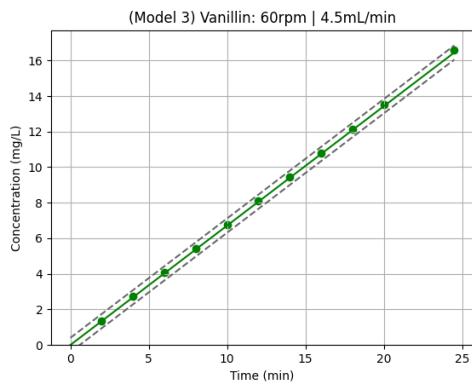
a)



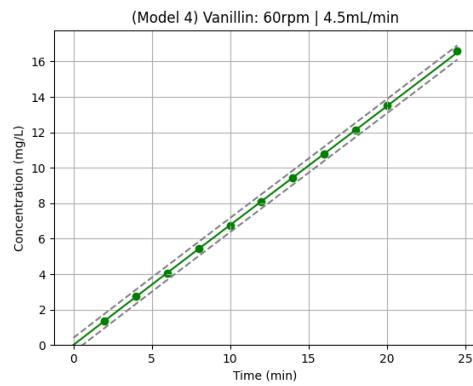
b)



c)

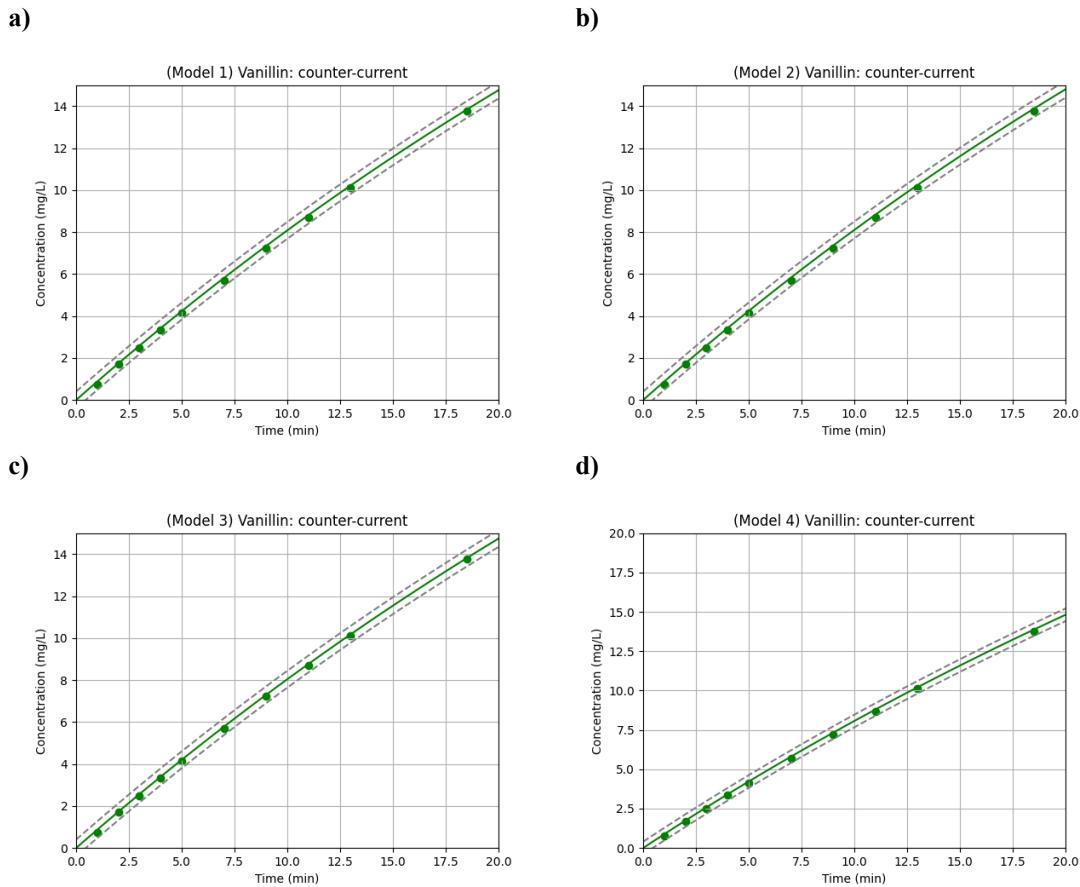


d)



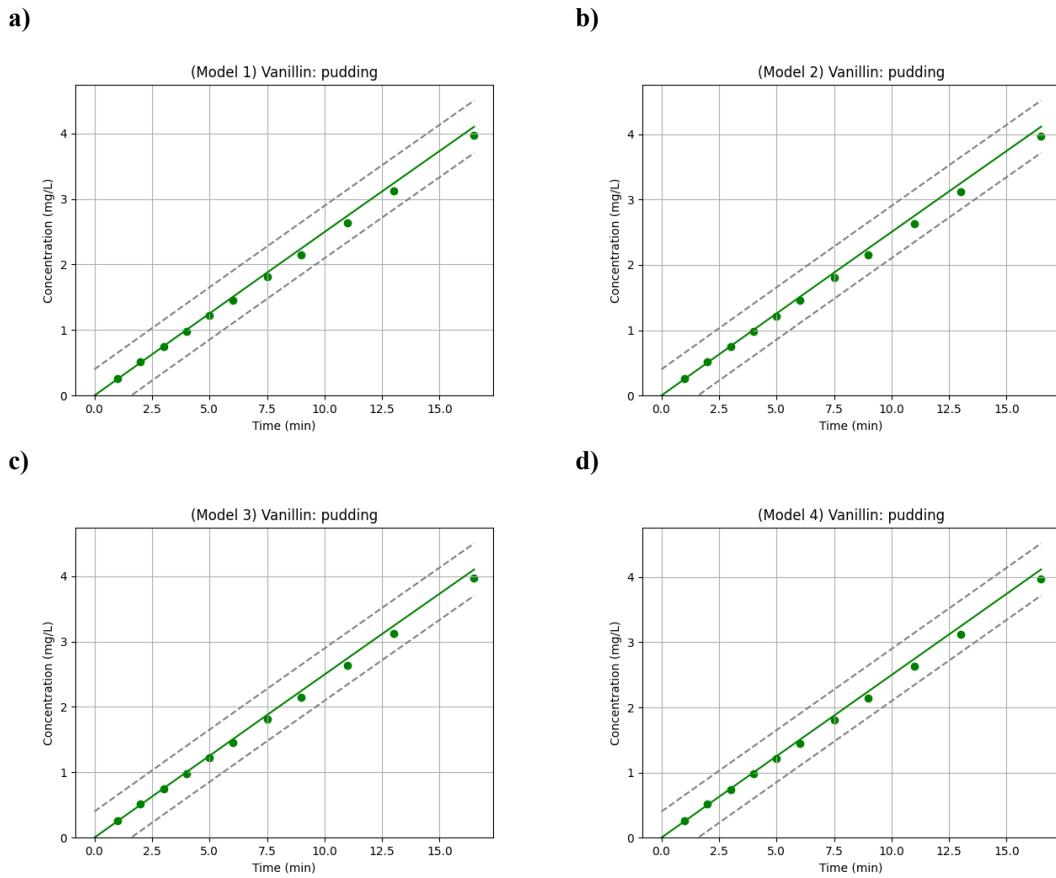
Fonte: Autor.

Figura I.7 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 13 (contracorrente – 6,0mL/min;60 rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.



Fonte: Autor.

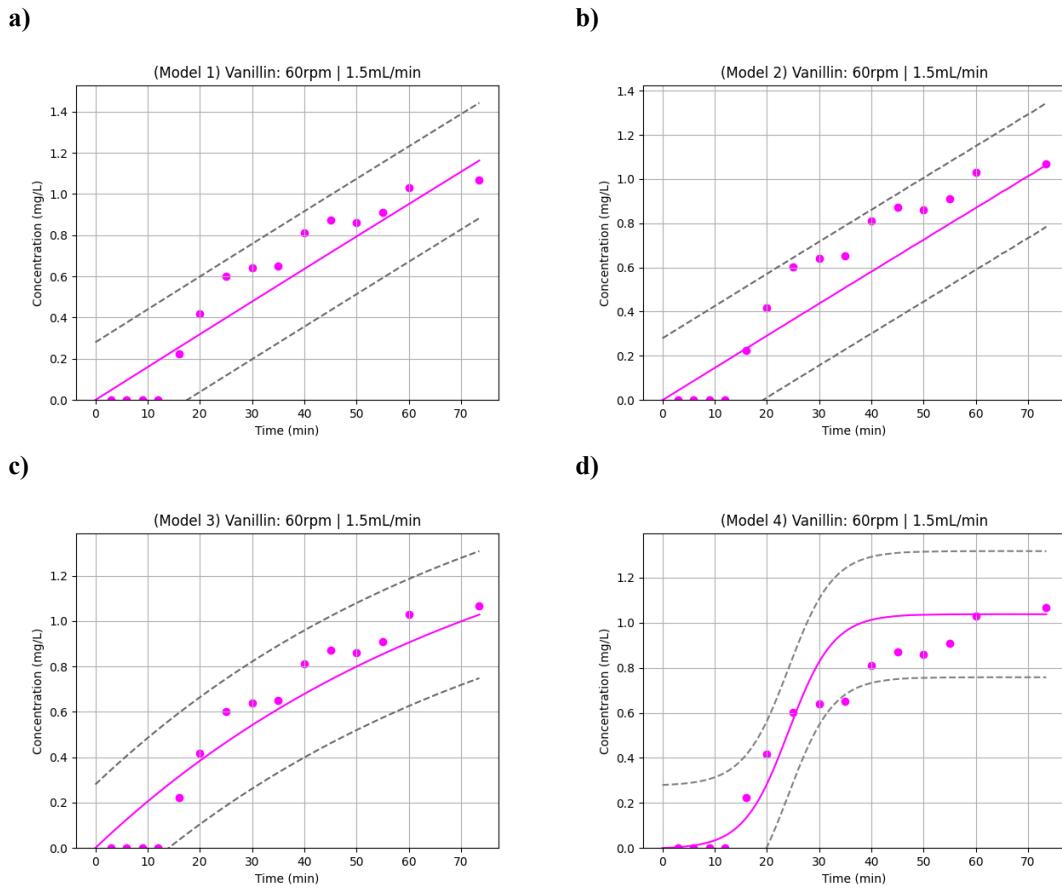
Figura I.8 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 14 (amostra de pudim – 6,0mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.



Fonte: Autor.

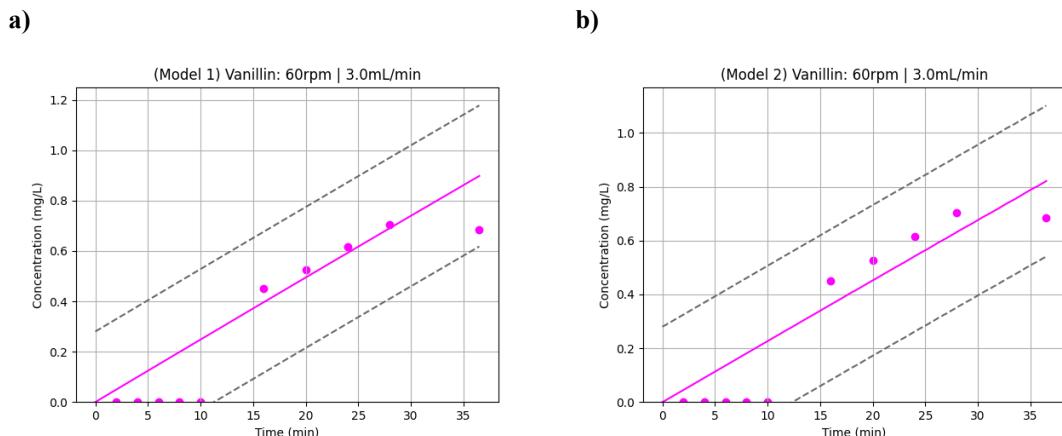
## ANEXO II: CONCENTRAÇÕES DE VANILINA NA FASE DE FUNDO ( $C_{B,van}$ ):

Figura II.1 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 1 (1,5mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.

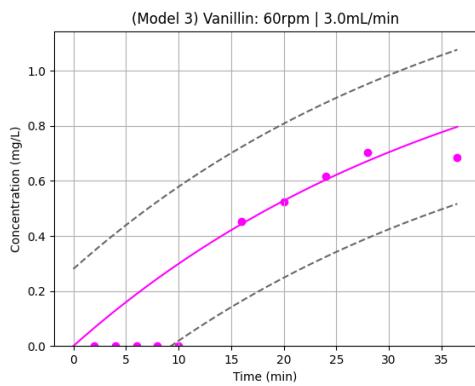


Fonte: Autor.

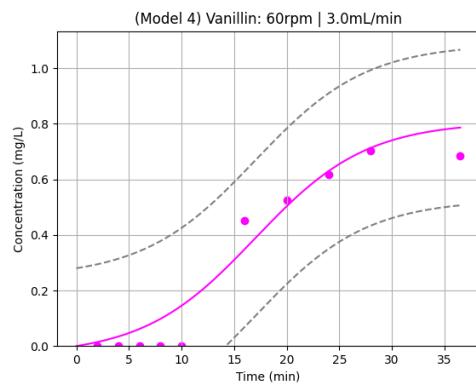
Figura II.2 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 2 (3,0mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.



c)



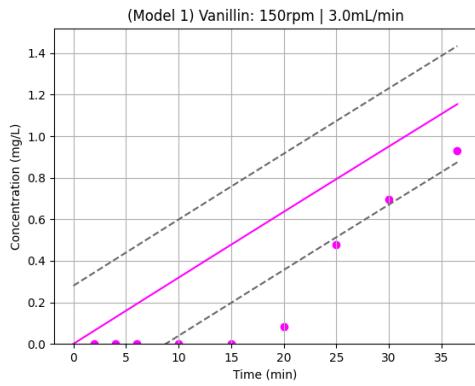
d)



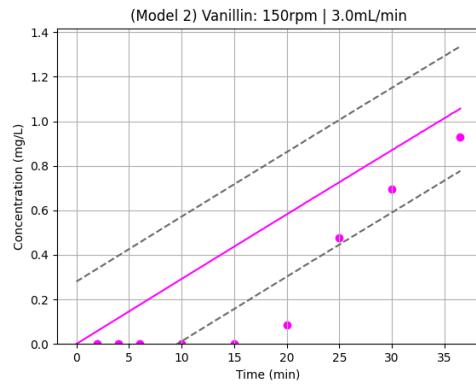
Fonte: Autor.

Figura II.3 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 3 (3,0mL/min; 150rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.

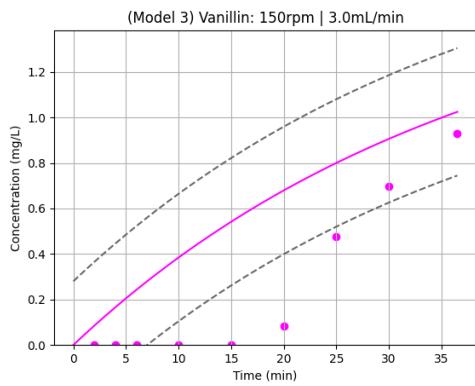
a)



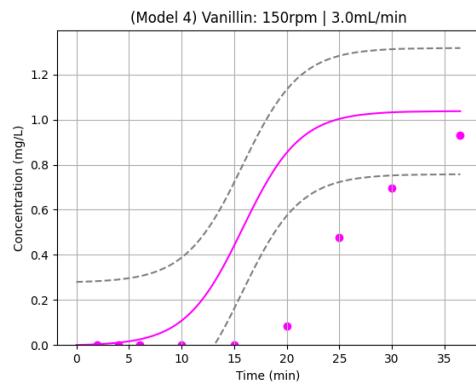
b)



c)

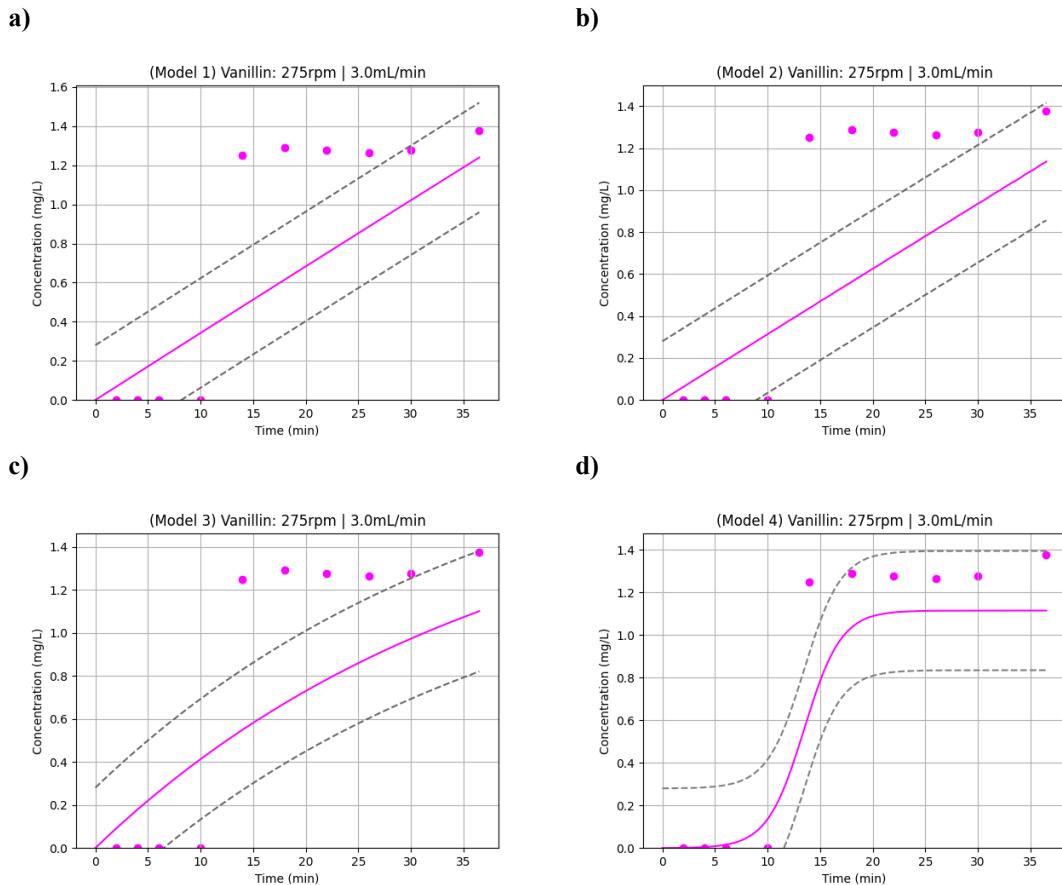


d)



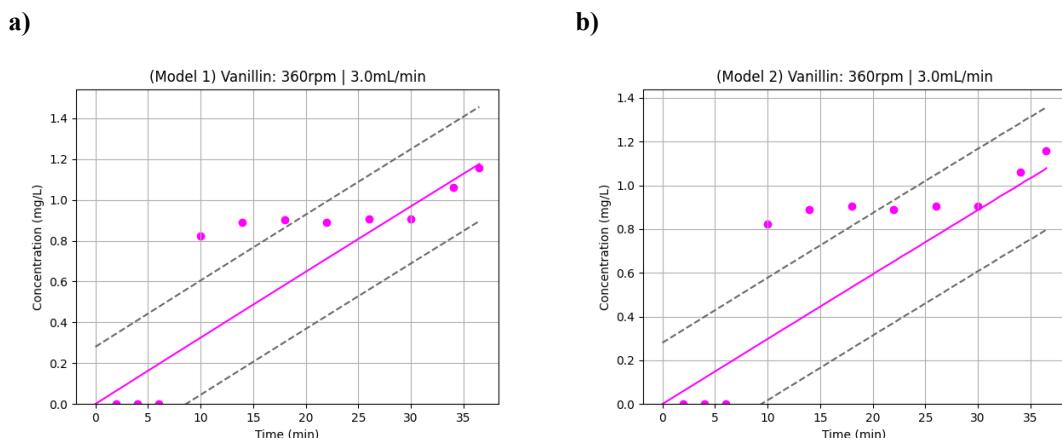
Fonte: Autor.

Figura II.4 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 4 (3,0mL/min; 275rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.

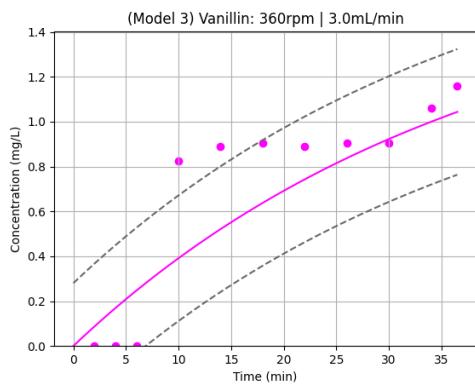


Fonte: Autor.

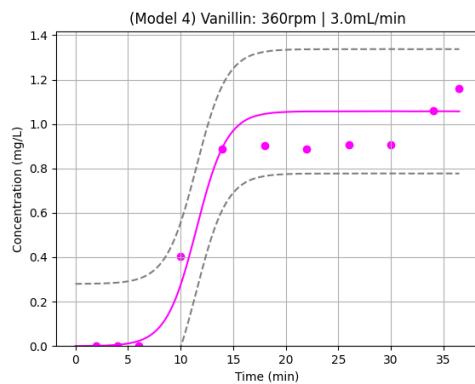
Figura II.5 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 5 (3,0mL/min; 360rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.



c)



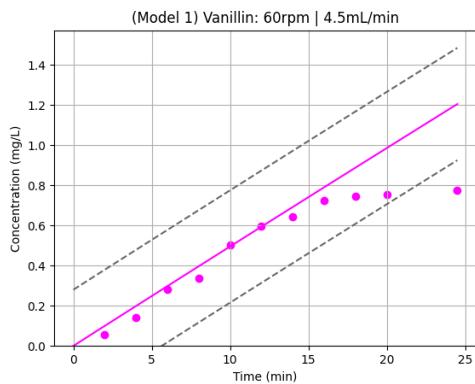
d)



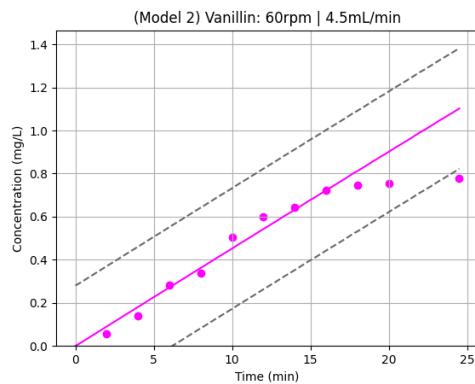
Fonte: Autor.

Figura II.6 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 6 (4,5mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.

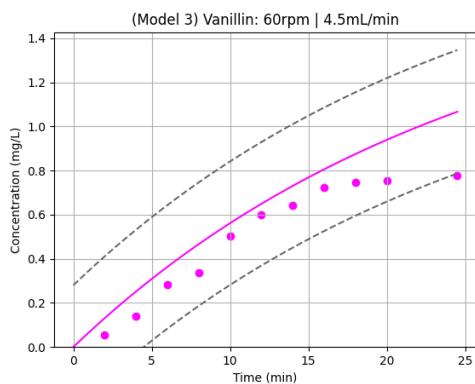
a)



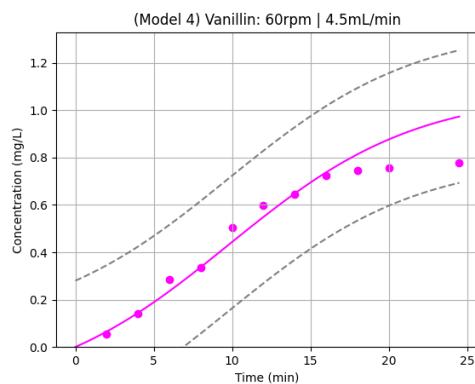
b)



c)

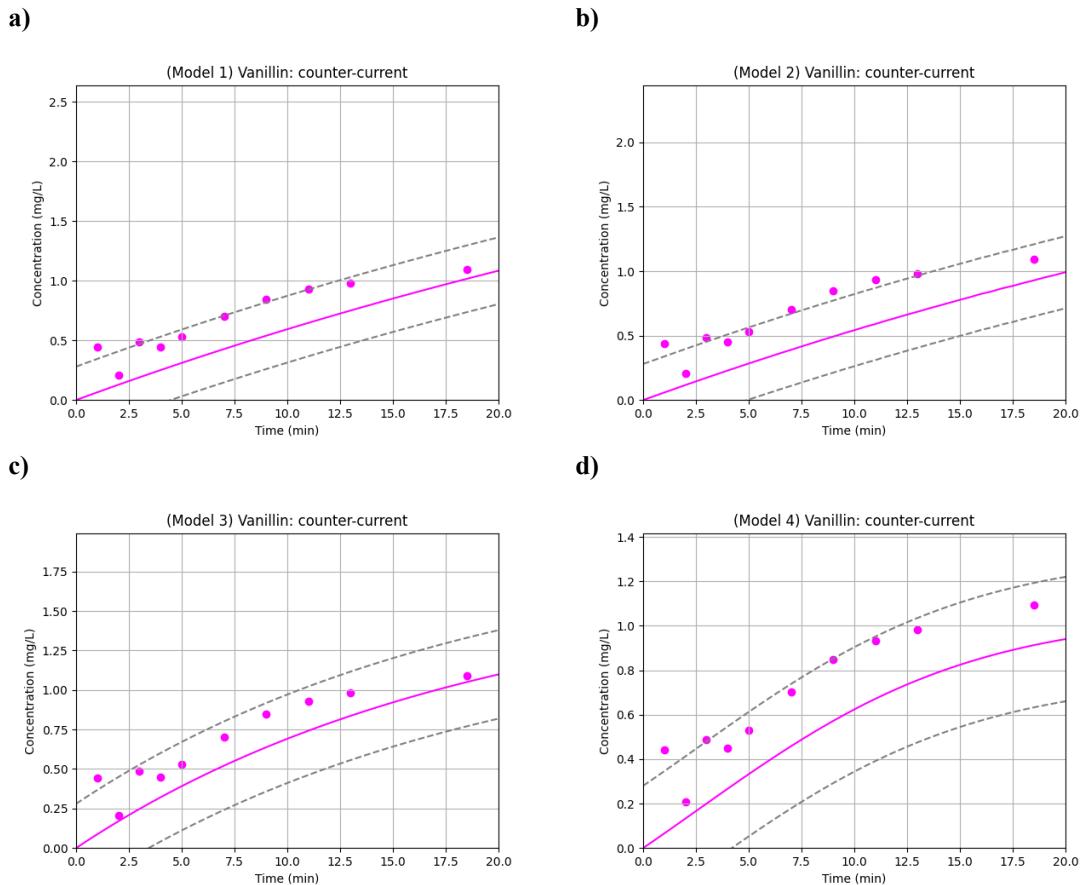


d)



Fonte: Autor.

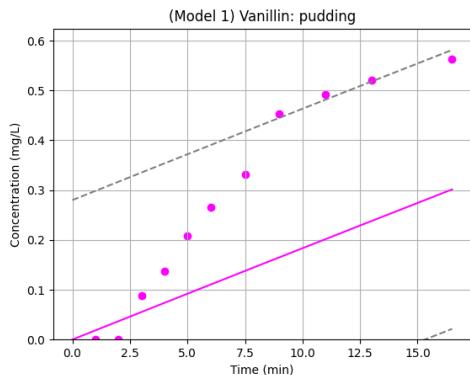
Figura II.7 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 13 (contracorrente – 6,0mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.



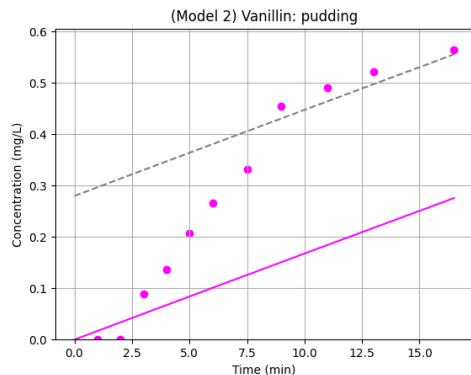
Fonte: Autor.

Figura II.8 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 14 (amostra de pudim – 6,0mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.

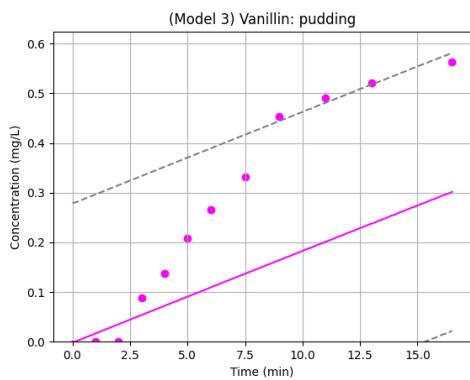
a)



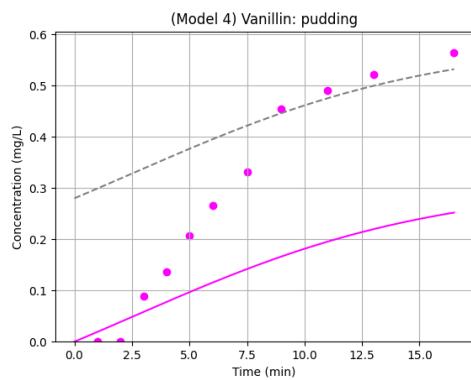
b)



c)



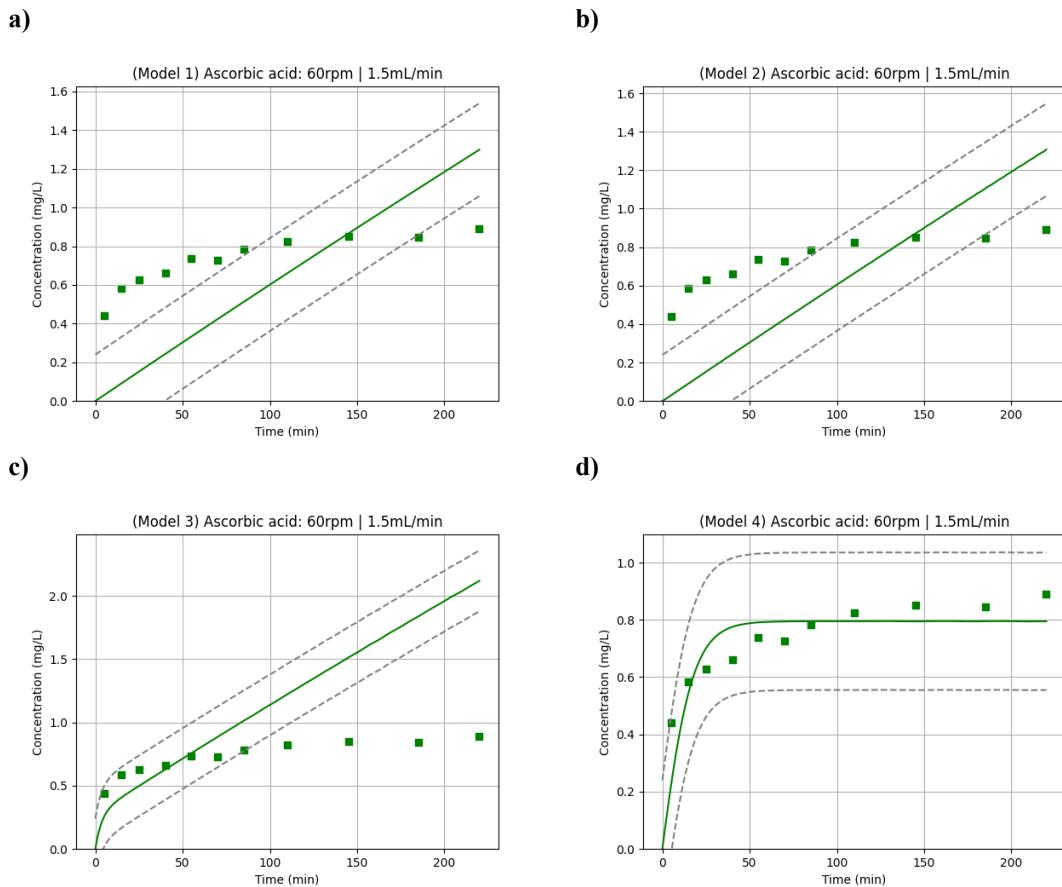
d)



Fonte: Autor.

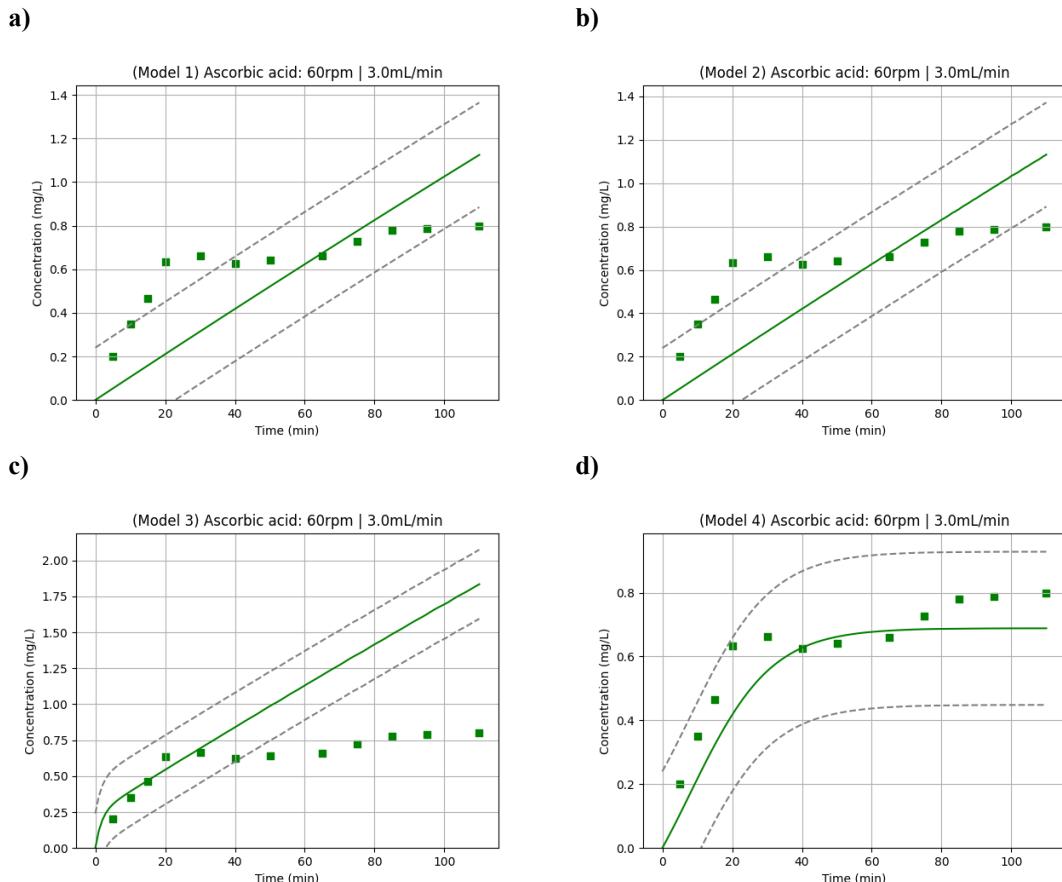
### ANEXO III: CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO ASCÓRBICO NA FASE DE TOPO ( $C_{T,aa}$ ):

Figura III.1 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 7 (1,5mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.



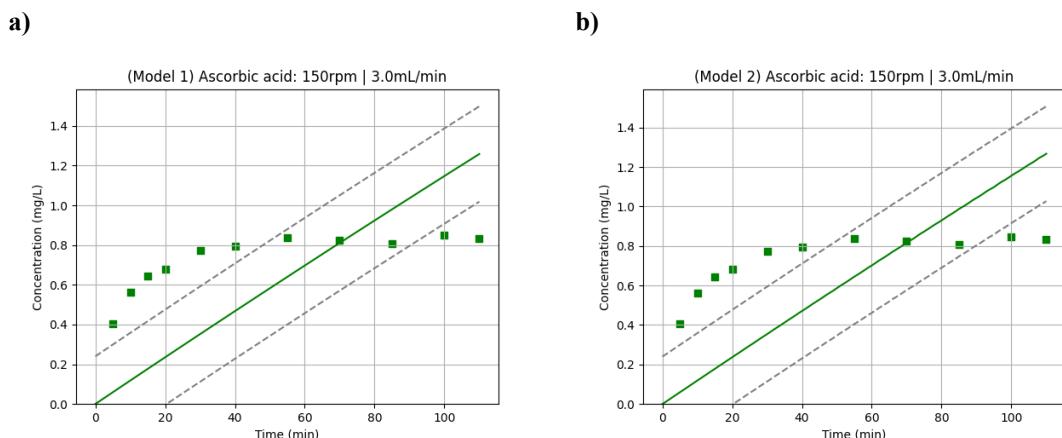
Fonte: Autor.

Figura III.2 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 8 (3,0mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.

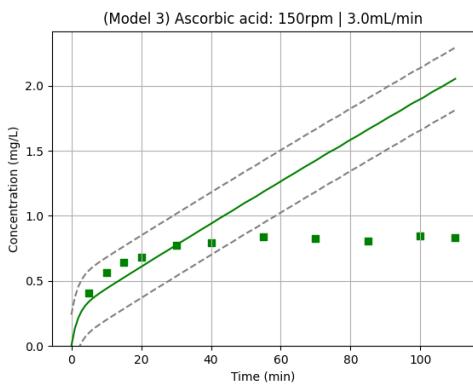


Fonte: Autor.

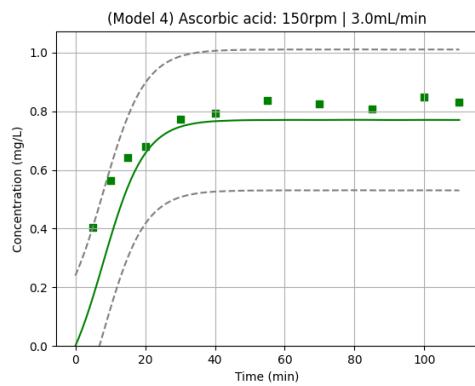
Figura III.3 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 9 (3,0mL/min; 150rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.



c)



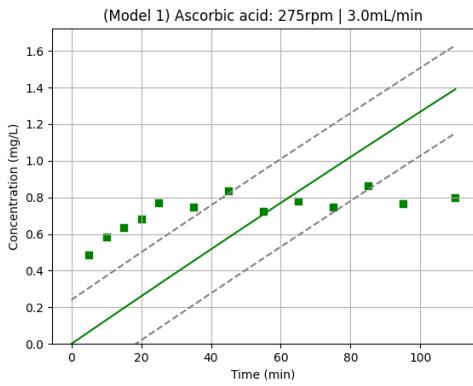
d)



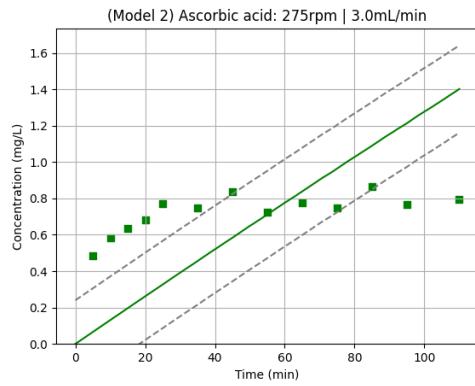
Fonte: Autor.

Figura III.4 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 10 (3,0mL/min; 275rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.

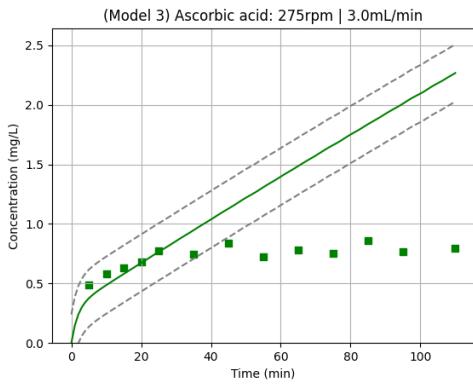
a)



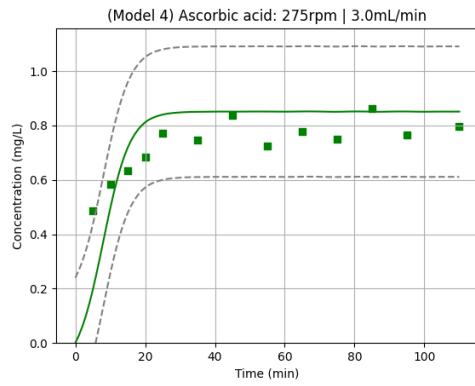
b)



c)

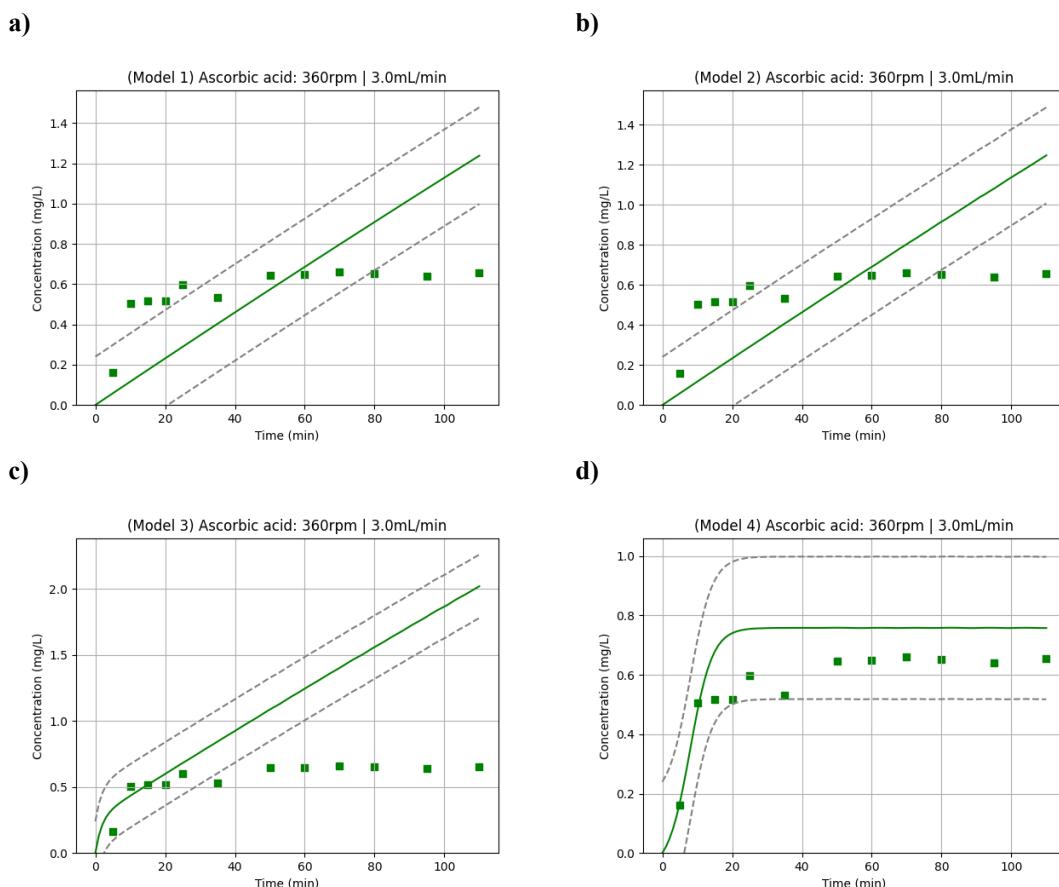


d)



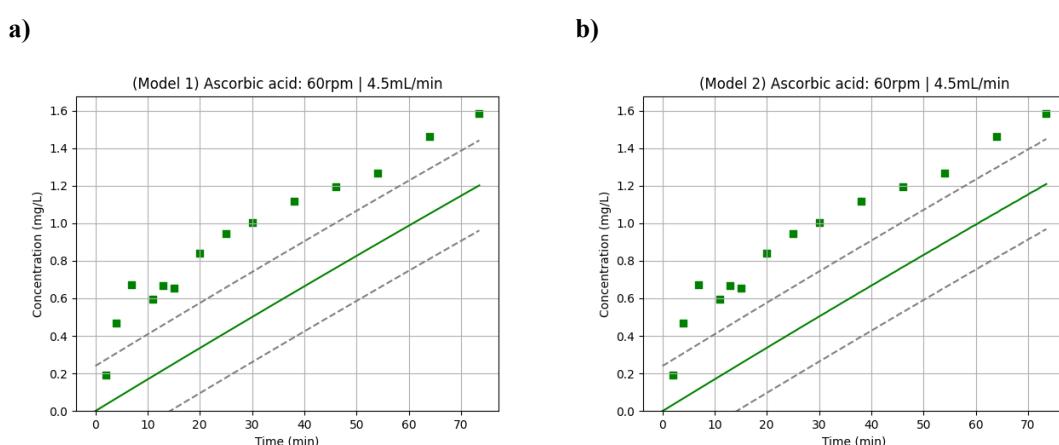
Fonte: Autor.

Figura III.5 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 11 (3,0mL/min; 360rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.

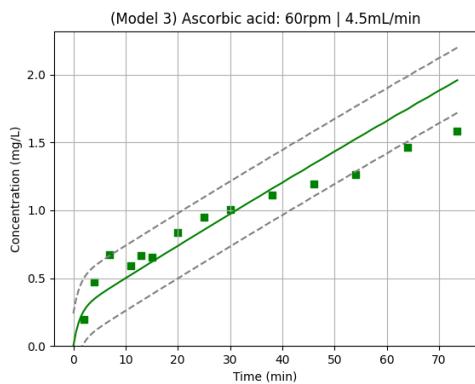


Fonte: Autor.

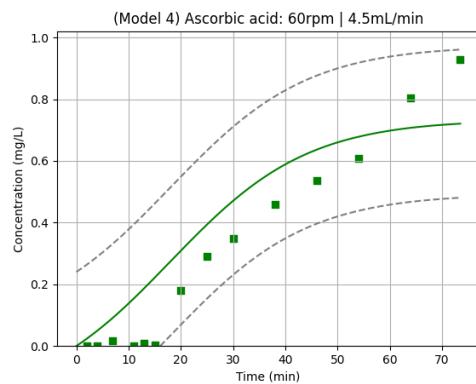
Figura III.6 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 12 (4,5mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.



c)



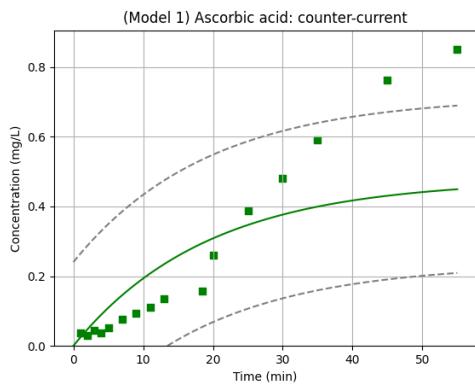
d)



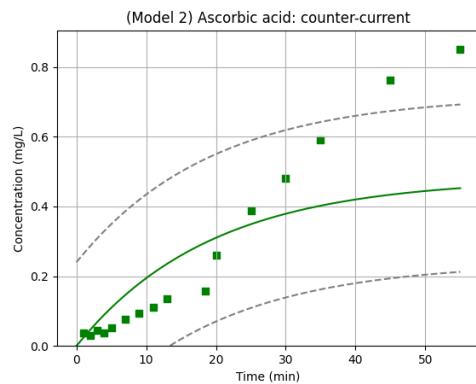
Fonte: Autor.

Figura III.7 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 13 (contracorrente – 6,0mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.

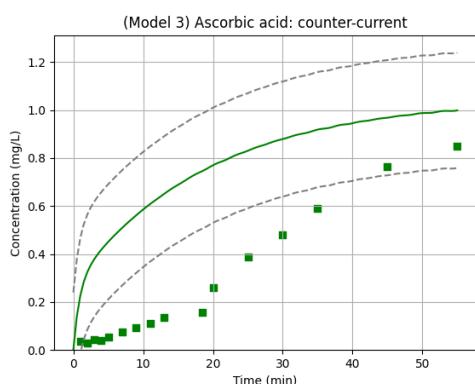
a)



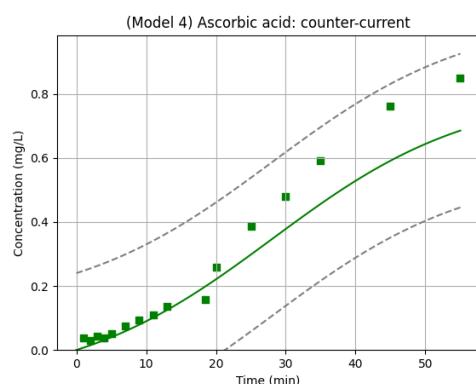
b)



c)

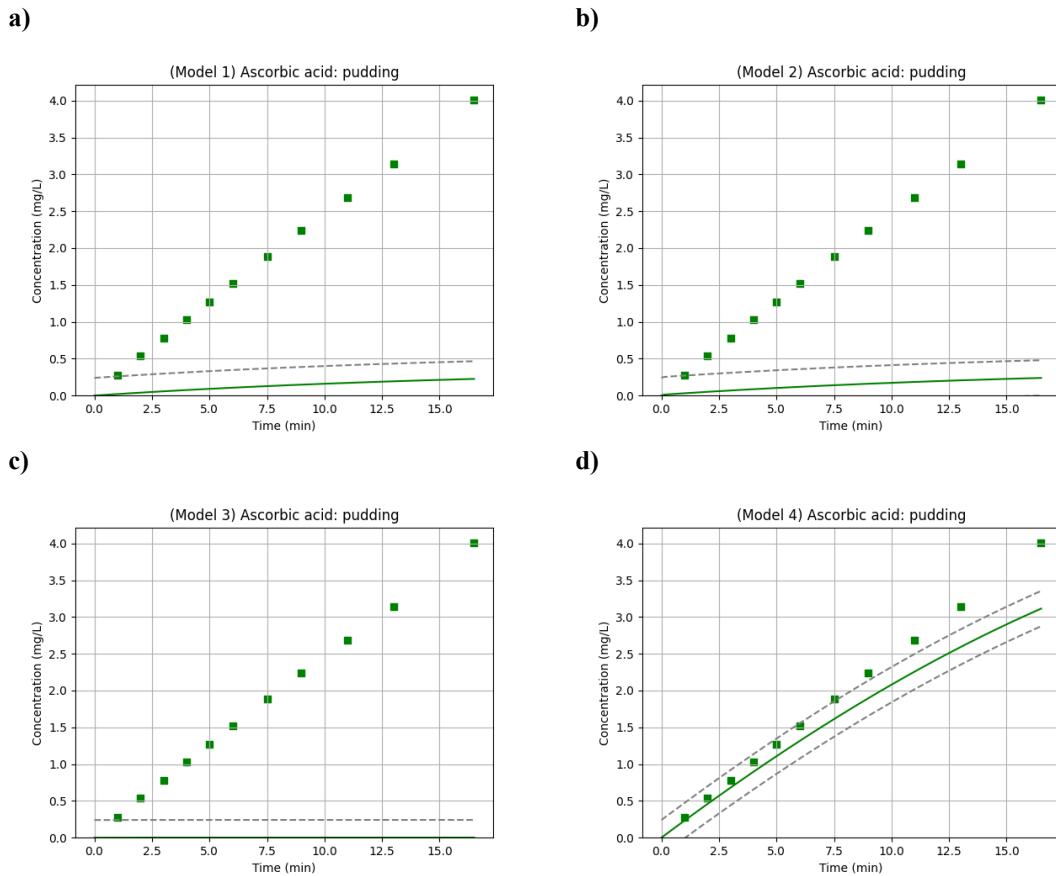


d)



Fonte: Autor.

Figura III.8 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 14 (amostra de pudim – 6,0mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.



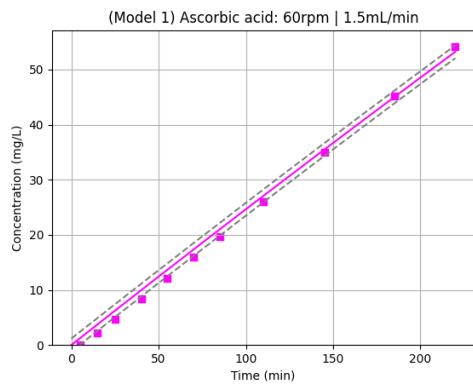
Fonte: Autor.

## ANEXO IV: CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO ASCÓRBICO NA FASE DE FUNDO

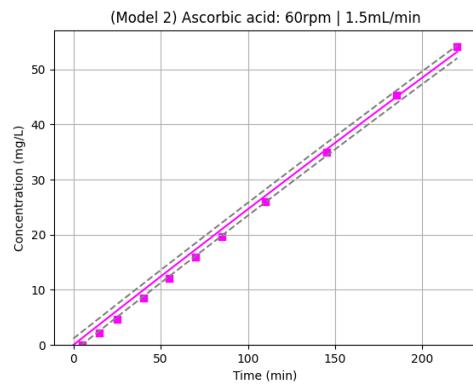
$(C_{B,aa})$ :

Figura IV.1 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 7 (1,5mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.

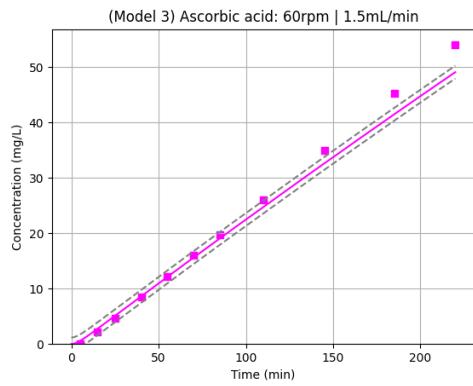
a)



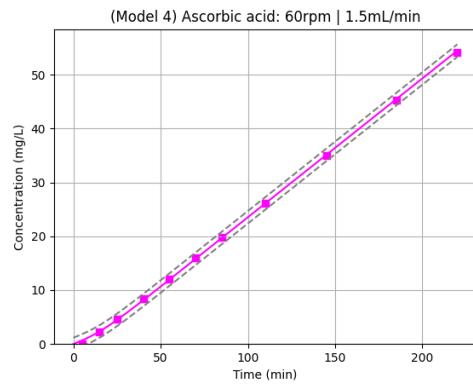
b)



c)

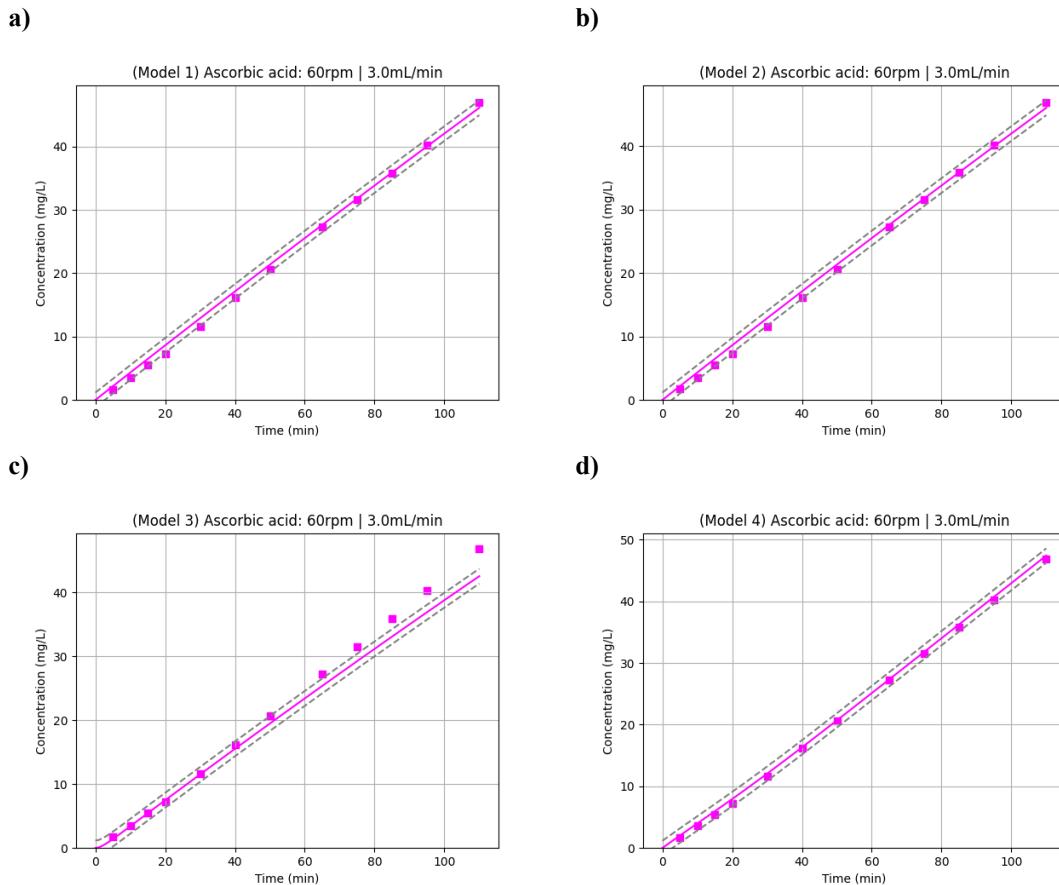


d)



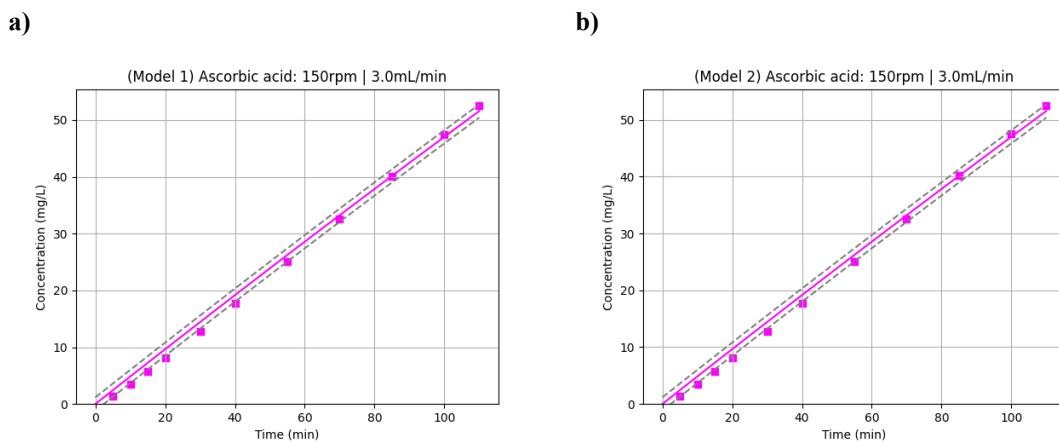
Fonte: Autor.

Figure IV.2 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 8 (3,0mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.

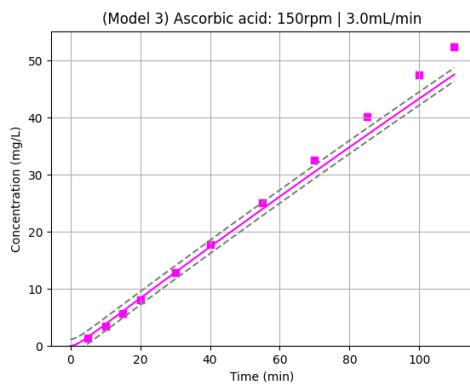


Fonte: Autor.

Figura IV.3 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 9 (3,0mL/min; 150rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.



c)



d)

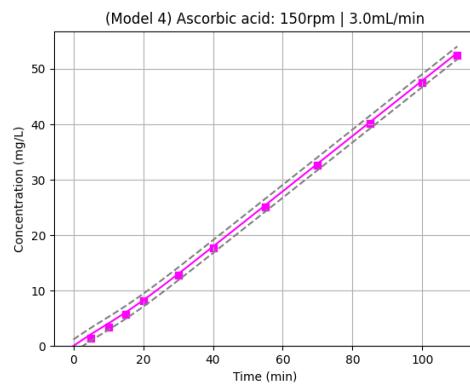
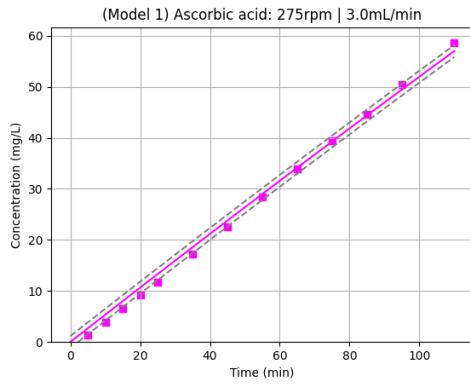
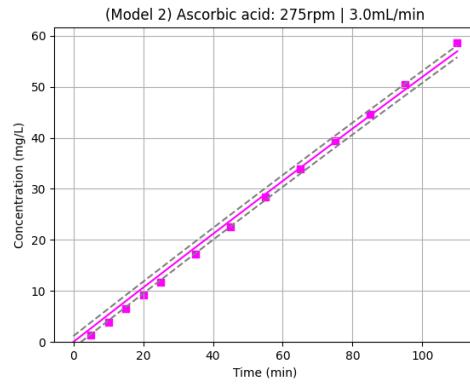


Figura IV.4 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 10 (3,0mL/min; 275rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.

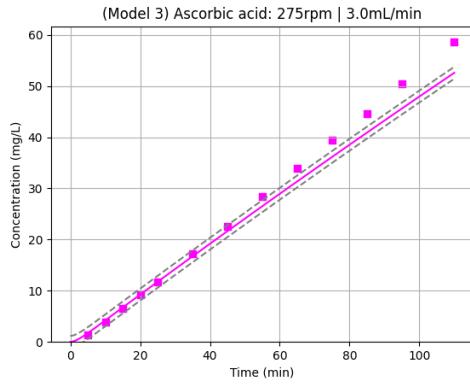
a)



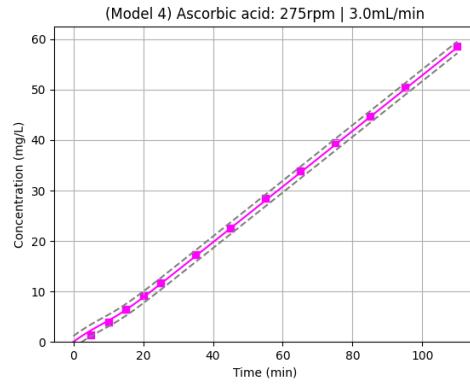
b)



c)

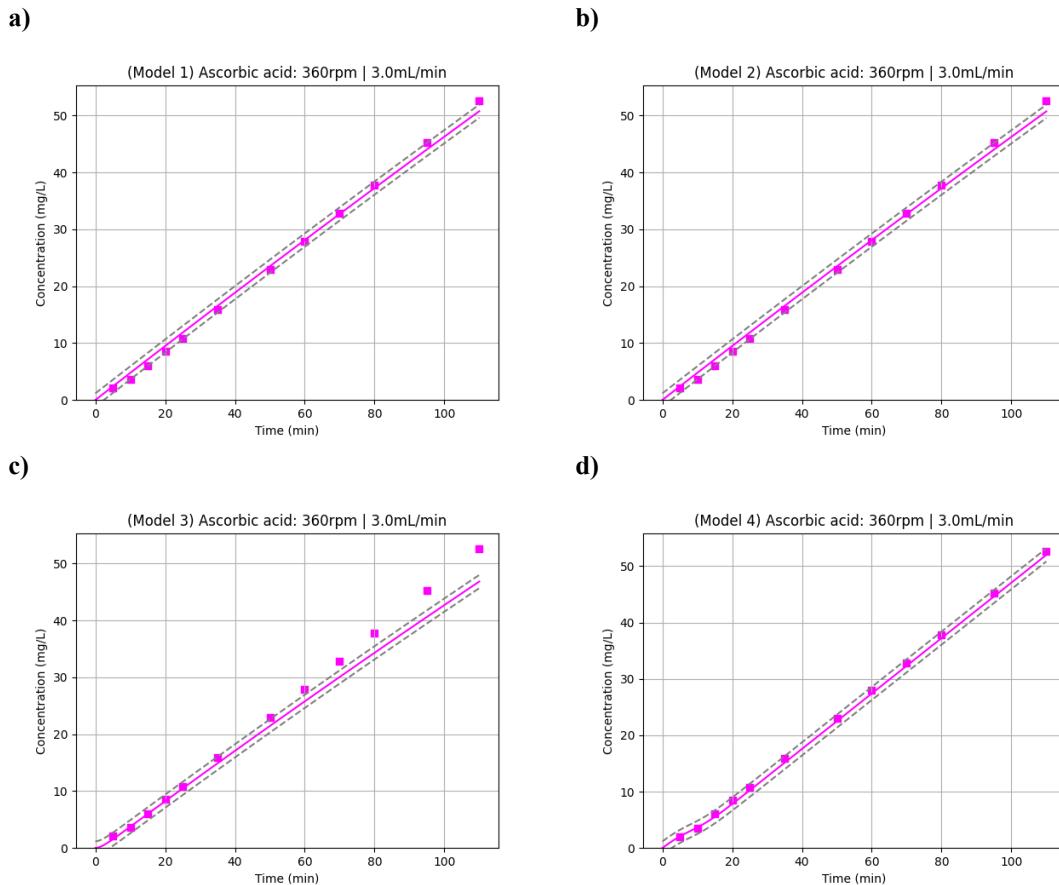


d)



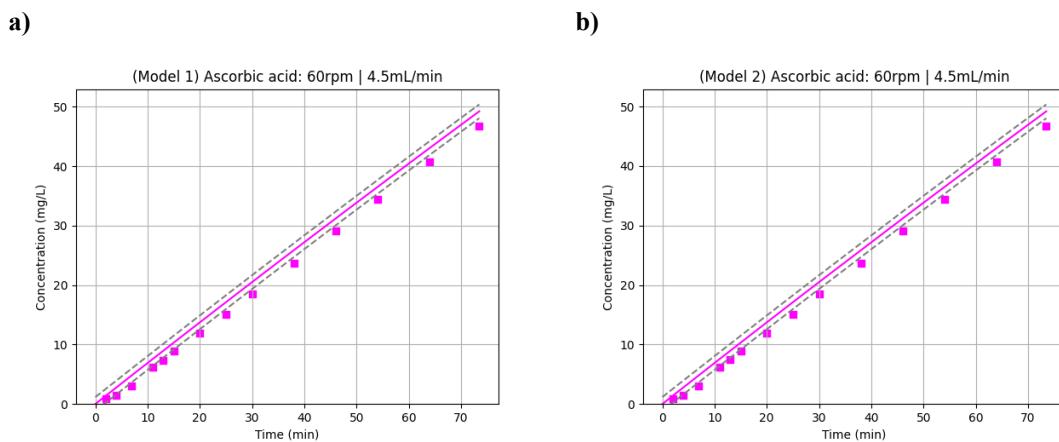
Fonte: Autor.

Figura IV.5 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 11 (3,0mL/min; 360rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.

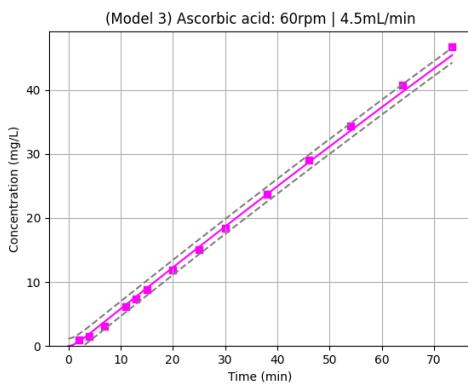


Fonte: Autor.

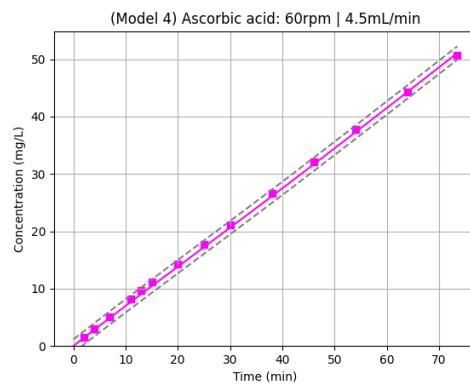
Figura IV.6 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 12 (4,5mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.



c)



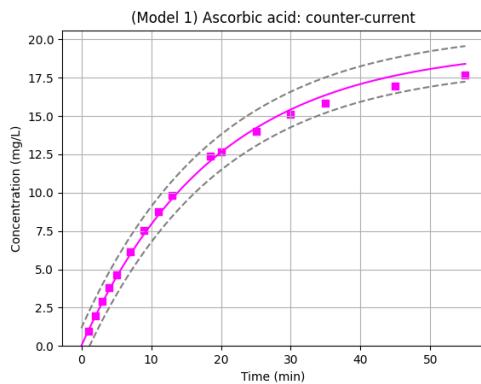
d)



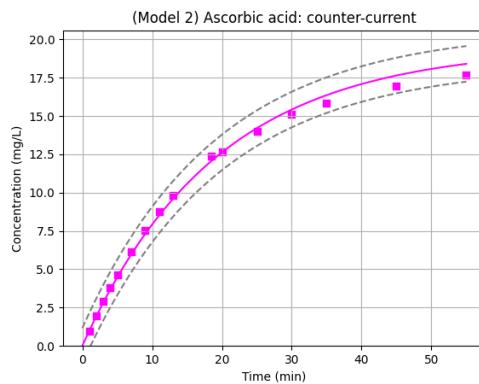
Fonte: Autor.

Figura IV.7 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 13 (contracorrente – 6,0mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.

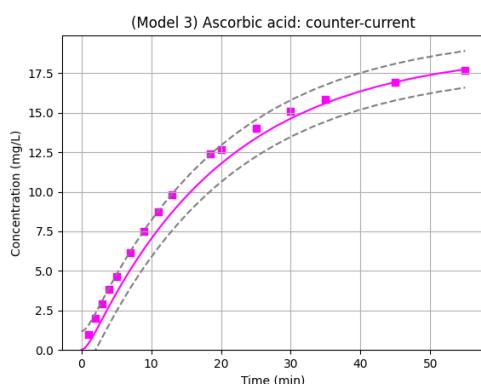
a)



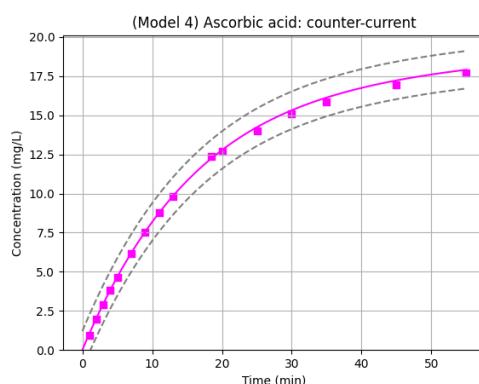
b)



c)

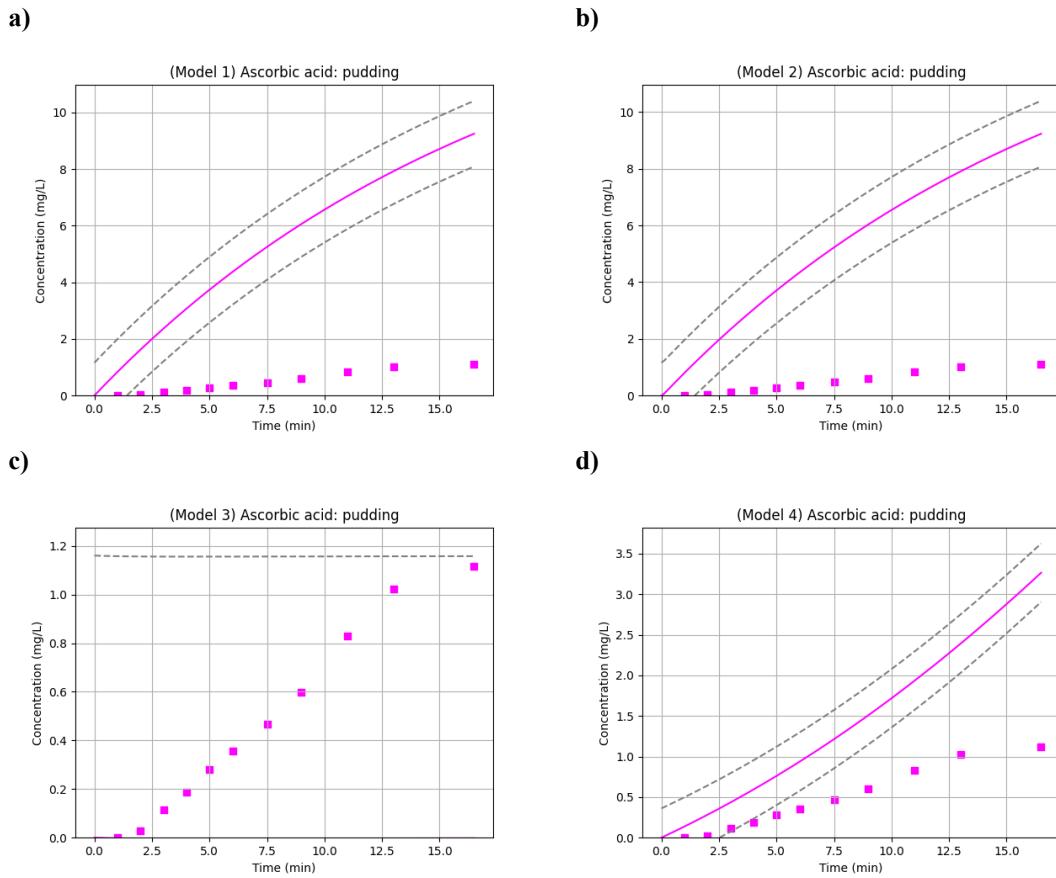


d)



Fonte: Autor.

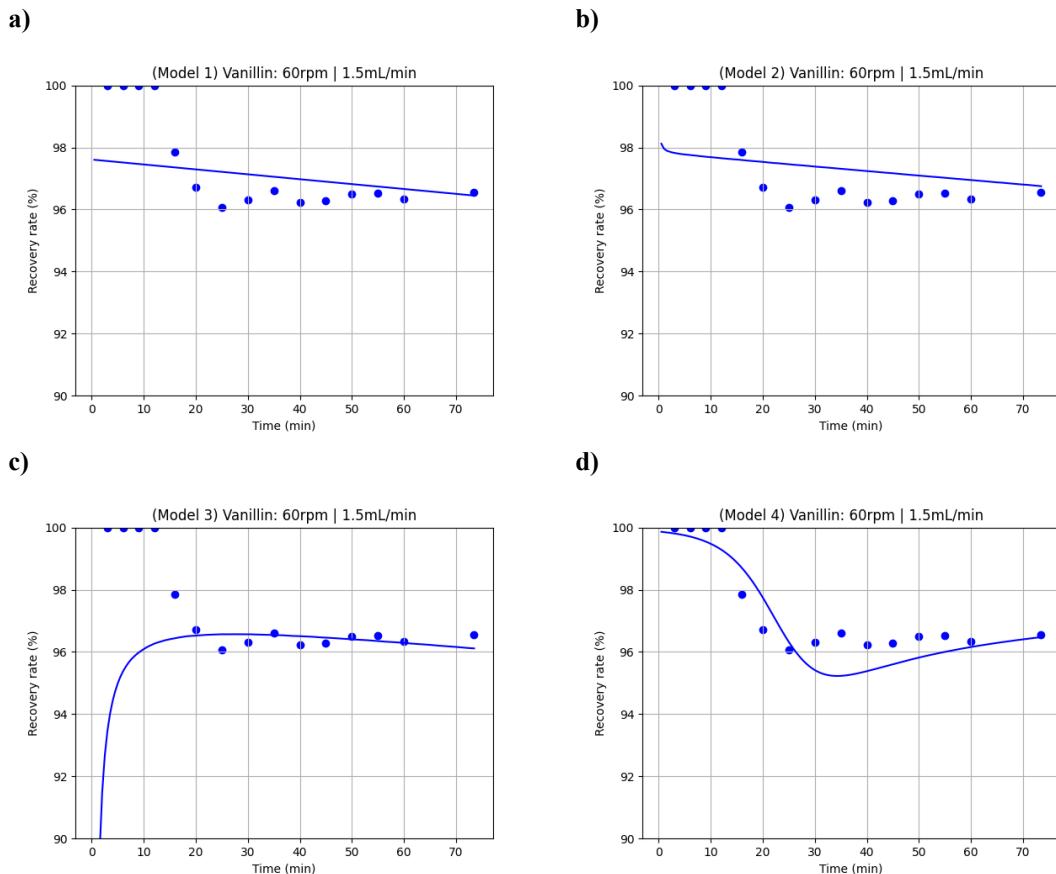
Figura IV.8 – Curvas de concentração experimental (●) e modelada (—) para o Teste 14 (amostra de pudim – 6,0mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido). Linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança.



Fonte: Autor.

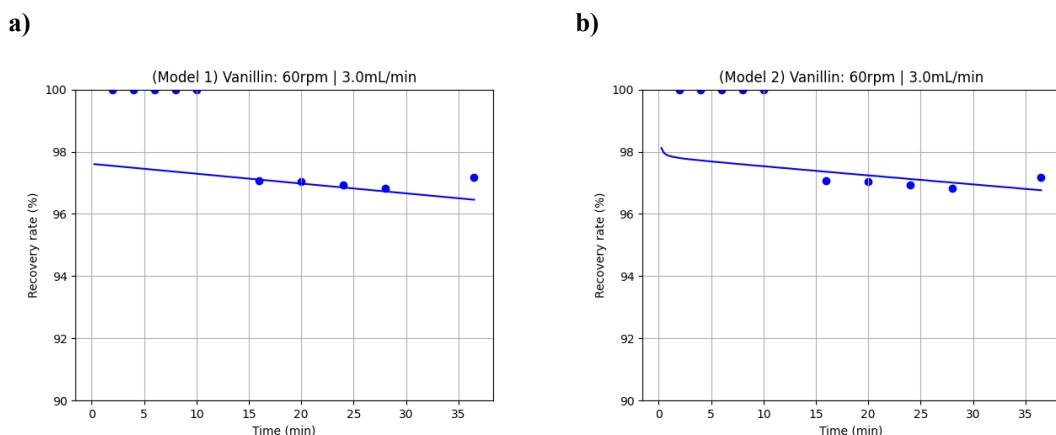
## ANEXO V: TAXA DE RECUPERAÇÃO DE VANILINA ( $R_{van}$ ):

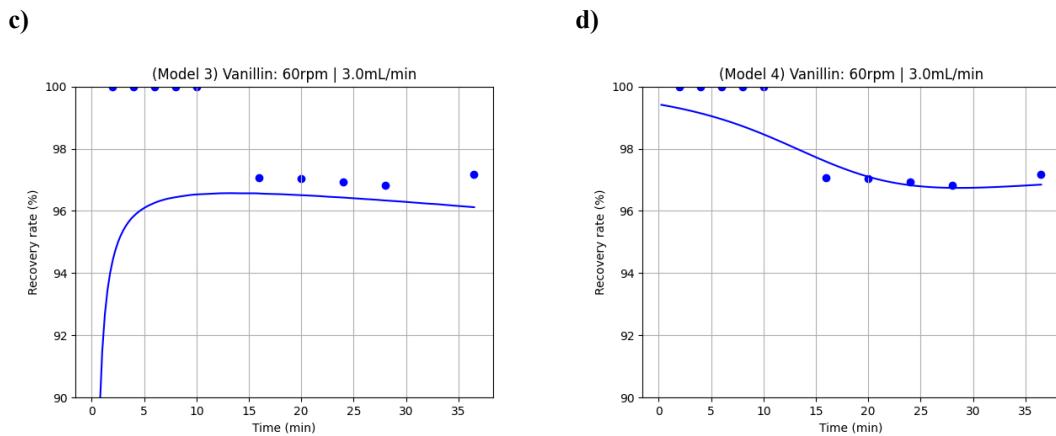
Figura V.1 – Curvas de taxa de recuperação experimental (●) e modelada (—) para o Teste 1 (1,5mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).



Fonte: Autor.

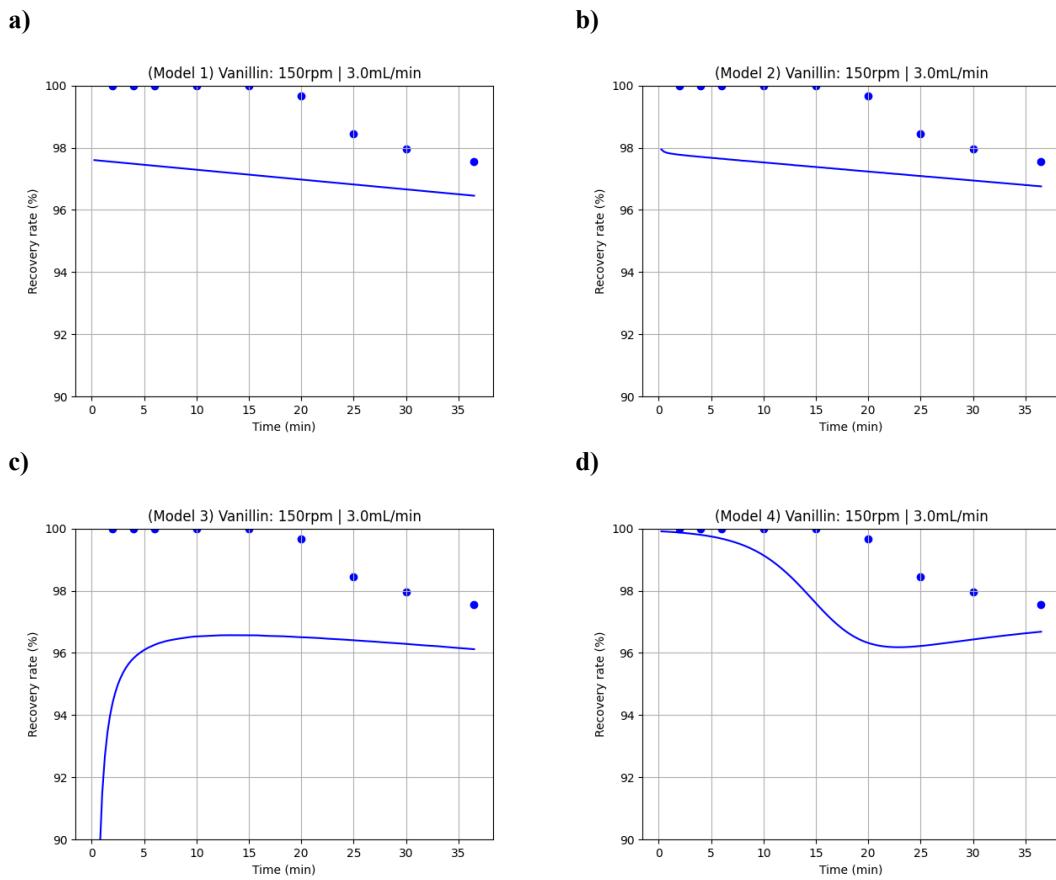
Figura V.2 – Curvas de taxa de recuperação experimental (●) e modelada (—) para o Teste 2 (3,0mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).





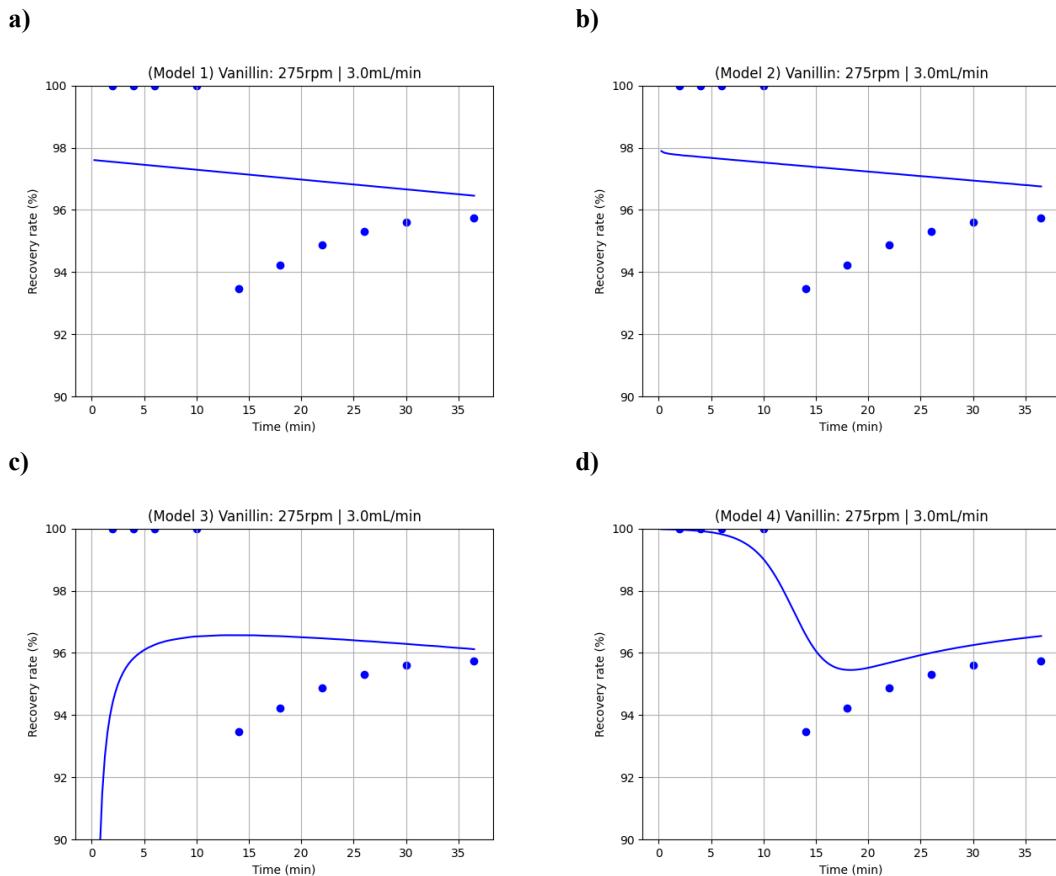
Fonte: Autor.

Figure V.3 – Curvas de taxa de recuperação experimental (●) e modelada (—) para o Teste 3 (3,0mL/min; 150rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).



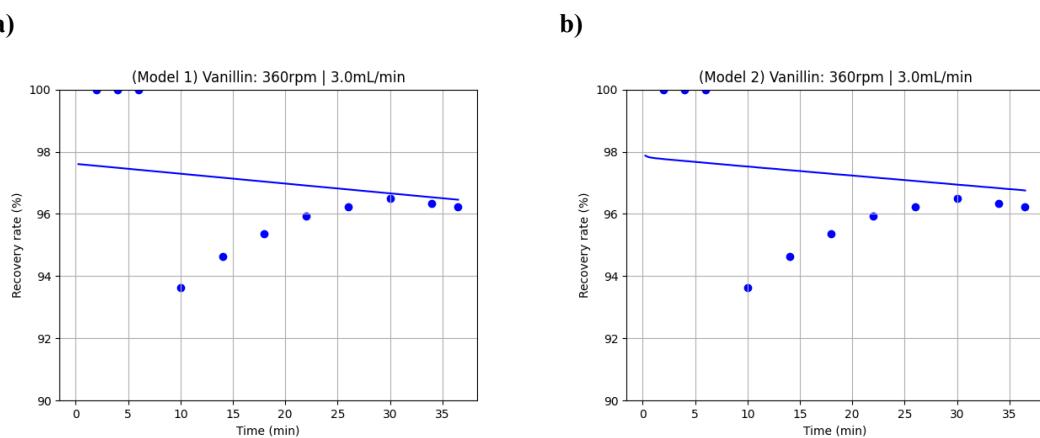
Fonte: Autor.

Figura V.4 – Curvas de taxa de recuperação experimental (●) e modelada (—) para o Teste 4 (3,0mL/min; 275rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).

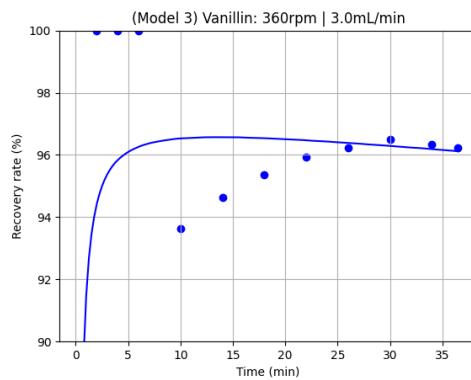


Fonte: Autor.

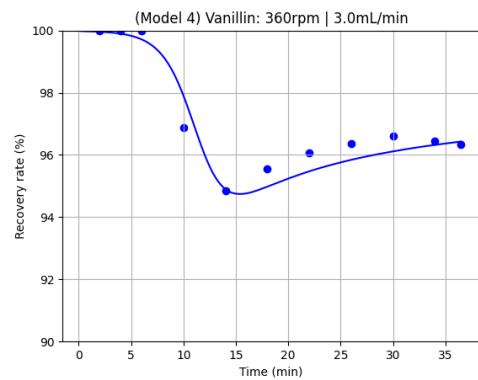
Figura V.5 – Curvas de taxa de recuperação experimental (●) e modelada (—) para o Teste 5 (3,0mL/min; 360rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).



c)



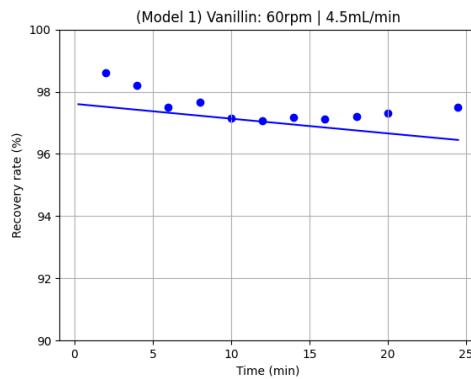
d)



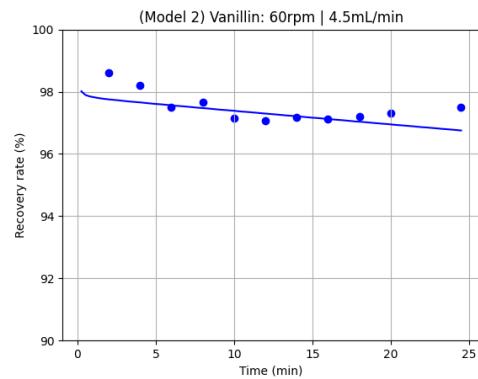
Fonte: Autor.

Figura V.6 – Curvas de taxa de recuperação experimental (●) e modelada (—) para o Teste 6 (4,5mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).

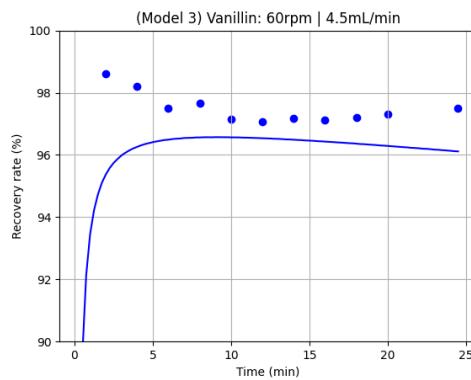
a)



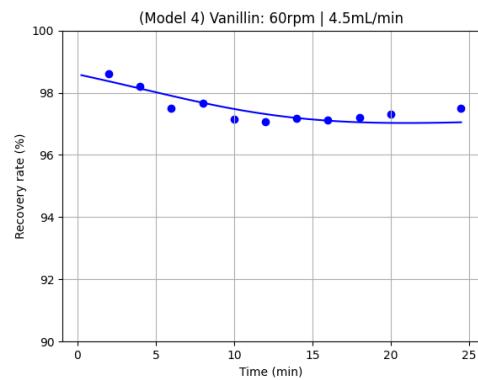
b)



c)

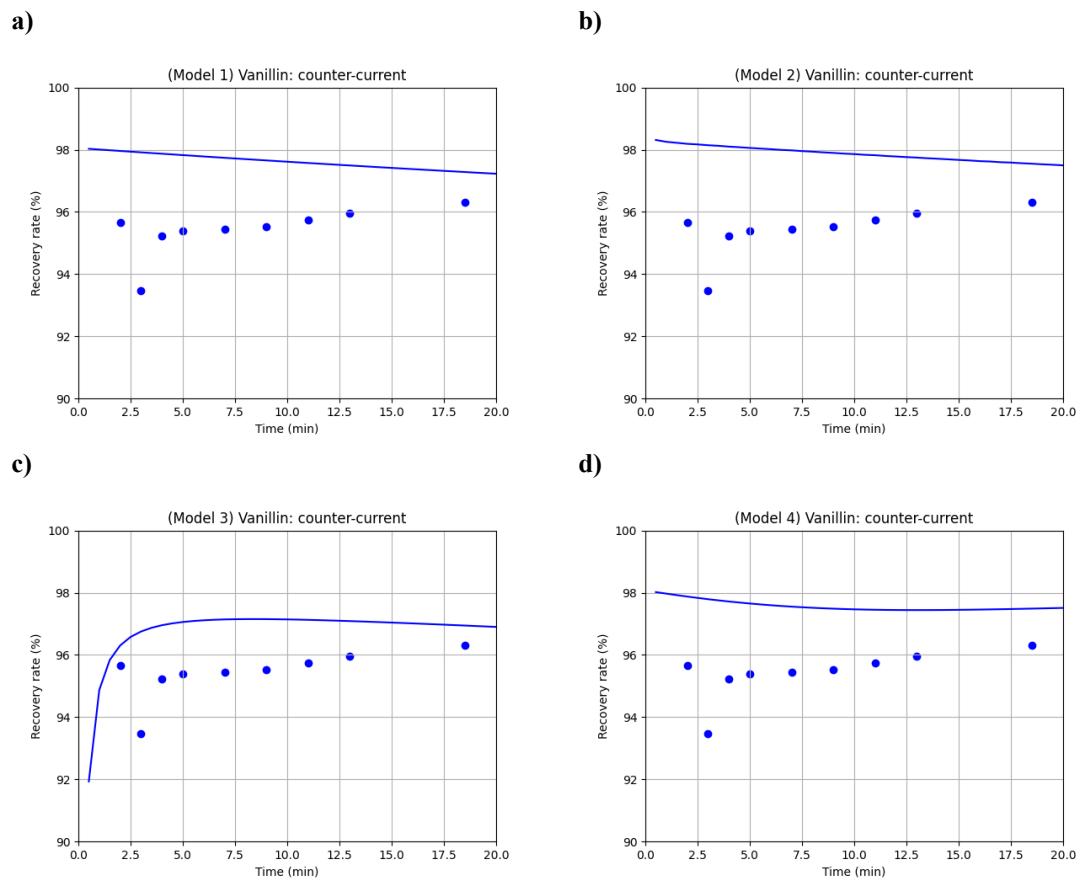


d)



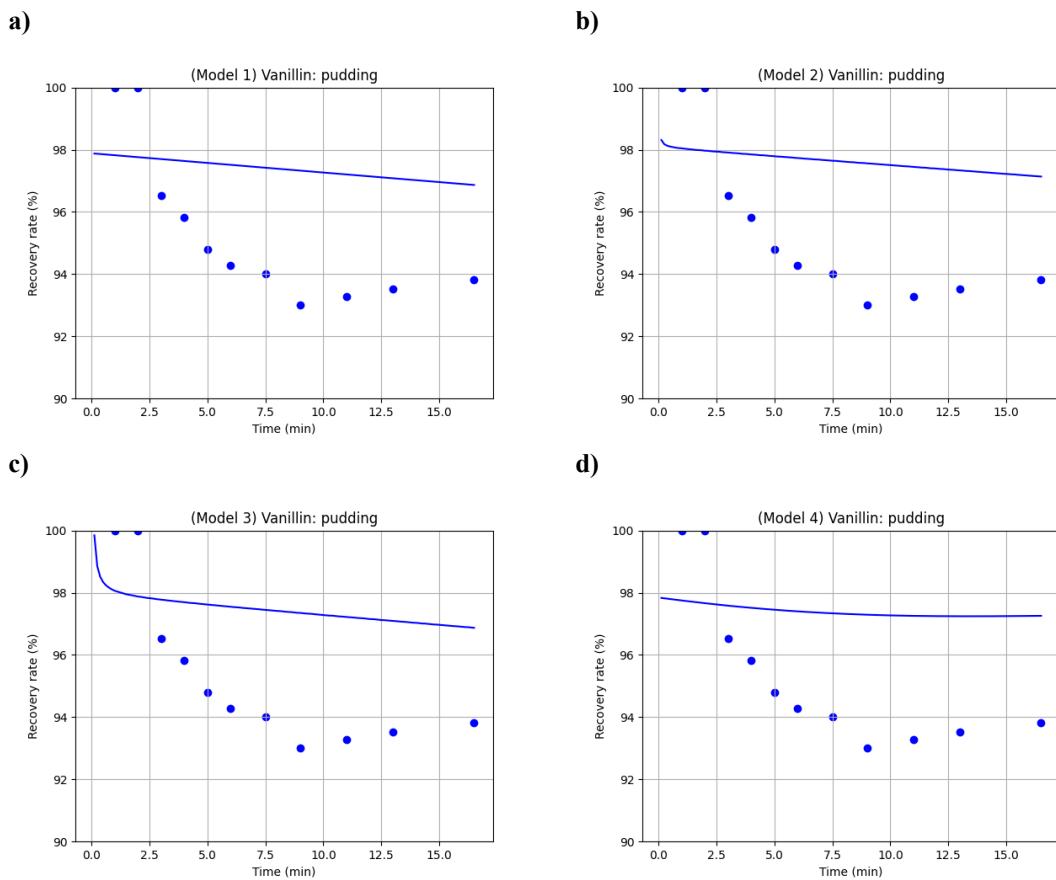
Fonte: Autor.

Figura V.7 – Curvas de taxa de recuperação experimental (●) e modelada (—) para o Teste 13 (contracorrente – 6,0mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).



Fonte: Autor.

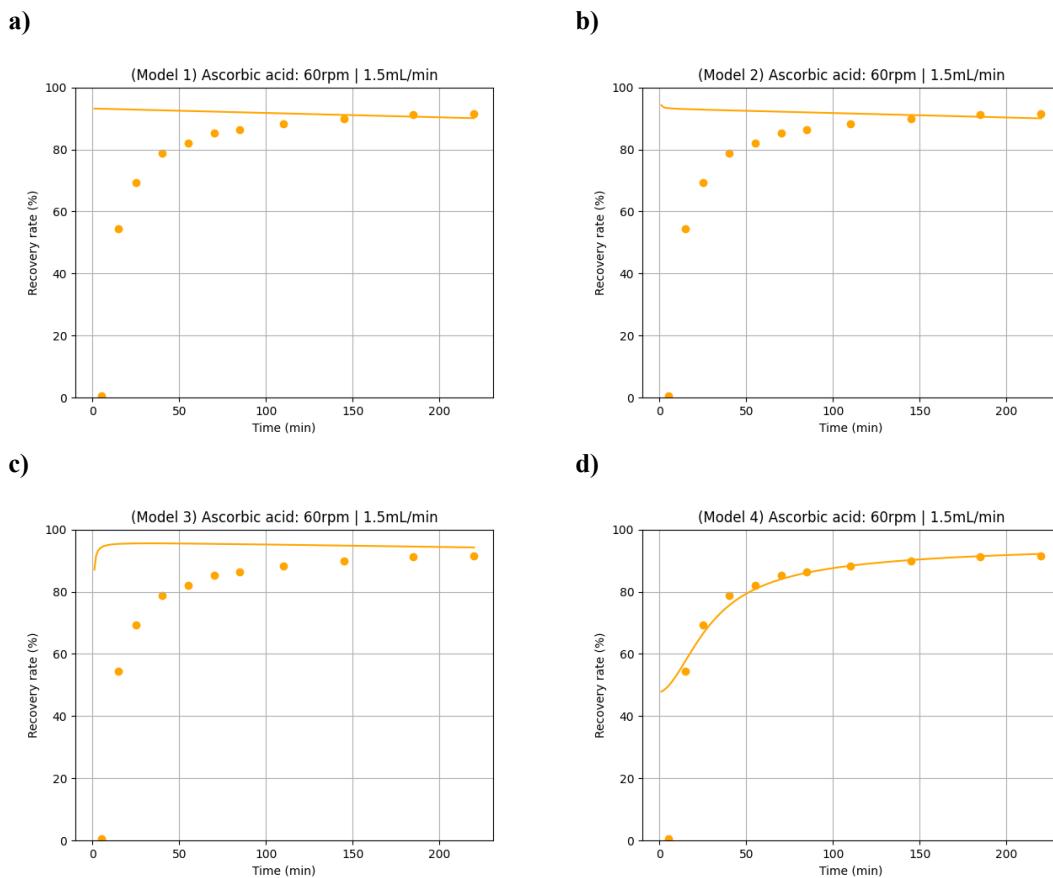
Figura V.8 – Curvas de taxa de recuperação experimental (●) e modelada (—) para o Teste 14 (amostra de pudim – 6,0mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).



Fonte: Autor.

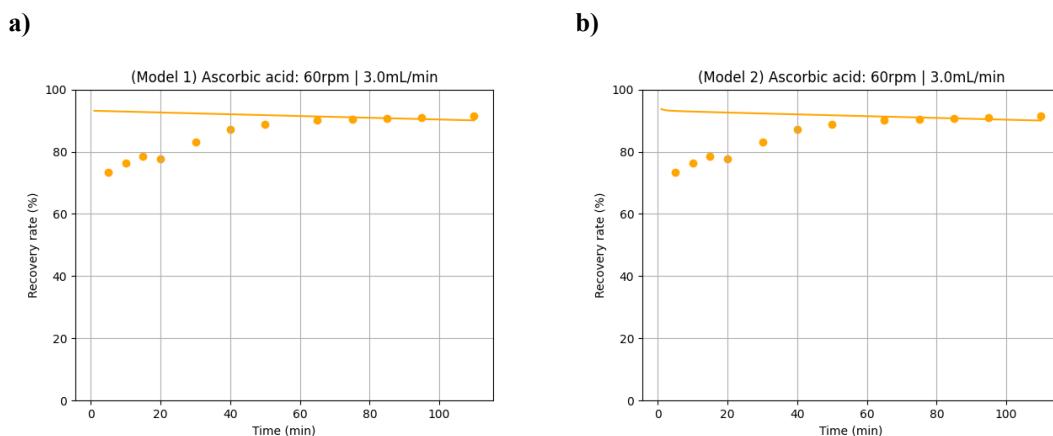
## ANEXO VI: TAXA DE RECUPERAÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO ( $R_{aa}$ ):

Figura VI.1 – Curvas de taxa de recuperação experimental (●) e modelada (—) para o Teste 7 (1,5mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).

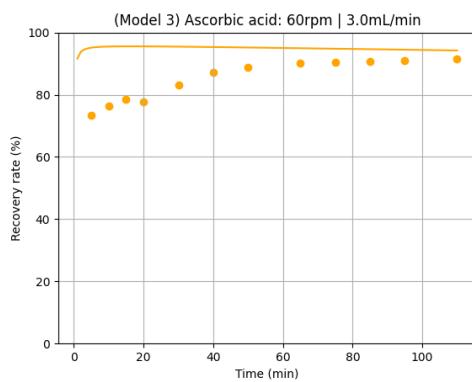


Fonte: Autor.

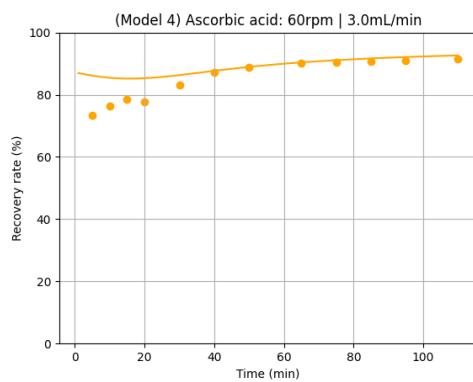
Figura VI.2 – Curvas de taxa de recuperação experimental (●) e modelada (—) para o Teste 8 (3,0mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).



c)



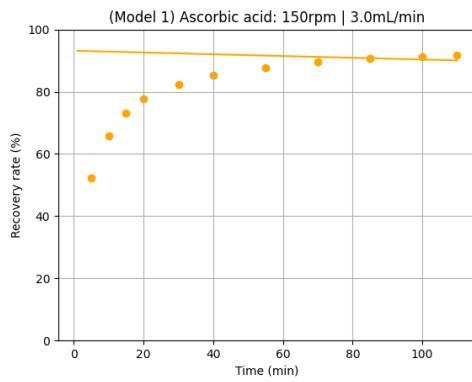
d)



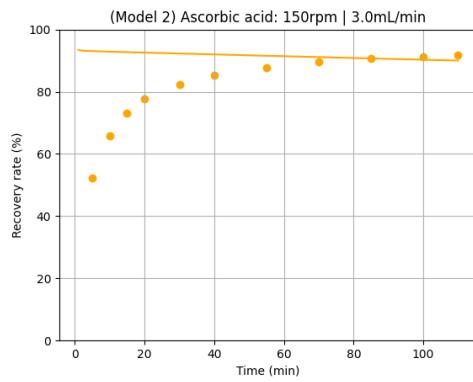
Fonte: Autor.

Figura VI.3 – Curvas de taxa de recuperação experimental (●) e modelada (—) para o Teste 9 (3,0mL/min; 150rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).

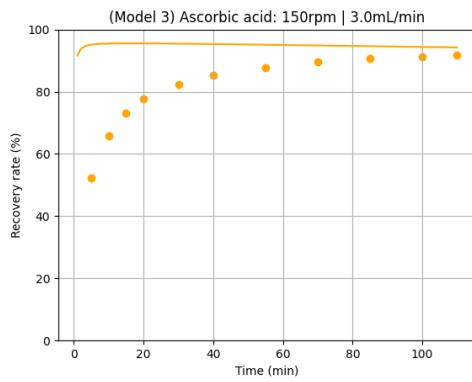
a)



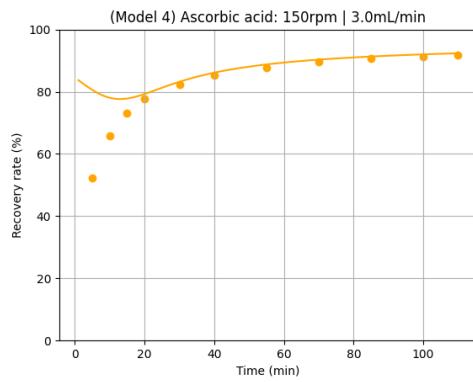
b)



c)

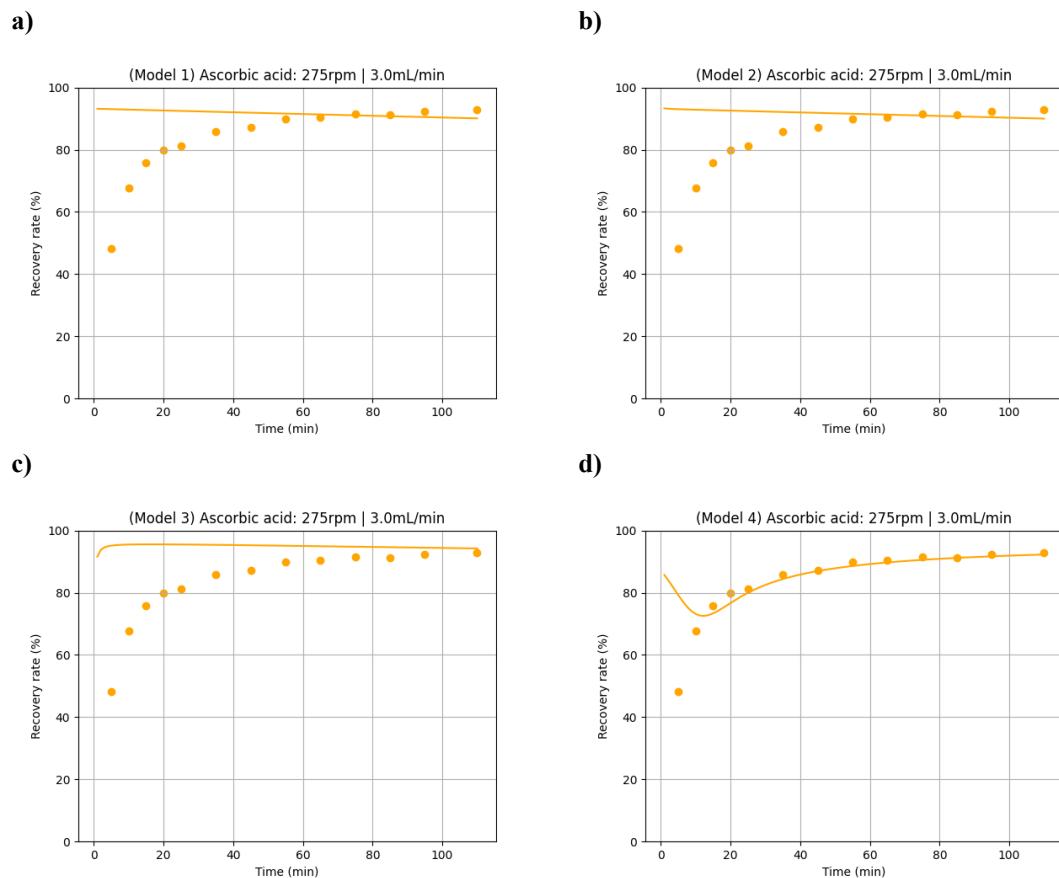


d)



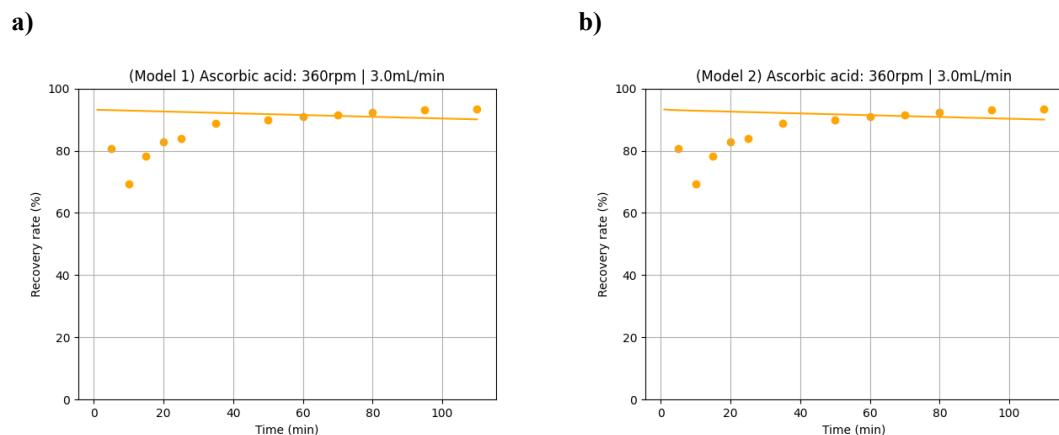
Fonte: Autor.

Figura VI.4 – Curvas de taxa de recuperação experimental (●) e modelada (—) para o Teste 10 (3,0mL/min; 275rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).

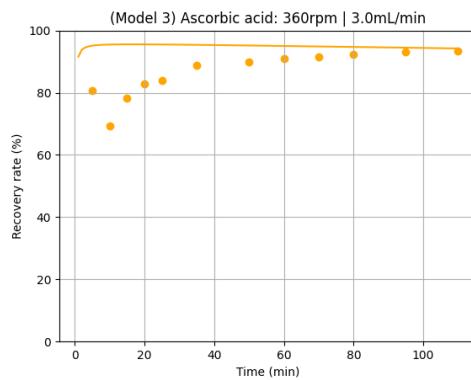


Fonte: Autor.

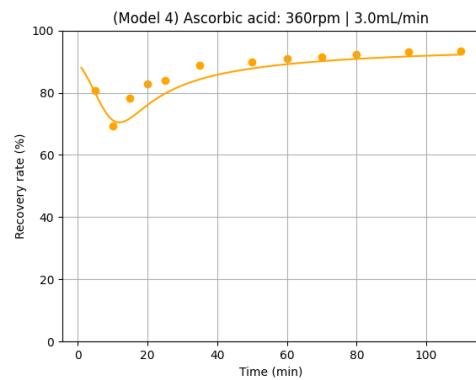
Figura VI.5 – Curvas de taxa de recuperação experimental (●) e modelada (—) para o Teste 11 (3,0mL/min; 360rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).



c)



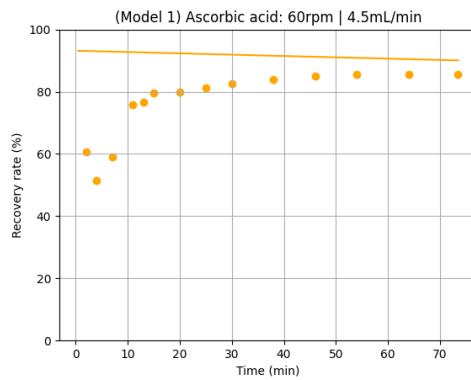
d)



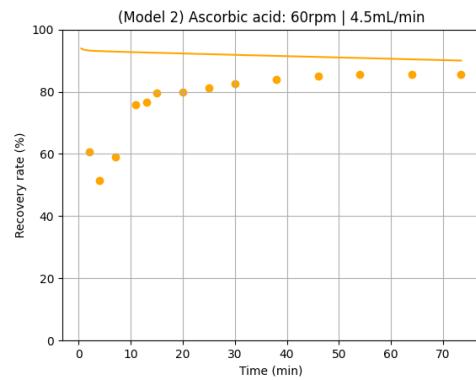
Fonte: Autor.

Figura VI.6 – Curvas de taxa de recuperação experimental (●) e modelada (—) para o Teste 12 (4,5mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).

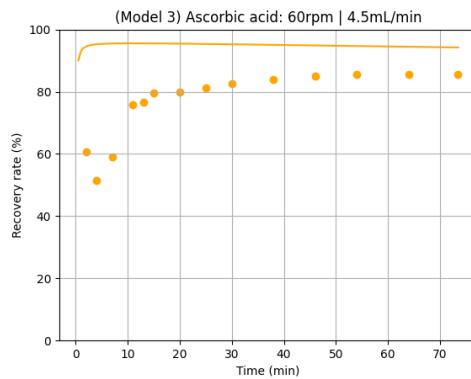
a)



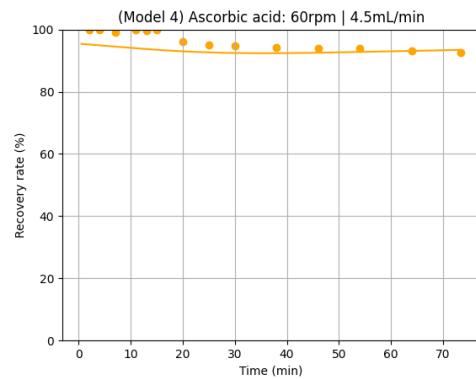
b)



c)

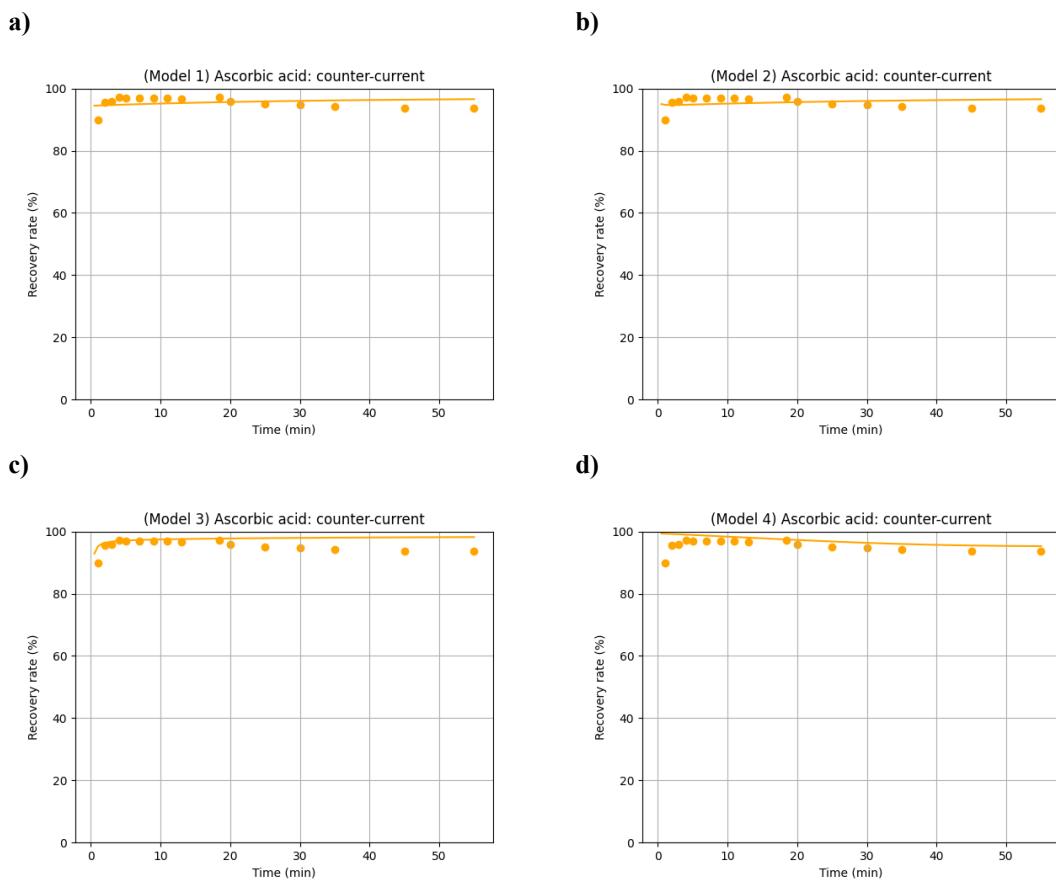


d)



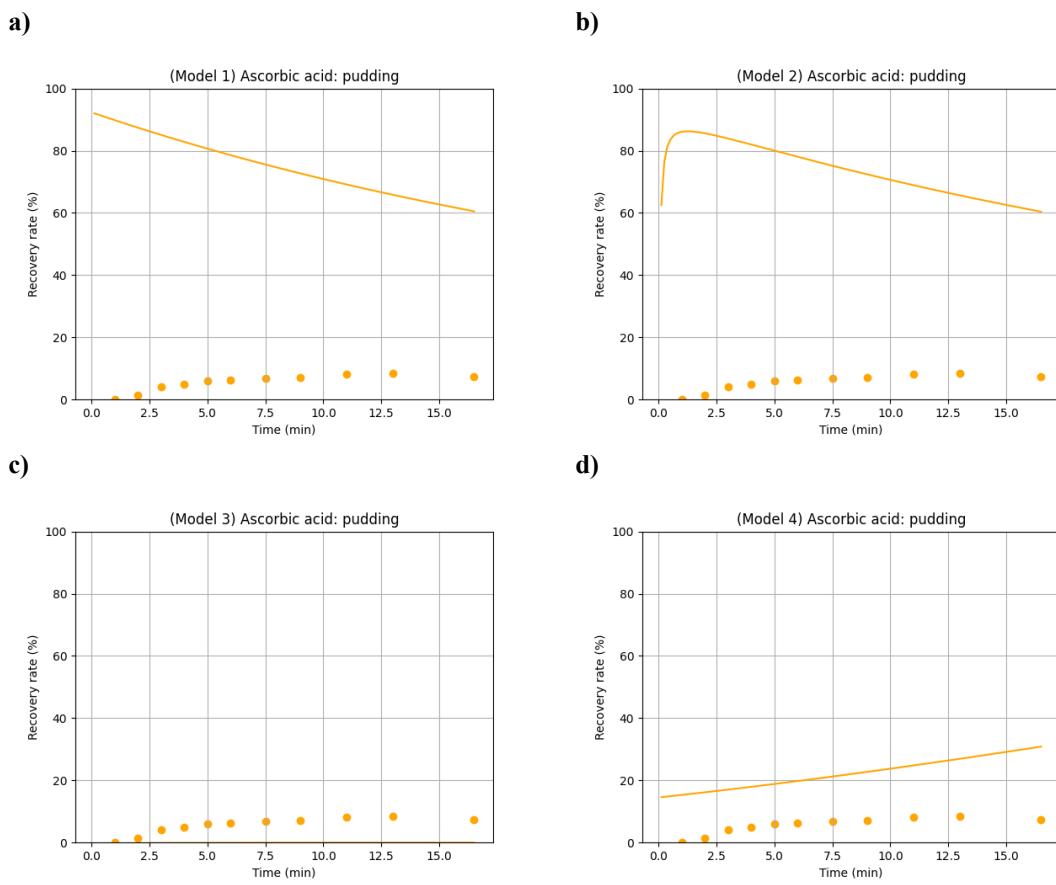
Fonte: Autor.

Figura VI.7 – Curvas de taxa de recuperação experimental (●) e modelada (—) para o Teste 13 (contracorrente - 6,0mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).



Fonte: Autor.

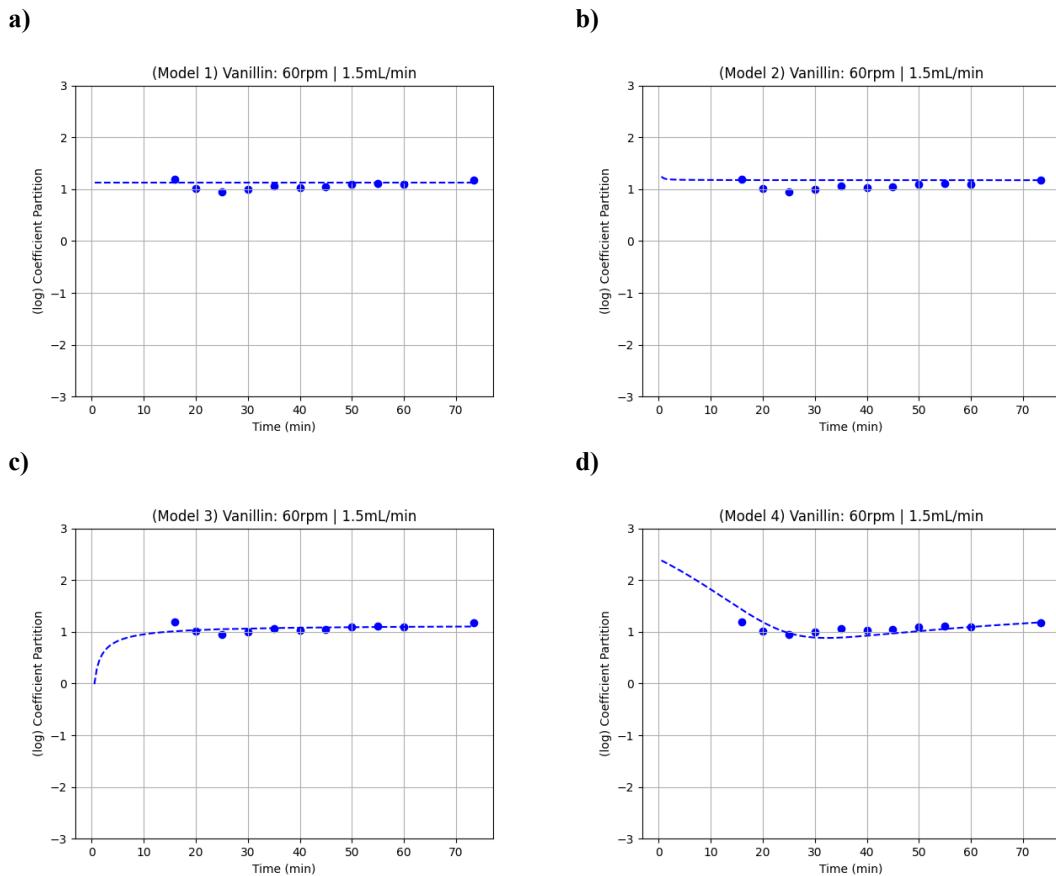
Figura VI.8 – Curvas de taxa de recuperação experimental (●) e modelada (—) para o Teste 14 (amostra de pudim - 6,0mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).



Fonte: Autor.

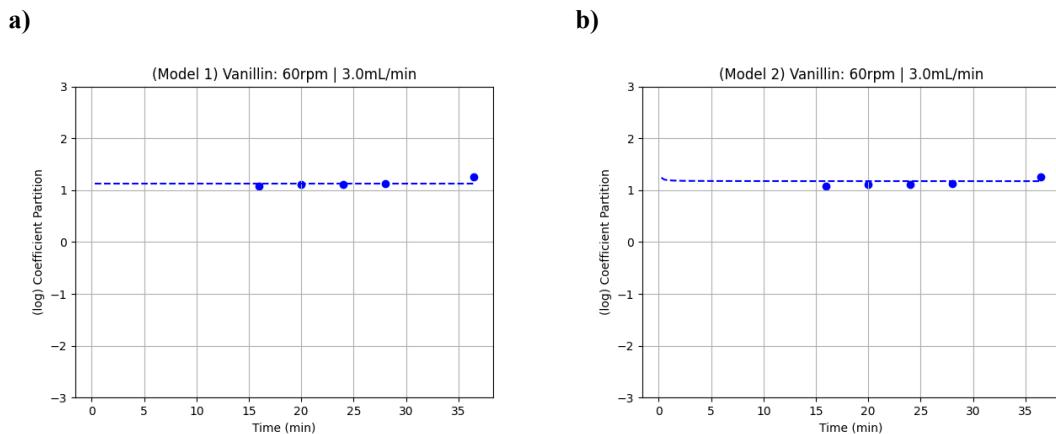
## ANEXO VII: COEFICIENTE DE PARTIÇÃO GLOBAL DE VANILINA ( $K_{p,van}$ ):

Figura VII.1 – Curvas de coeficiente de partição global experimental (●) e modelada (—) para o Teste 1 (1,5mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).

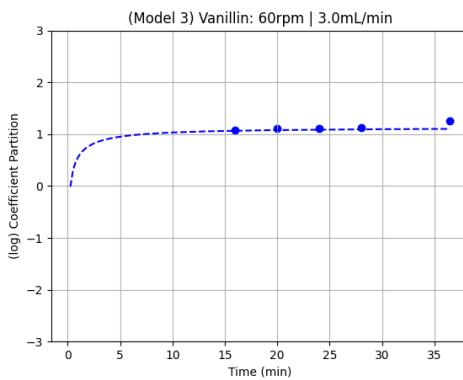


Fonte: Autor.

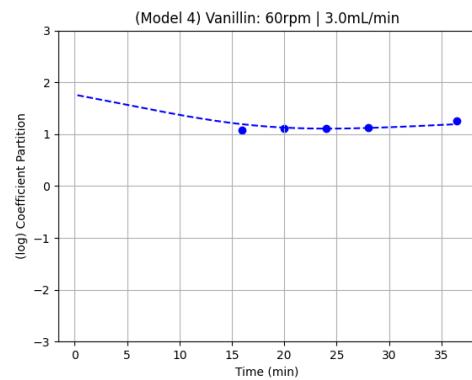
Figura VII.2 – Curvas de coeficiente de partição global experimental (●) e modelada (—) para o Teste 2 (3,0mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).



c)



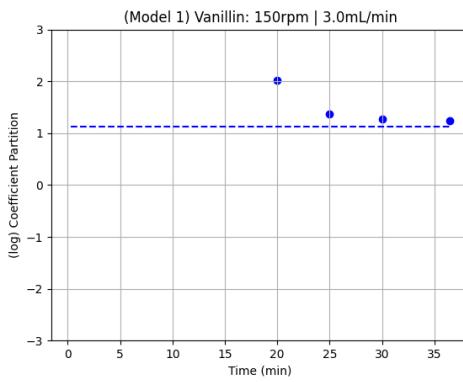
d)



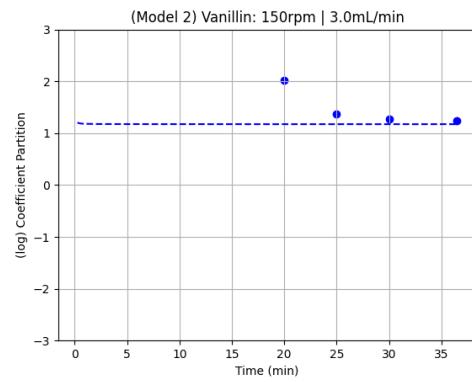
Fonte: Autor.

Figura VII.3 – Curvas de coeficiente de partição global experimental (●) e modelada (—) para o Teste 3 (3,0mL/min; 150rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).

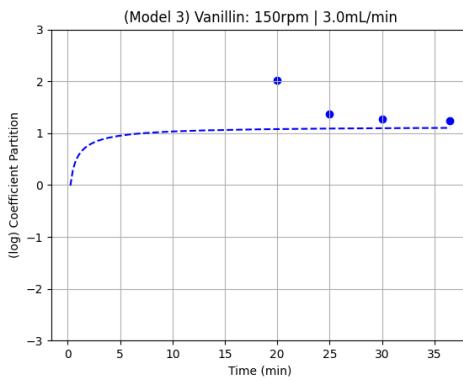
a)



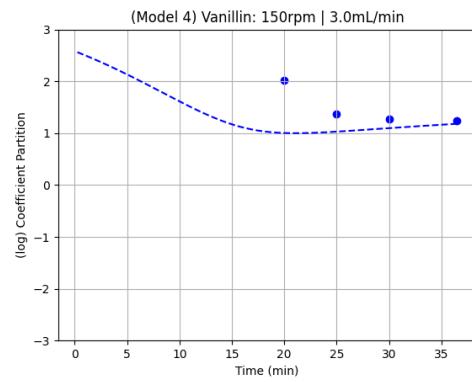
b)



c)

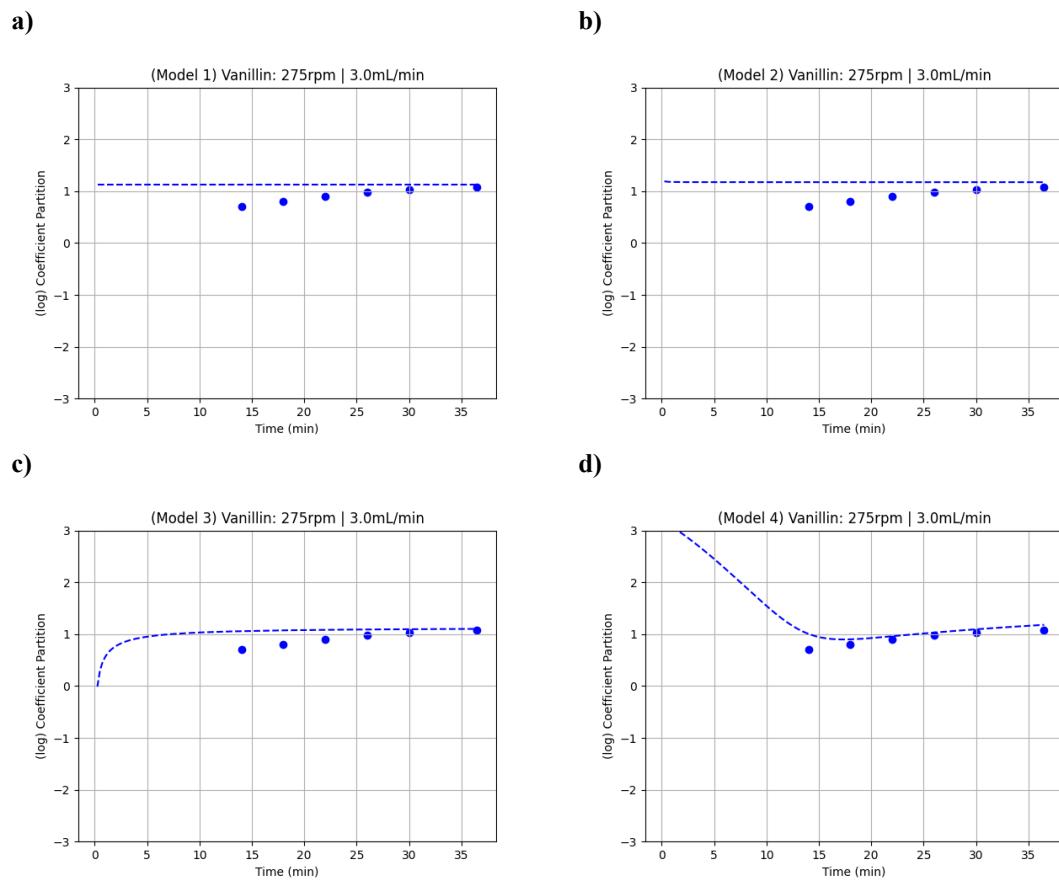


d)



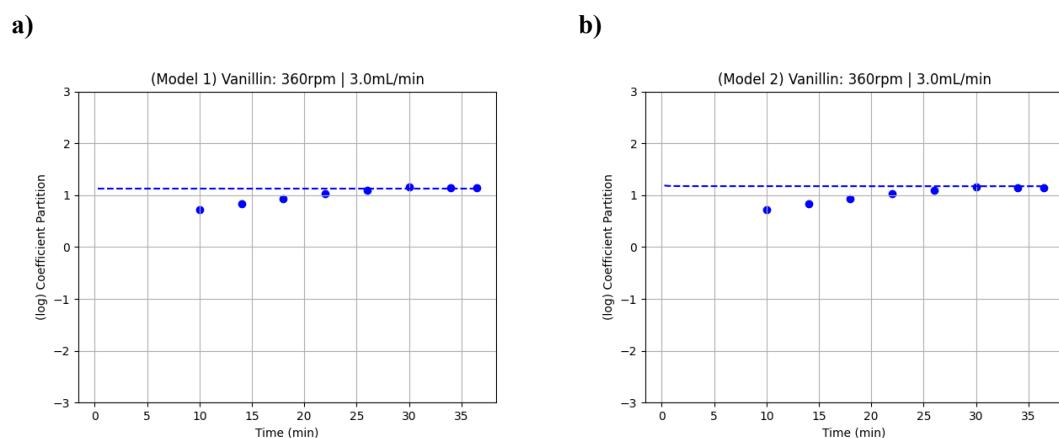
Fonte: Autor.

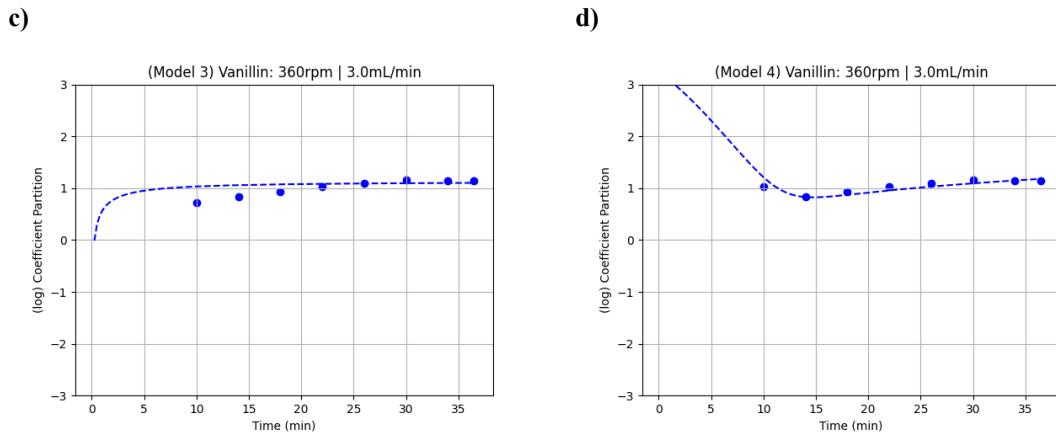
Figura VII.4 – Curvas de coeficiente de partição global experimental (●) e modelada (—) para o Teste 4 (3,0mL/min; 275rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).



Fonte: Autor.

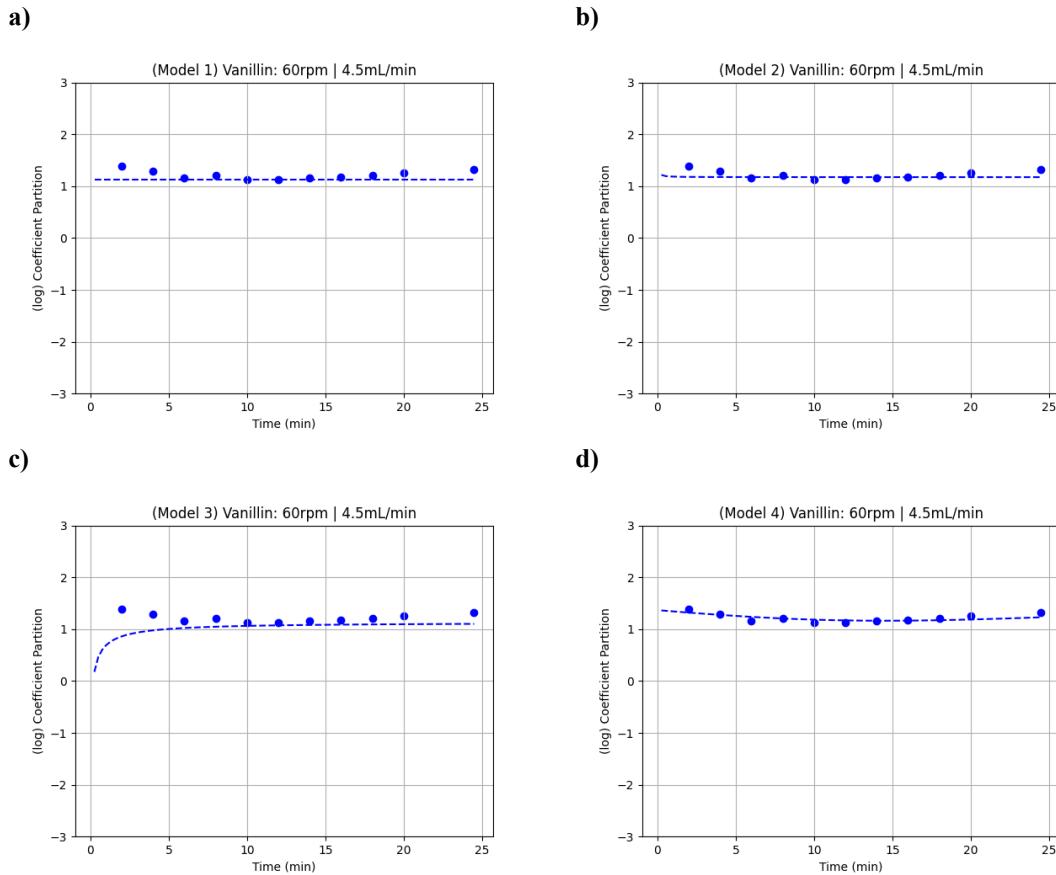
Figura VII.5 – Curvas de coeficiente de partição global experimental (●) e modelada (—) para o Teste 5 (3,0mL/min; 360rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).





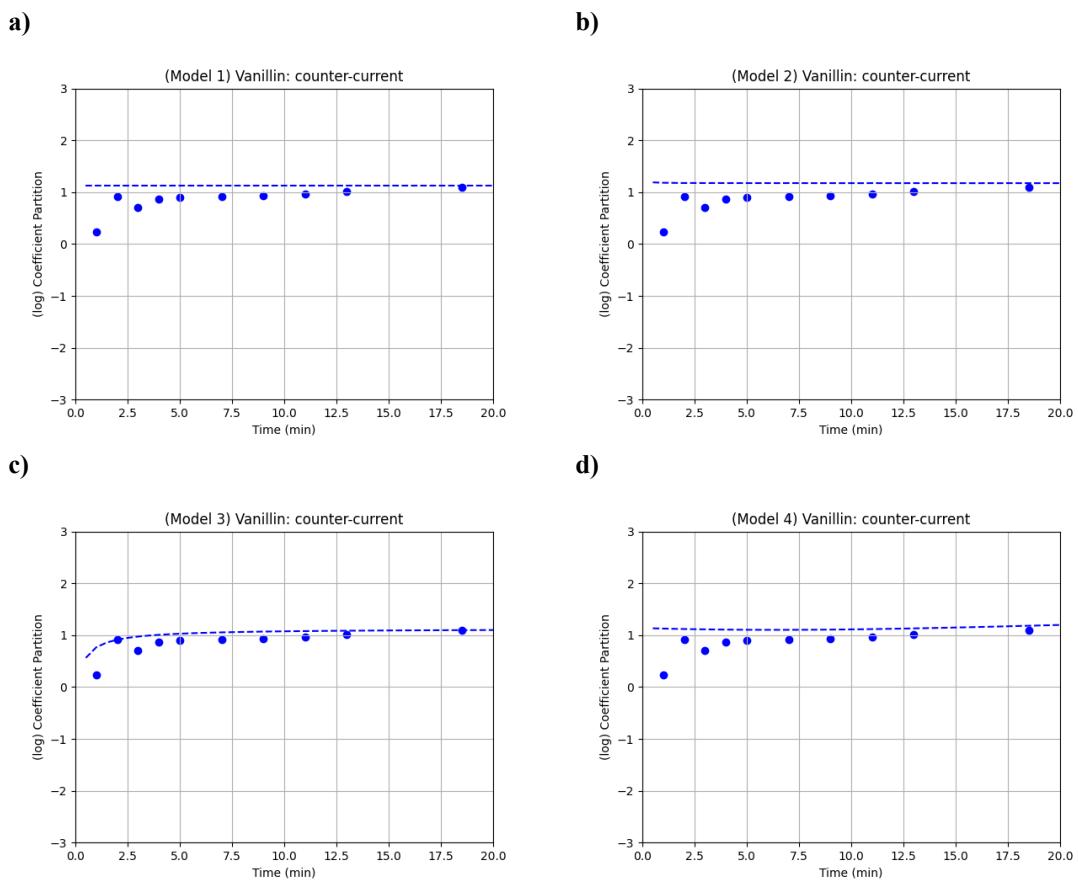
Fonte: Autor.

Figura VII.6 – Curvas de coeficiente de partição global experimental (●) e modelada (—) para o Teste 6 (4,5mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).



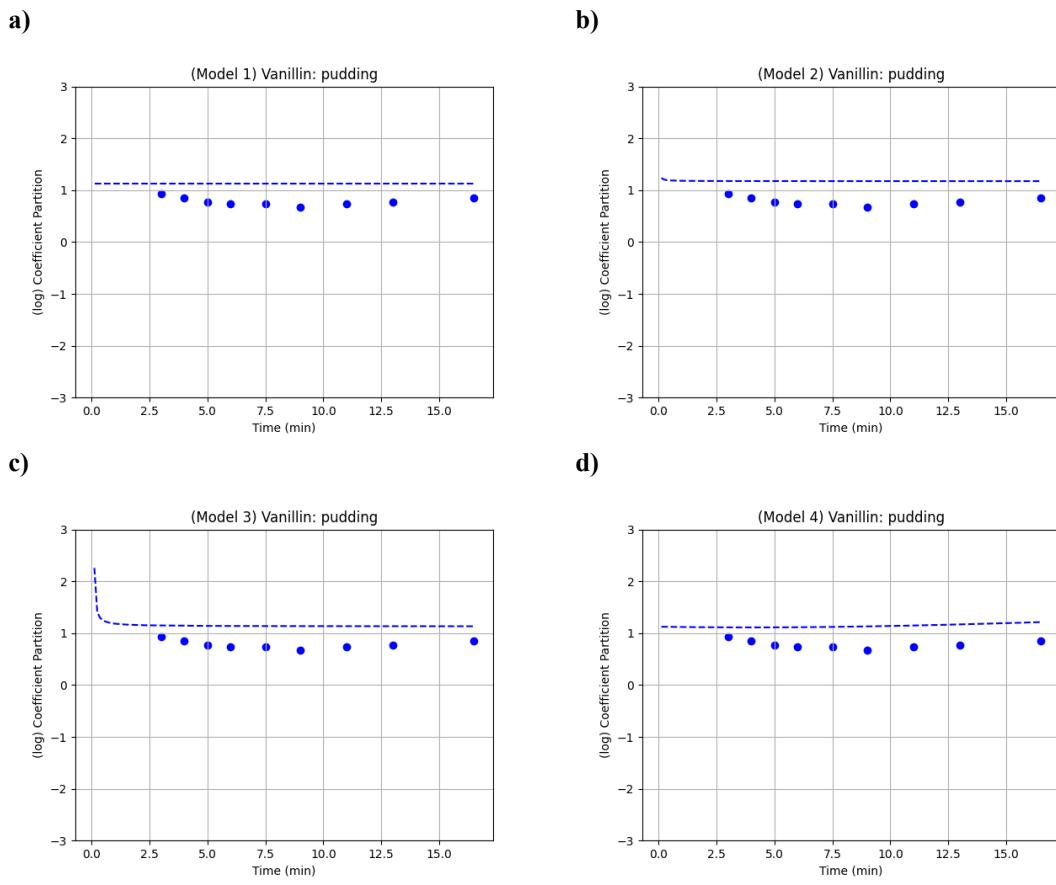
Fonte: Autor.

Figura VII.7 – Curvas de coeficiente de partição global experimental (●) e modelada (—) para o Teste 13 (contracorrente - 6,0mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).



Fonte: Autor.

Figura VII.8 – Curvas de coeficiente de partição global experimental (●) e modelada (—) para o Teste 14 (amostra de pudim – 6,0mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).

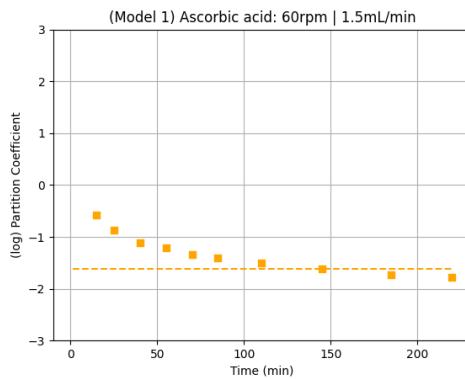


Fonte: Autor.

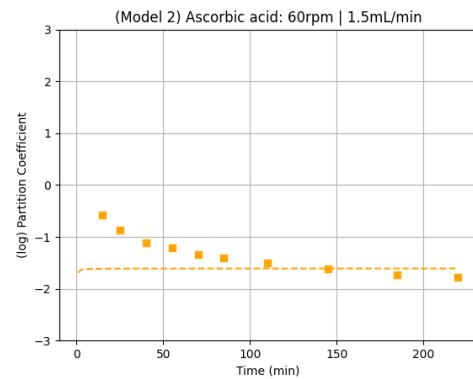
## ANEXO VIII: COEFICIENTE DE PARTIÇÃO GLOBAL DE ÁCIDO ASCÓRBICO ( $K_{p,aa}$ ):

Figura VIII.1 – Curvas de coeficiente de partição global experimental (●) e modelada (—) para o Teste 7 (1,5mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).

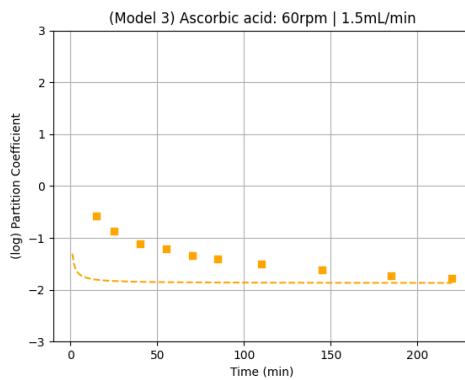
a)



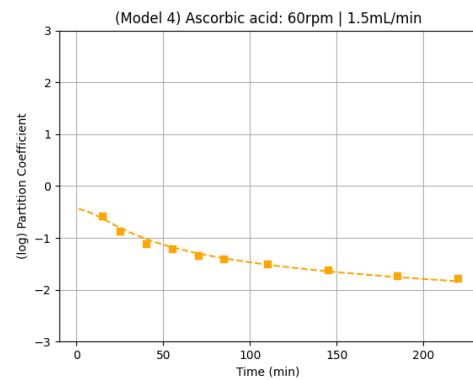
b)



c)



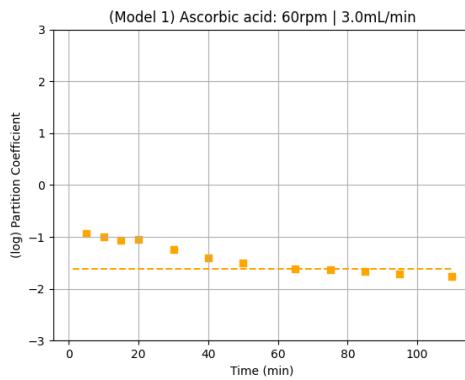
d)



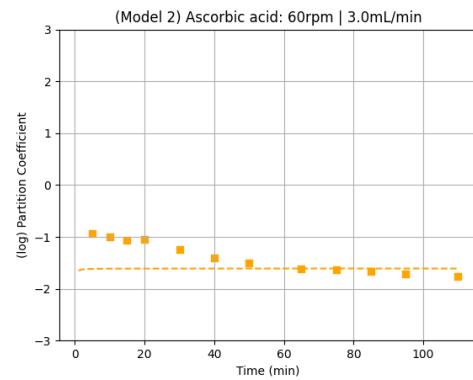
Fonte: Autor.

Figura VIII.2 – Curvas de coeficiente de partição global experimental (●) e modelada (—) para o Teste 8 (3,0mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).

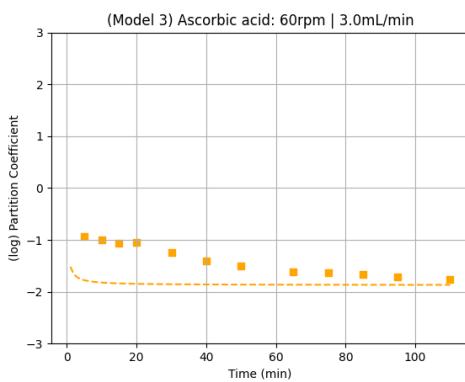
a)



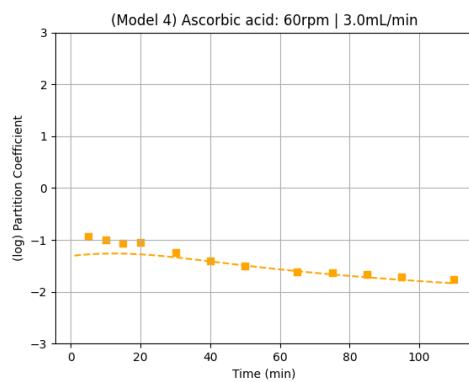
b)



c)



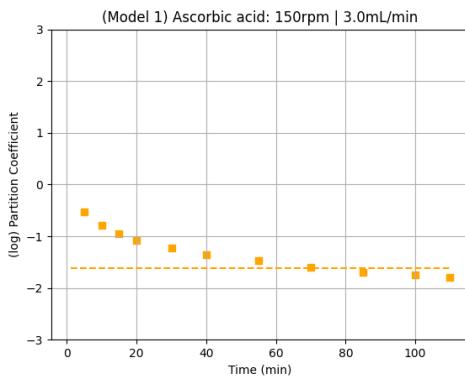
d)



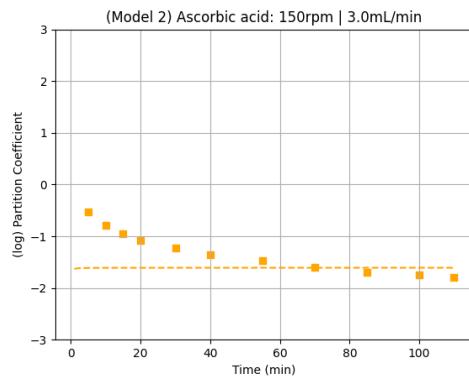
Fonte: Autor.

Figura VIII.3 – Curvas de coeficiente de partição global experimental (●) e modelada (—) para o Teste 9 (3,0mL/min; 150rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).

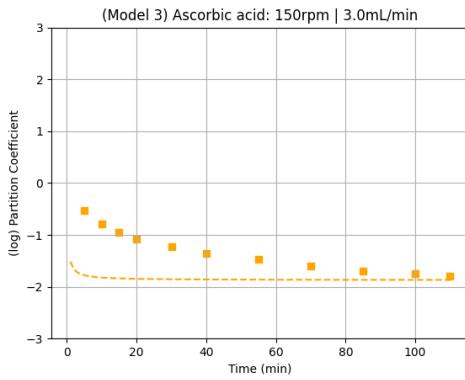
a)



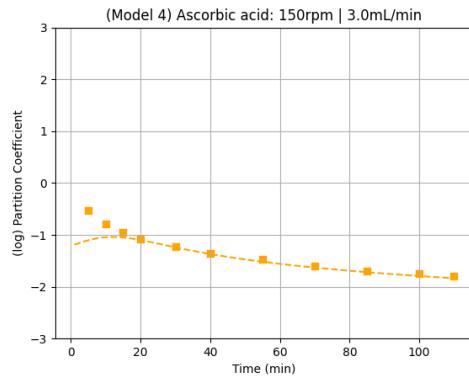
b)



c)

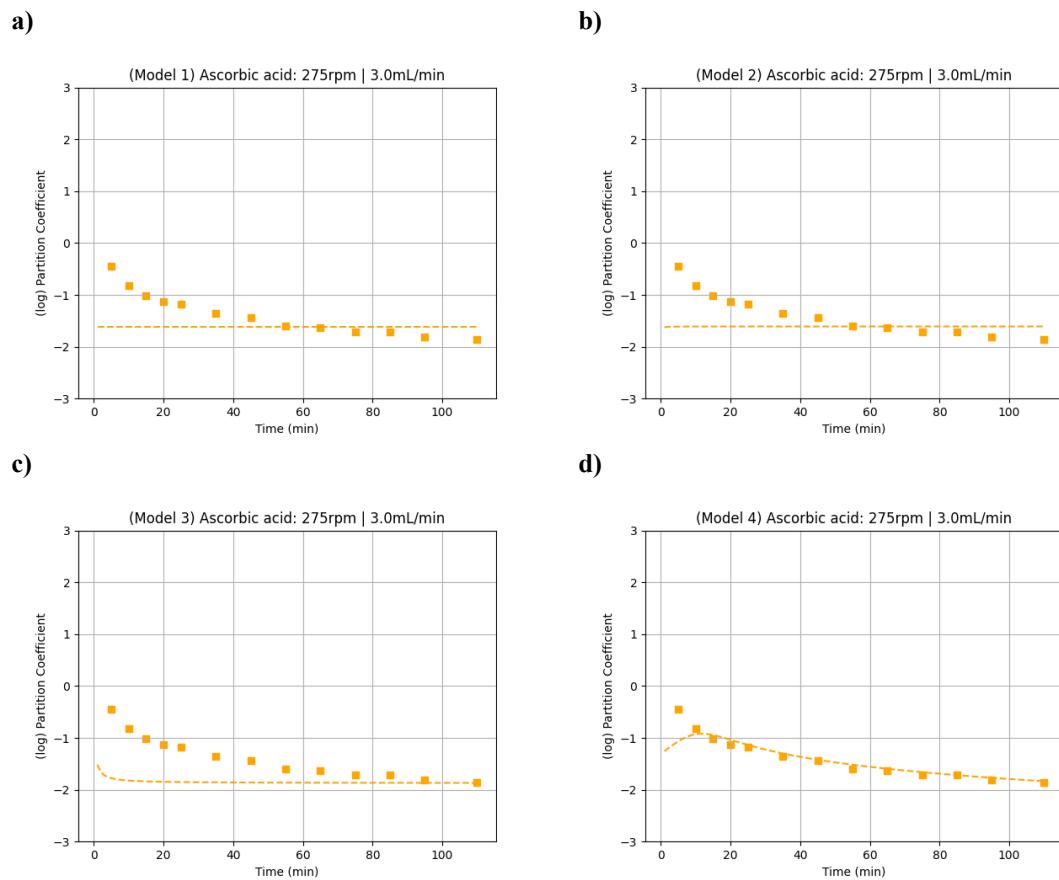


d)



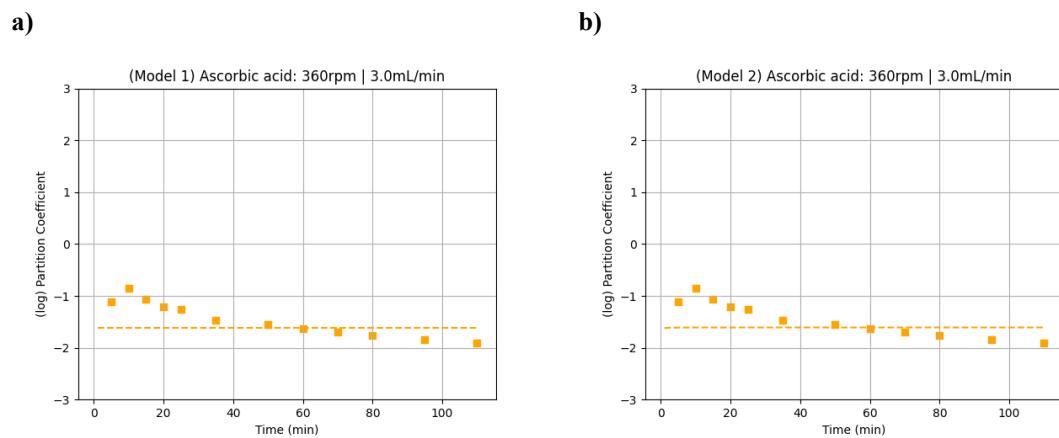
Fonte: Autor.

Figura VIII.4 – Curvas de coeficiente de partição global experimental (●) e modelada (—) para o Teste 10 (3,0mL/min; 275rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).

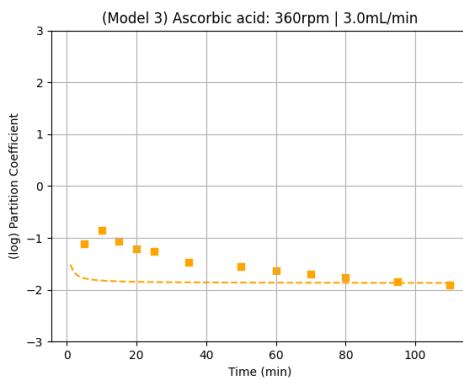


Fonte: Autor.

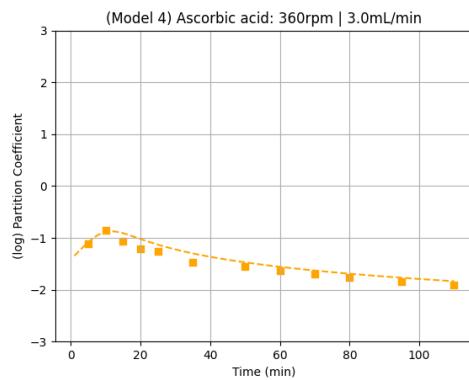
Figura VIII.5 – Curvas de coeficiente de partição global experimental (●) e modelada (—) para o Teste 11 (3,0mL/min; 360rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).



c)



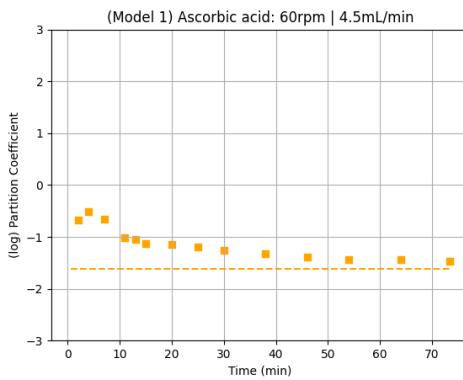
d)



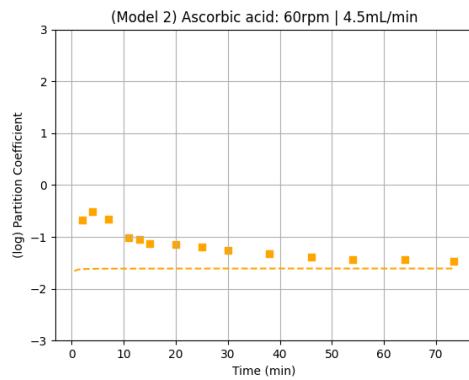
Fonte: Autor.

Figura VIII.6 – Curvas de coeficiente de partição global experimental (●) e modelada (—) para o Teste 12 (4,5mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).

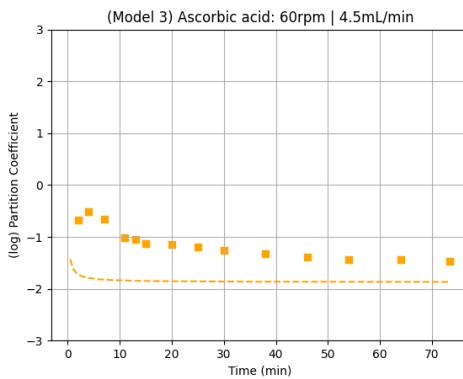
a)



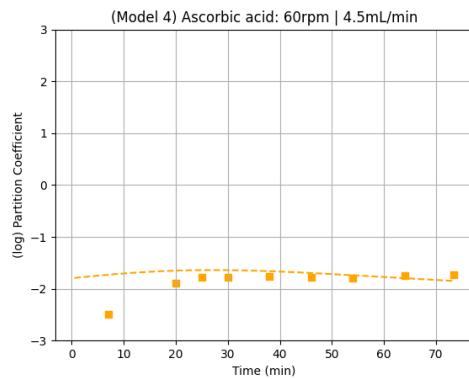
b)



c)

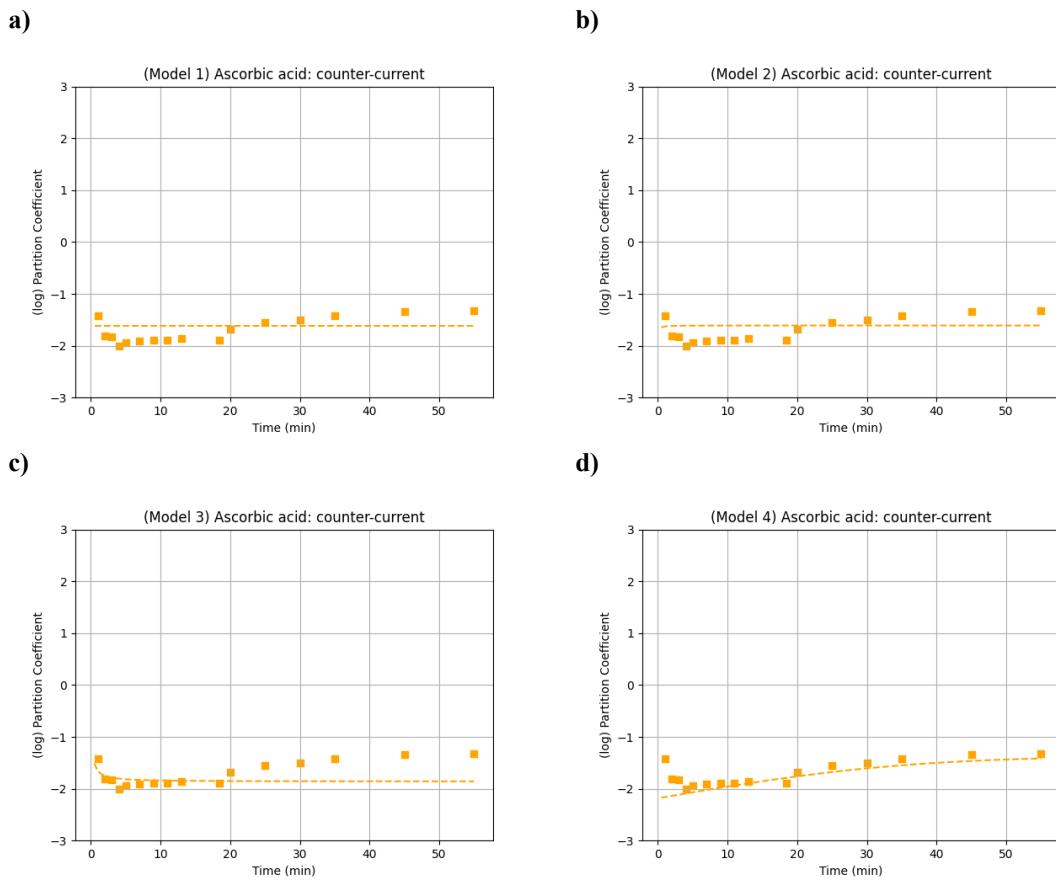


d)



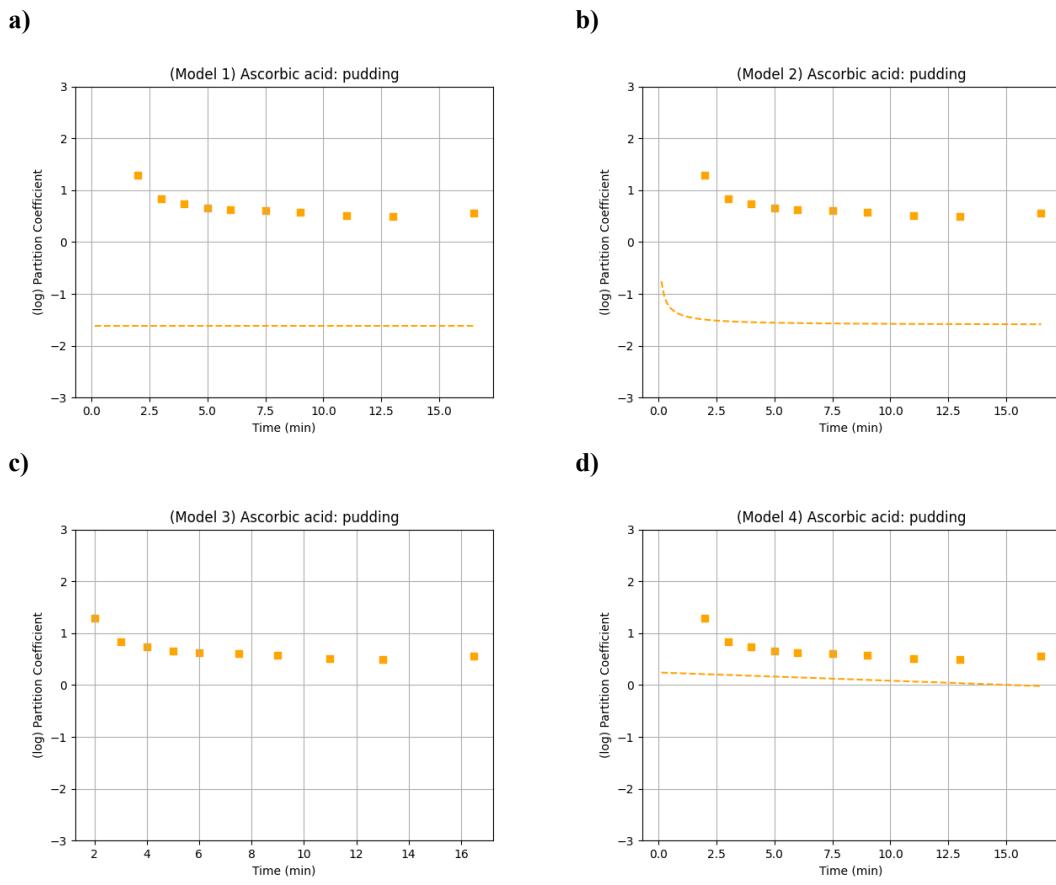
Fonte: Autor.

Figura VIII.7 – Curvas de coeficiente de partição global experimental (●) e modelada (—) para o Teste 13 (contracorrente - 6,0mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).



Fonte: Autor.

Figura VIII.8 – Curvas de coeficiente de partição global experimental (●) e modelada (—) para o Teste 14 (amostra de pudim – 6,0mL/min; 60rpm). a) Modelo 1. b) Modelo 2. c) Modelo 3. d) Modelo 4 (híbrido).



Fonte: Autor.