



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU EM  
CIÊNCIAS AMBIENTAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE UM SOFTWARE PARA DETERMINAÇÃO  
DE DADOS DE EQUILÍBRIO DE SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS**

**Silvana Ferreira Bicalho**

Itapetinga– Bahia

Março - 2015



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO STRICTO SENSU EM  
CIÊNCIAS AMBIENTAIS**

**Desenvolvimento de um Software para Determinação de Dados de  
Equilíbrio de Sistemas Aquosos Bifásicos**

Autora: Silvana Ferreira Bicalho  
Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Renata Cristina Ferreira Bonomo  
Co-Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Cristiane Martins Veloso  
Co-Orientador: Prof. Dr. Rafael da Costa Ilhéu Fontan

“Dissertação apresentada, como parte das exigências do título de MESTRE EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS, no Programa de Pós-Graduação *Stricto Senso* em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - Área de concentração: Meio Ambiente e Desenvolvimento”

Itapetinga - Bahia

Março - 2015

*A Deus, obrigada por mais uma conquista;*

*A Adriano pelo amor, cuidado e compreensão nos momentos mais difíceis;*

*A Emanuel, meu anjo, que renova minhas forças a cada dia com seu cheiro e sorriso.*

*A minha família.*

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Amilton e Simone, e minhas irmãs que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida;

À professora Renata Cristina Ferreira Bonomo, pela orientação, auxílio e atenção durante a realização deste trabalho;

Ao professor Sérgio de Castro, pela amizade e pelas valiosas contribuições para a realização deste trabalho;

Aos professores Leandro Soares, Cristiane Veloso, Vanessa Sampaio e Ada Azevedo pelas importantes sugestões e pela atenção dispensada,

À Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia e à CAPES por viabilizar a execução deste trabalho.

Aos meus médicos e amigos Priscila Miranda, Christine Mendes e Marcelo Resende, pelo incentivo, cuidado e dedicação sempre.

Às minhas amigas Andréia Luiza, Aída Magdala, Mariane Macedo e Marina Brito pela companhia, atenção.

Aos colegas Juliana Pimentel, Olga Gandolfi, Adejanildo Pereira, Rafael Costa, Gabriel Ramos, Ludmila Mascarenhas, Samantha Ferraz e Washington Maciel pela convivência e auxílio nas atividades desenvolvidas no Laboratório de Engenharia de Processos (LEP).

Enfim, a todas as pessoas que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

**MUITO OBRIGADA!**

# SUMÁRIO

	<b>Página</b>
<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>14</b>
1.1 EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO .....	14
1.2 SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS .....	15
1.2.1 Diagrama de fases .....	17
1.2.2 Fatores que influenciam a curva binodal .....	19
1.2.3 Propriedades termofísicas dos sistemas aquosos bifásicos .....	21
1.3 SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL .....	23
1.4 MODELAGEM .....	24
1.4.1 Verificação e validação do programa computacional .....	25
1.4.2 Programa Computacional .....	25
1.4.3 Tipos de Modelos .....	26
1.5 MÉTODOS DE RESOLUÇÃO DE MODELOS NÃO LINEARES .....	28
1.5.1 Método de Newton-Raphson .....	28
1.5.2 Critério de Parada e Estimativas de Erro .....	30
1.6 MODELAGEM EM SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS .....	31
<b>RESULTADOS .....</b>	<b>38</b>
1.7 SOFTWARE SABSIMULATION .....	40
1.7.1 A interface do usuário .....	42
1.8 SIMULAÇÃO COMPARADA .....	46
1.8.1 Verificação de Modelos .....	46
1.8.2 Validação de Modelos .....	58
<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>65</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>66</b>

## LISTA DE TABELAS

Página

<b>Tabela 01.</b> Exemplos de sistemas aquosos bifásicos.....	16
<b>Tabela 2.</b> Comparação das frações mássicas (%m/m) para os sistemas formados por $C2minBF4$ (1) + $Na3C6H5O7$ / $NH43C6H5O7$ / $Na2C4H4O6$ / $Na2C4H4O4$ + $H2O$ através do modelo de simulação já existente e o novo modelo desenvolvido SABSIMULATION para a equação (17) .....	47
<b>Tabela 3.</b> Comparação das frações mássicas (%m/m) para os sistemas formados por $C3minBF4$ + $Na3C6H5O7$ + $H2O$ / $NH43C6H5O7$ / $Na2C4H4O6$ / $Na2C4H4O4$ + $H2O$ através do modelo já existente e através do novo modelo desenvolvido para a equação (17) .....	48
<b>Tabela 4.</b> Comparação entre as frações mássicas (%m/m) para os sistemas formados por $C2minBF4$ + $Na3C6H5O7$ + $H2O$ / $NH43C6H5O7$ / $Na2C4H4O6$ / $Na2C4H4O4$ + $H2O$ através do modelo já existente e através do novo modelo desenvolvidos a partir da equação (18) .....	49
<b>Tabela 5.</b> Frações mássicas (%m/m) para os sistemas formados por $C3minBF4$ + $Na3C6H5O7$ + $H2$ / $NH43C6H5O7$ / $Na2C4H4O6$ / $Na2C4H4O4$ + $H2O$ através do modelo já existente e através do novo modelo desenvolvido e para a equação (18) .....	50
<b>Tabela 6.</b> Comparação entre as frações mássicas (%m/m) para os sistemas formados por $C2minBF4$ + $ZnSO4$ / $MgSO4$ / $Li2SO4$ + $H2O$ através do modelo existente e através do novo modelo desenvolvido a partir da equação (18).....	53
<b>Tabela 7.</b> Comparação entre as frações mássicas (%m/m) para os sistemas formados por $C4minBF4$ + $ZnSO4$ / $MgSO4$ / $Li2SO4$ + $H2O$ do modelo já existente e através do novo modelo desenvolvido a partir da equação (18).....	54
<b>Tabela 8.</b> Comparação entre as frações mássicas (%m/m) para os sistemas formados por Etanol (1) + $K3PO4$ / $K3C6H5O7$ / $Na3C6H5O7$ (2) + água (3) a $T=298,15K$ obtidos através do modelo já existente e através do novo modelo desenvolvido a partir da equação (18).....	57

<b>Tabela 9.</b> Comparação entre as frações mássicas (%m/m) para os sistemas formados por [C4 min]Br + Citrato de Potássio) + água (3) a T=298,15K obtidos através de dados experimentais e através do novo modelo desenvolvido a partir da equação (18) .....	60
<b>Tabela 10.</b> Comparação entre as frações mássicas (%m/m) para os sistemas formados por BminBF4 + Na2CO3/NaH2PO4 a T= 298,15 K. ....	63

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Página</b>
<b>Figura 01.</b> Diagrama de fase para sistemas aquosos bifásicos, expresso em coordenadas triangulares (a) e retangulares (b). Fonte: (Da Silva, 2007). .....	17
<b>Figura 02.</b> Diagrama de fases expresso em coordenadas retangulares (Carvalho, 2004). .....	19
<b>Figura 03.</b> Tela de abertura do software SABSIMULATION .....	44
<b>Figura 04.</b> Tela principal do software, mostrando a opção otimização do menu principal.....	45
<b>Figura 05.</b> Tela principal do software, mostrando a opção otimização do menu principal.....	45



## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

SAB	Sistema Aquoso Bifásico
LI	Líquido Iônico
LA	Linha de Amarração
CLA	Comprimento da Linha de Amarração
ILA	Inclinação da Linha de Amarração
$C_{as}$	Concentração do componente a na fase superior
$C_{ai}$	Concentração do componente a na fase inferior
$C_{bs}$	Concentração do componente b na fase superior
$C_{bi}$	Concentração do componente b na fase inferior
ELL	Extração Líquido-Líquido
$[\Delta LI]$	Diferença de concentração de LI nas fases superior e inferior, %(m/m)
$[\Delta SAL]$	Diferença de concentração de sal nas fases superior e inferior, %(m/m)
PC	Ponto Crítico
$[C_2min]BF_4$	Tetrafluorborato de 1-etil-3metilimidazólio
$[C_3min]BF_4$	Tetrafluorborato de 1-propil-3metilimidazólio
$[C_4min]BF_4$	Tetrafluorborato de 1-butil-3metilimidazólio
$R^2$	Coeficiente de determinação

## RESUMO

Com o objetivo de reduzir os impactos ambientais decorrentes do descarte de efluentes e resíduos que seriam gerados no experimento em laboratório, estimar as composições de fases, inclinação e comprimento da linha de amarração, obtenção do gráfico de diagrama de fases e parâmetros de ajuste do Sistema Aquoso Bifásico foi desenvolvido um software, a partir de três equações de ajuste da curva binodal, ou seja, o usuário tem a opção de escolher qual equação deseja utilizar para obtenção dos dados. Alguns artigos foram tomados como referência HAN, *et al.*, (2012); GUO, *et al.*, 2012; ZHANG, *et al.*, 2013; WANG, *et al.*, 2013, onde os dados obtidos através de um programa computacional já criado e por experimentos realizados, foram comparados com os dados obtidos através do software desenvolvido, para cada uma das equações empíricas utilizadas para ajuste da curva binodal, com a finalidade de verificação e validação dos modelos desenvolvidos, respectivamente. O software SABIMULATION, foi desenvolvido a partir de três equações de ajuste da curva binodal, o software desenvolvido para a primeira equação não apresentou bom resultado para nenhum sistema aquoso bifásico estudado, para a segunda equação apresentou bons resultados para apenas alguns sistemas, já a terceira equação, apresentou resultados satisfatórios para todas as linhas de amarração utilizadas em diferentes sistemas aquosos bifásicos. Assim, o software desenvolvido fornece dados, que são obtidos através de programas diferentes, com um tempo de resposta menor, aproximadamente dez segundos, para variados sistemas aquosos bifásicos através de um único programa.

**Palavras-chave:** Software, dados de equilíbrio, modelagem.

## ABSTRACT

In order to reduce the environmental impacts of the discharge of effluents and waste that would be generated in the laboratory experiment, estimate the phase compositions, inclination and length of the mooring line, obtaining the phase diagram chart and system tuning parameters Aqueous Biphasic was developed software, from three different equations of the binodal curve, ie, the user has the option to choose which equation you want to use to obtain the data. Some articles were taken as reference Han, et al (2012).; Guo et al, 2012.; Zhang, et al, 2013.; WANG, et al., 2013, where data obtained by a computer program ever created and the experiments were compared with the data obtained from the developed software, for each of the empirical equations used to fit the binodal curve, with the verification purpose and validation of the developed models, respectively. The SABIMULATION software was developed from three of the binodal curve fitting equations, the software developed for the first equation did not show good result for any two-phase aqueous system studied for the second equation showed good results for only a few systems, already the third equation presented satisfactory results for all the mooring lines used in different aqueous two-phase systems. Thus, the developed software provides data that are obtained through different programs, with a lower response time of approximately ten seconds, for different aqueous two-phase systems by means of a single program.

**Keywords:** balance data, modeling, software.

## INTRODUÇÃO

Processos de separação estão presentes em toda indústria química, alimentícia e farmacêutica, sendo assim, é necessária uma atenção especial em relação ao impacto ambiental causado pela manipulação de substâncias químicas utilizadas em inúmeros processos industriais. Sistemas de extração líquido-líquido (ELL) clássicos são amplamente utilizados pelas indústrias em processos de purificação, extração e pré-concentração de compostos de interesse econômico (DA SILVA *et al.*, 2006a).

Um método eficaz e economicamente viável para a separação e purificação de biomoléculas é a sua partição através de Sistemas Aquosos Bifásicos, que ocorrem da mistura de dois solutos mútuos incompatíveis em água através da qual duas fases aquosas são formadas com diferentes composições. Os solutos se distribuem entre as duas fases, dependendo da sua afinidade relativa por cada uma das fases individuais (KRONER *et al.*, 1978; SELBER *et al.*, 2001).

Com o objetivo reduzir impactos ambientais decorrentes do descarte de efluentes e resíduos que seriam gerados no experimento em laboratório, são utilizados programas computacionais no sentido de substituir objetos por expressões que contém variáveis, parâmetros e constantes matemáticas, juntamente com um ou mais componentes aleatórios (CHRISTOFOLETTI, 2000). Neste sentido, o software SABSIMULATION, foi desenvolvido com a finalidade de estimar as composições de fases, fornecer os parâmetros de ajuste e o gráfico do diagrama de fases em Sistemas Aquosos Bifásicos.

De acordo com Tucci (2001), programas computacionais são ferramentas que permitem representar alternativas propostas e simular condições reais que poderiam ocorrer dentro de

uma faixa de incertezas, inerentes ao conhecimento técnico científico. O conhecimento do comportamento dos processos envolvidos e simulados é essencial para que as alternativas e os resultados sejam representativos e possam ser corretamente avaliados.

Outros softwares foram desenvolvidos por HAN, et al., (2012); GUO, et al., 2012; ZHANG, et al., 2013; WANG, et al., 2013;), com o objetivo de simulação em sistemas aquosos bifásicos, porém, apresentam características diferentes quando comparado ao SABSIMULATION criado no Software Visual Studio. A linguagem de programação utilizada, ou seja, o software utilizado são diferentes, além disso, o novo programa computacional fornece o gráfico do diagrama de fases, a inclinação e comprimento da linha de amarração, os parâmetros de ajuste da equação da curva binodal, que são variáveis encontrados com a utilização de outros programas, todos podem ser obtidos através do modelo SABSIMULATION, dessa forma todas as variáveis de interesse para o sistema aquoso bifásico foram compiladas em um único programa, diante disso foi criado um novo programa computacional modelo de simulação.

O desenvolvimento de um software eficiente para determinação de dados nos sistemas aquosos bifásicos representa um avanço importante nas pesquisas, pois a obtenção das composições de equilíbrio é um processo demorado e com grande probabilidade de erros devido a algumas variáveis que podem influenciar os resultados experimentais no laboratório, como as condições do meio, o manuseio inadequado de equipamentos, além disto, o modelo poderá indicar, com muito menos custo, quais os benefícios de se investir ou não em um novo equipamento e principalmente, eliminar etapas desnecessárias para o trabalho em laboratório, como a quantificação dos componentes de fases, onde a utilização de modelos fornece dados com um tempo de resposta mais rápido e seguro.

O objetivo deste trabalho foi a criação de um programa computacional para a determinação de fases de diferentes Sistemas Aquosos Bifásicos, a inclinação e comprimento da linha de amarração, obtenção dos parâmetros de ajuste da curva binodal e a construção do gráfico de diagrama de fases, o programa criado foi verificado e validado com base nos dados fornecidos pelo software criado, SABSIMULATION e comparado com os dados obtidos através de outros programas computacionais já criados por outros autores HAN, et al., (2012); GUO, et al., 2012; e realizados experimentalmente.

## REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 Extração líquido-líquido

A busca pelo desenvolvimento sustentável tem estimulado práticas que visam à minimização de impactos ambientais e a otimização de processos produtivos. Diante disso, vários setores tem se mobilizado, visando à diminuição da demanda por recursos naturais bem como a contaminação a partir de resíduos gerados (POHLMANN, 2010).

As características dos efluentes são inerentes à composição das matérias primas, das águas de abastecimento e do processo industrial. A concentração dos poluentes nos efluentes é função das perdas no processo ou pelo consumo de água. Os efluentes líquidos ao serem despejados com os seus poluentes característicos causam a alteração de qualidade nos corpos receptores e conseqüentemente a sua poluição (HESPANHOL *et al.*, 2004).

Uma das metodologias aplicadas ao tratamento de efluentes é a extração líquido-líquido, pois permite o uso de grande número de diferentes solventes e agentes de extração, possibilitando que vários analitos sejam separados e pré-concentrados (PEDERSEN, *et al.*, 2000). Entretanto, uma desvantagem presente na extração líquido-líquido tradicional (ELT) é o uso de solventes orgânicos que, normalmente, são tóxicos, cancerígenos e/ou inflamáveis que ao serem descartados podem causar impactos negativos no ecossistema (DA SILVA, DA SILVA, PAGGIOLI, 2005).

A extração líquido-líquido (ELL) com solventes orgânicos é uma operação muito utilizada na indústria química como técnica de separação. A extração de biocompostos em sistemas de duas fases líquidas imiscíveis constituídas de uma fase aquosa e um solvente orgânico é utilizada a cerca de 60 anos, na purificação de antibióticos e ácidos orgânicos. Para

proteínas e biomoléculas, no entanto, tais sistemas não são adequados devido a sensibilidade desses componentes frente aos solventes orgânicos, que podem promover alterações estruturais das referidas espécies. Alternativamente, proteínas e outros materiais de origem biológica podem ser purificados em sistemas bifásicos constituídos por duas fases aquosas parcialmente miscíveis. A purificação é resultado de uma partição diferenciada da molécula-alvo e impurezas entre as duas fases líquidas (PESSOA-JR, 2005).

Uma ramificação da extração líquido-líquido que vem se destacando é o processo de extração por Sistemas Aquosos Bifásicos. Conhecidos como sistemas de separação verde e capazes de substituir os compostos orgânicos convencionais, tem sido considerado como uma técnica de separação econômica e eficiente que oferece muitas vantagens (PEY, Y., *et al.*, 2009). Uma das principais vantagens do SAB é o ambiente aquoso, que oferece condições adequadas à distribuição das biomoléculas, tais como as proteínas, nas fases, sem que ocorram mudanças na sua conformação e consequente perda de atividade biológica (COIMBRA e TEIXEIRA, 2009).

## **1.2 Sistemas aquosos bifásicos**

Uma variante da extração líquido-líquido tradicional, compatível com os processos de biosseparações, é a partição em Sistemas Aquosos Bifásicos, a qual vem sendo usada com sucesso no isolamento de proteínas e de outros compostos (COIMBRA e TEIXEIRA, 2009). Mostrando ser uma alternativa eficiente e limpa, para a separação e purificação de uma grande variedade de biomoléculas através da sua partição entre duas fases aquosas (BANIK, *et al.*, 2003; PALOMARES, *et al.*, 2004). Uma das principais vantagens do SAB é o ambiente aquoso, sendo os seus demais componentes formadores (polímeros, sais inorgânicos, líquidos iônicos, dentre outros) não tóxicos nem inflamáveis, o que os torna um sistema de extração ambientalmente seguro. Além disso, seus constituintes são comercialmente acessíveis e de baixo custo (LENARDÃO *et al.*; 2003).

A utilização do Sistema Aquoso Bifásico é uma importante ferramenta na partição e/ou concentração de compostos como células animais ou vegetais, microrganismos, fungos e seus esporos, cloroplastos, mitocôndria, membrana vesicular, enzimas, proteínas, ácidos nucleicos, vírus, metais, entre outros (HATTI-KAUL, 2001).

Em um sistema aquoso bifásico, quando as espécies químicas (polieletrólitos, polímeros, líquidos iônicos, entre outras) são misturadas em determinadas composições e temperaturas, os componentes do sistema dividem-se em duas fases de composições diferentes, que se encontram em equilíbrio termodinâmico (OSHIMA *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2012). As fases apresentam propriedades termodinâmicas intensivas diferentes, como índice de refração, composição, viscosidade e densidade. Mas quando as duas fases do SAB estão em equilíbrio, nenhuma propriedade termodinâmica varia em uma dimensão temporal, ou, ainda, não existe troca resultante de matéria e energia entre as fases (CARVALHO *et al.*, 2007).

A formação de duas fases durante o processo de mistura de soluções aquosas de dois polímeros (ou de um polímero e de um sal) dependerá das interações intermoleculares entre os constituintes formadores do sistema. Serão também estas mesmas interações as responsáveis por todas as propriedades físico-químicas presentes nas duas fases, como por exemplo, a distribuição dos diferentes componentes no sistema, da relação de volumes entre as fases, da diferença de potencial elétrico e do coeficiente de partição de um soluto específico, etc. (DA SILVA e LOH, 2006).

Os SAB's podem ser obtidos pela combinação de dois polímeros hidrossolúveis, que apresentam estruturas quimicamente diferentes, ou pela mistura de um polímero e um sal (orgânico ou inorgânico) e, mais recentemente, pela mistura de líquidos iônicos e sais inorgânicos. Alguns exemplos de SAB's estão listados na Tabela 1.

**Tabela 01.** Exemplos de sistemas aquosos bifásicos

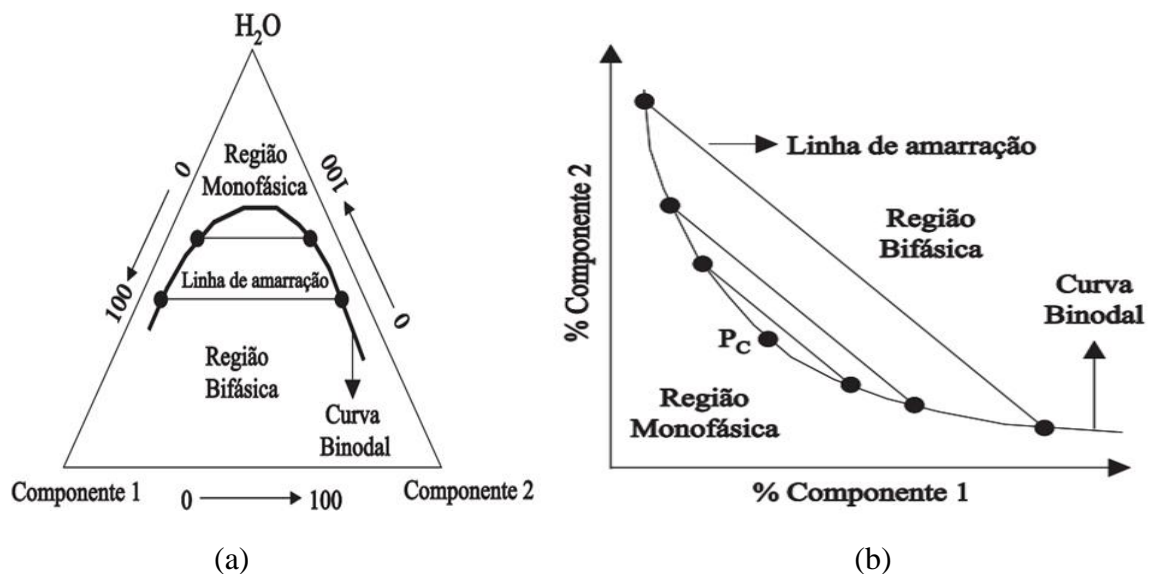
Polímero <sup>1</sup>	Polímero <sup>1</sup>
Polipropileno Glicol	Polietileno Glicol (PEG) Dextrana (Dx) Polivinil álcool (PVA) Maltodextrina (MD)
Polietileno glicol	Dextrana (Dx) Polivinil álcool (PVA) Maltodextrina (MD) Hidroxipropil-amido (HPS)
Polímero <sup>1</sup>	Componente de baixa massa molar <sup>1</sup>
Polietileno Glicol e copolímeros	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , LiSO <sub>4</sub> , FeSO <sub>4</sub>
Polietileno Glicol	Glicose, maltose
Líquido iônico <sup>2</sup>	Eletrólito <sup>2</sup>
Methylimidazolium chloride Ethylimidazolium chloride	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>

Fonte: ZASLAVSKY, 1995<sup>1</sup>; Louros, 2009<sup>2</sup>.



### 1.2.1 Diagrama de fases

Os dados de equilíbrio de fases dos sistemas aquosos bifásicos podem ser representados em diagramas de equilíbrio, em uma temperatura e pressão fixas. Os diagramas de equilíbrio, ou diagramas de fase, representam graficamente a composição dos constituintes do sistema, presentes em certas concentrações, na qual ocorre a separação de fases (DA SILVA *et al.*, 2007). Podem ser apresentados no sistema de coordenadas triangulares (Figura 1a) e retangulares (Figura 1b), sendo a concentração do solvente omitida neste último.



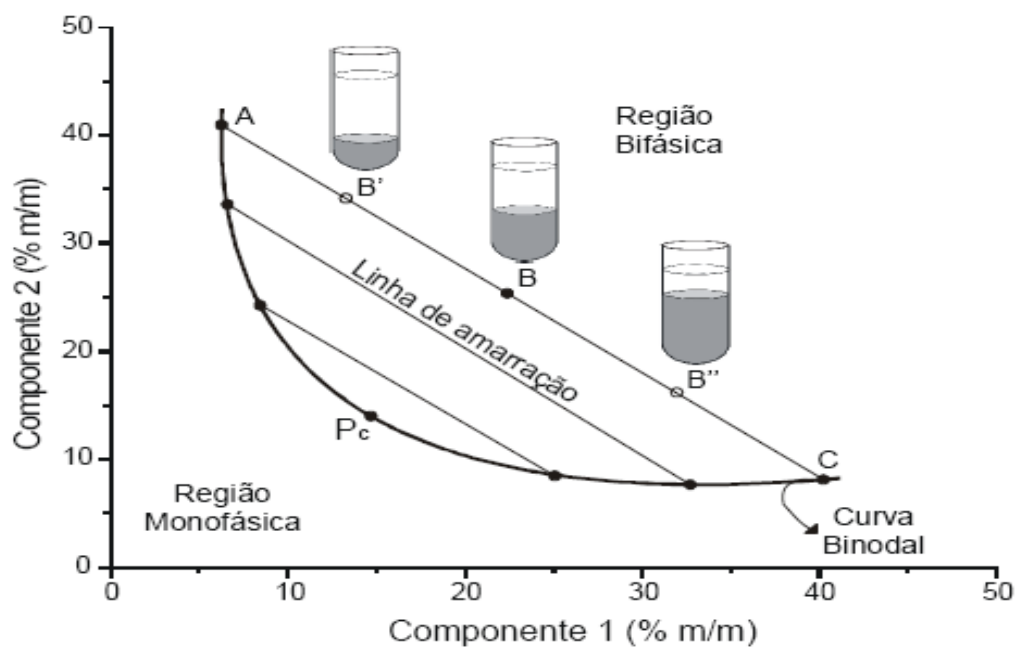
**Figura 01.** Diagrama de fase para sistemas aquosos bifásicos, expresso em coordenadas triangulares (a) e retangulares (b). Fonte: (Da Silva, 2007).

A obtenção dos dados de equilíbrio e das propriedades dos sistemas de fases é necessária para o desenvolvimento de processos de extração. Os dados dos diagramas de fase são também necessários para o desenvolvimento de modelos que possam prever a partição entre as fases (SNYDER *et al.*, 1992, GRABER *et al.*, 2004, HAGHTALAB e MOKHTARANI, 2004). Os diagramas de fase podem ser expressos por diversas unidades, porém é comum expressá-los em percentuais mássicos (%m/m). Os eixos cartesianos denotam as composições do componente (1) e componente (2).

Na Figura 2, a curva que separa a região bifásica da região monofásica é chamada de curva binodal ou linha binodal, que corresponde às mínimas composições de equilíbrio, nas quais o sistema se apresenta com duas fases, e sua posição no diagrama pode variar com a hidrofobicidade/hidrofilicidade, a massa molar média do polímero, a natureza química do sal,

a temperatura, a pressão e o pH do meio (MARTINS *et al.*, 2009). Existem distintos métodos para a obtenção da linha binodal, entretanto o mais utilizado atualmente envolve titulação turbidimétrica e análise das composições das fases (ZASLAVSKY, 1995). A linha de amarração é uma reta que liga pontos no diagrama, que representam a composição das duas fases em equilíbrio termodinâmico, e é limitada pelo ponto A, que expressa a composição da Fase Superior, e pelo ponto C, que representa a composição da Fase Inferior. Quaisquer pontos que pertençam à região bifásica e estejam na mesma linha de amarração terão as mesmas propriedades termodinâmicas intensivas (densidade, volume molar, entalpia molar etc.), porém sendo distintas as variáveis termodinâmicas extensivas (massa, volume etc.). O mesmo raciocínio aplica-se para as fases inferiores formadas por composições globais localizadas sobre a mesma linha de amarração (ZASLAVSKY, 1995; DA SILVA e LOH, 2006).

O Ponto Crítico (PC) é outra relação no diagrama de fases. Este ponto é aquele no qual as propriedades físico-químicas, composição e volume, entre outras, das duas fases são teoricamente iguais. Quanto mais a composição do sistema se aproxima do ponto crítico, menor é a diferença entre as fases, ou seja, no ponto crítico as composições e os volumes entre as fases teoricamente são iguais. No entanto, nas proximidades do ponto crítico, pequenas alterações na composição dos sistemas provocam drásticas mudanças, levando o sistema de uma para duas fases, e vice-versa (ALBERTSSON, 1986; DA SILVA *et al.*, 2006).



**Figura 02.** Diagrama de fases expresso em coordenadas retangulares (Carvalho, 2004).

O Comprimento da Linha de Amarração (CLA) é um parâmetro termodinâmico que é utilizado para medir as propriedades intensivas entre as fases. Quanto maior o valor do CLA, maior será a diferença entre as propriedades termodinâmicas intensivas das fases e maior será a eficiência na extração e/ou partição de soluto de interesse no SAB (SANTOS, 2012). O valor do CLA pode ser calculado em função das diferenças de concentrações dos componentes nas fases, conforme Equação 1:

$$CLA = [(C_{as} - C_{ai})^2 + (C_{bs} - C_{bi})^2]^{0,5} \quad (01)$$

em que  $C_{as}$  e  $C_{ai}$  são as concentrações do componente a na fase superior e inferior, respectivamente, enquanto  $C_{bs}$  e  $C_{bi}$  são as concentrações do componente b na fase superior e inferior, respectivamente. À medida que o valor do CLA aumenta, torna-se maior a diferença de composições entre as fases.

A Inclinação da Linha de Amarração (ILA) é uma característica importante em um diagrama de equilíbrio, pois é uma medida de como a composição das fases pode variar com a alteração de uma propriedade físico-química, como a temperatura e a massa molar, por exemplo. O valor da inclinação pode ser calculado pela Equação 2,

$$ILA = (C_{as} - C_{ai}) / (C_{bs} - C_{bi}) \quad (02)$$

em que  $C_{as}$  e  $C_{ai}$  são as concentrações do componente a na fase superior e inferior, respectivamente, enquanto  $C_{bs}$  e  $C_{bi}$  são as concentrações do componente b na fase superior e inferior, respectivamente. Este parâmetro apresenta-se como uma característica importante dos diagramas de fases uma vez que o seu valor é geralmente constante, quando está presente um SAB de polímeros (ALBERTSSON, 1986).

### 1.2.2 Fatores que influenciam a curva binodal

No processo de separação de fases dos diagramas em sistemas aquosos bifásicos, a região bifásica é fortemente afetada por diversos fatores, as variáveis que influenciam a partição de biomoléculas, compostos orgânicos, metais, dentre outros, entre duas fases podem ser classificados como variáveis inerentes ao próprio sistema, (por exemplo: concentração dos constituintes das fases; potencial hidrogeniônico e temperatura) ou a proteína alvo (por exemplo: hidrofobicidade, distribuição de cargas, ponto isoelétrico e massa molar) (COSTA

*et al.*, 1998; COSTA *et al.*, 2000; OLIVEIRA *et al.*, 2001; OLIVEIRA *et al.*, 2003; TUBIO *et al.*, 2004).

### **1.2.2.1 Temperatura**

A influência da temperatura é bastante complexa devido ao seu efeito na composição das fases em equilíbrio, assim como a alteração da estrutura da biomolécula e desnaturação (SARUBBO, 2000). O efeito da temperatura varia de acordo com o tipo de sistema, polímero e polímero; polímero e sal ou líquido iônico e sal. Os sistemas com constituição próxima da composição do ponto crítico são mais afetados por mudanças de temperatura, devido à instabilidade inerente a essa região. Um deslocamento da curva binodal pode levar, facilmente, o sistema para a região monofásica (BAMBERGER *et al.*, 1985).

Pereira (2008) ao estudar o sistema PEG e dextrana, constatou que com o aumento da temperatura era necessária uma concentração maior dos polímeros para a separação das fases. Neste caso, para que a separação das fases seja favorecida, deve-se atentar para realizar o trabalho em temperaturas inferiores a ambiente. Para sistemas formados por LI (combinado com o cátion imidazólio) e sal, o mesmo fenômeno foi descrito, pois em temperaturas próximas a ambiente ou menores favorece a separação das fases do sistema. Foi observado também para o sistema LI e sal, que a diminuição da temperatura favorece o aumento da concentração de LI na fase superior do sistema e conseqüentemente ocorre a redução da concentração do LI na fase inferior (ZASLAVSKY, 1995; YU *et al.*, 2011).

Já LOH (2008) observou ao estudar sistemas contendo PEG e sal, que ocorre justamente o efeito contrário ao observado por Pereira, (sistema PEG e dextrana) e YU, (sistema LI e sal), afirmando que em temperaturas maiores ou próximas a ambiente a separação das fases do sistema é facilitada.

### **1.2.2.2 Potencial Hidrognônico**

O efeito do pH na separação das fases foi estudado por Huddleston *et al.* (1998) para sistemas PEG-fosfato de potássio. Observou-se que com o aumento do pH de 6,0 para 9,2 houve um deslocamento da curva binodal, no sentido de menores concentrações de polímero e sal.

Ferreira *et al.* (2007), estudando a influência do pH nos diagramas de fase constituído por PEG 6000 e cloreto de cálcio, verificaram que, com a redução do pH, houve a necessidade de aumentar a quantidade de sal adicionado para a formação de duas fases.

Para sistemas formados por Sal e LI, quando se diminui o valor do pH, as concentrações necessárias dos constituintes das fases aumentam, deslocando a curva binodal para a direita. Esse fato pode ser explicado pelo aumento da razão  $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ , para o caso do fosfato, com a diminuição do pH, pois como o ânion monovalente é menos efetivo no efeito “salting out” do LI (fenômeno de expulsão devido ao tamanho do LI), será necessária uma concentração maior dos componentes para formar o sistema bifásico (YU *et al.*, 2011). Em relação à partição de proteínas, o pH vai alterar as cargas da superfície das proteínas. Em baixos valores de pH ocorre o aumento da carga positiva e em valores altos de pH, da carga negativa. Como regra geral as proteínas carregadas negativamente têm maior afinidade pela fase superior (FORCINITI *et al.*, 1991).

### 1.2.3 Propriedades termofísicas dos sistemas aquosos bifásicos

Sistemas aquosos bifásicos têm sido extensivamente estudados para separação de biomoléculas. Dentre os sistemas utilizados, destacam o uso do sistema PEG/Dextrana (PADILHA, 2011), PEG/Sais (FARIA *et al.*, 2009), gelatina/Dextrana (DING *et al.*, 2002), PEG/APA (JOHANSSON *et al.*, 2008) e, mais recentemente, o sistema LI/Sais (LOUROS, 2010).

A preparação do SAB e do processo de extração envolve basicamente as operações unitárias de mistura, dispersão e separação. Portanto, propriedades físicas ou termofísicas, tais como viscosidade, densidade e índice de refração, são importantes na formação e no tipo de aplicação de um SAB. Sistema tipo polímero-polímero tende a apresentar fases mais viscosas do que o sistema polímero e sal (MACHADO, 1999). Os sistemas com baixa massa molecular estão associados à baixa viscosidade da fase polimérica, e o tempo que o sistema leva para entrar em equilíbrio é pequeno.

### 1.2.3.1 Densidade

A densidade é uma propriedade termodinâmica intensiva, pois não depende da quantidade de massa presente no sistema e pode ser representada pela seguinte relação (LEVINE, 2011), Equação 4:

$$\rho = m/v \quad (03)$$

Onde:  $\rho$  = densidade;  $m$  = massa;  $v$  = volume.

A densidade é influenciada pela temperatura, logo se trata de uma propriedade termofísica. Vários autores demonstraram que o aumento da temperatura contribui para a redução da densidade de sistemas com mais de um componente (MORÁVKOVÁ *et al.*, 2011; ZHOU *et al.*, 2010; KU e TU, 2005). O conhecimento das propriedades volumétricas de soluções aquosas contendo macromoléculas e eletrólitos é de extrema importância na pesquisa de SAB. A compreensão das interações que envolvem soluto-solvente e soluto-soluto, mostrando como se encontra o estado conformacional da molécula de polímero na solução, possibilita estimar o comportamento de um sistema aquoso bifásico.

### 1.2.3.2 Volume das fases

O volume é a medida do espaço ocupado pelo sistema, sendo determinado por seu comprimento, altura e largura (PAIVA *et al.*, 2003). Para a determinação do volume de fases é obtida um relação para cada tubo (ou célula de equilíbrio) entre a massa de água e a altura da coluna de água atingida por esta massa. A partir da densidade da água, na temperatura ambiente, e da relação  $\rho = \frac{m}{v}$ , a curva analítica será construída em função do volume de água e da altura da coluna de água. Desta forma, antes da retirada das alíquotas das fases, a altura de cada fase é medida com régua e o volume calculado. A altura da fase inferior será lida a partir do fundo do tubo até a interface e a altura da fase superior será calculada subtraindo a altura total (medida do fundo do tubo até a superfície da fase superior) da altura da fase inferior.

### 1.3 Simulação Computacional

Segundo Chwif e Medina (2006) a simulação procura capturar o comportamento de um dado sistema e representa-lo como um modelo computacional. Todo o modelo de simulação deve ser capaz de representar os diversos fenômenos aleatórios existentes no sistema, construídos a partir da observação e levantamento de dados do fenômeno, de modo que este modelo de simulação seja o mais representativo possível da realidade.

Com o aperfeiçoamento do computador eletrônico, com sua grande velocidade de cálculo, capacidade de armazenamento de dados e decisões lógicas, o ramo experimental da simulação tem se tornado um instrumento de pesquisa e planejamento cada vez mais importantes (GAVIRA, 2003).

A simulação mostrou ser uma ferramenta de grande contribuição no desenvolvimento de sistemas e de auxílio para análise de problemas que não poderiam ser testados sem a ajuda desse mecanismo. Uma vantagem importante refere-se à realidade transmitida pelos modelos, o processo de construção permite que o programa seja criado de acordo com o estilo do programador. Dessa forma, simulação não obriga a enquadrar um problema em determinado modelo padrão para que se possa obter uma solução, a simulação é evolutiva, inicia-se com um modelo simples e aumenta sua complexidade conforme o modelo vai ajustando-se com a realidade, identificando de maneira mais clara as peculiaridades do problema (CASTRO NETO, 2006).

A utilização da simulação permite a aplicação dos mais variados problemas, fornecendo uma visão do efeito que alterações locais terão sobre o desempenho global do sistema com soluções rápidas, devido à evolução do hardware e software (GAVIRA, 2003).

A simulação dos modelos leva a um melhor entendimento das interações entre as variáveis de sistemas complexos. Uma vez criado, um modelo pode ser utilizado diversas vezes para avaliar experimentos e novos projetos, é possível explorar novos procedimentos operacionais; arranjos físicos ou métodos; compreender melhor quais variáveis são as mais importantes em relação ao desempenho e como as mesmas interagem entre si e com os outros, sem perturbar o sistema real (ARAGÃO, 2011).

## 1.4 Modelagem

Os modelos matemáticos de simulação levam em consideração as características dos elementos do sistema, as variáveis de entrada, as medidas de desempenho, bem como a relação funcional dos elementos do sistema com o meio externo. Desta forma, o desenvolvimento de um modelo segue os seguintes passos (MENNER, 1995; MARIA, 1997; RIVERA 1997):

1) reconhecer o problema: é identificar todos os fatos e aspectos que é pretendido estudar para que estes sejam considerados na formulação do modelo;

2) formular o problema: implica na seleção dos elementos do sistema, na fixação da fronteira do novo sistema o qual engloba os elementos selecionados, na definição dos objetivos de estudo, na seleção do conjunto de parâmetros de medida de desempenho do sistema e, finalmente, na identificação dos anseios do usuário final;

3) obter e analisar os dados do sistema: implica no levantamento, na análise e na caracterização dos dados/informações que competem ao sistema;

4) formular e desenvolver o modelo: nesta fase, formula-se o modelo conceitual por meio de uma representação gráfica (fluxograma ou diagrama em blocos) a qual será traduzida em um modelo lógico e matemático para torna-se um modelo computacional de simulação;

5) verificar e validar o modelo: verificar significa certificar se as rotinas computacionais implementadas correspondem aos valores, teoricamente, esperados. Validação consiste na comparação dos dados gerados pelo modelo com os obtidos no sistema real (experimentação prática);

6) documentar o modelo: durante o desenvolvimento do modelo, deve-se elaborar relatórios que contenha detalhes como os objetivos, as hipóteses consideradas e a descrição do desenvolvimento das rotinas computacionais. Isto facilita procedimentos futuros, como readequar o modelo a uma nova situação;

7) definir os tipos de experimentos: estabelece as condições em que os valores gerados são confiáveis para serem utilizados experimentalmente, definindo com isso os tipos de experimentos que serão realizados;

8) estabelecer as condições de uso: ou seja, por meio dos experimentos realizados é definida as condições usuais do modelo.

O modelo de simulação pode ser utilizado para auxiliar na parte experimental e, com isso, ajustar os parâmetros por meio dos resultados de saída, tendo em vista a otimização do



sistema. Portanto, a elaboração de modelos para a simulação tem como objetivo utilizá-los como ferramenta de suporte à tomada de decisão na investigação do comportamento físico de um sistema. No entanto, para que essas simulações possam realmente ser utilizadas, é necessário que o modelo passe por um processo de verificação e validação (SARMENTO, 2010).

#### **1.4.1 Verificação e validação do programa computacional**

Uma difícil tarefa no modelamento e na simulação de um sistema é determinar se o modelo proposto retrata com uma certa fidelidade o sistema investigado, que pode ser analisado pelo cálculo do erro. Para isso, é recomendado dois preceitos básicos, os quais podem ser verificados a seguir (MARIA, 1997):

- **Verificação:** trata-se de um conjunto de ações para certificar se a forma conceitual adotada na formulação do modelo foi transcrita corretamente com a utilização das linguagens de programação ou da própria simulação. Na verificação, recomenda-se rodar o programa para um conjunto variado de situações para analisar os dados de saída, e, conseqüentemente, rastrear o programa verificando a execução dos procedimentos e o comportamento do sistema;

- **Validação:** é uma coletânea de dados e resultados utilizados para analisar se o modelo está apresentando consistência. Ou seja, se ele responde, dentro de um padrão, a realidade física do sistema. Neste caso, é importante que a validação seja conduzida com a verificação, aumentando com isso o poder de análise e a confiabilidade do modelo. Segundo Freitas Filho (2001), a qualidade e a validade de um modelo são medidas pela proximidade entre os resultados obtidos pelo modelo e aqueles originados do sistema real. As etapas de verificação e validação são extremamente importantes, pois a partir delas é que serão feitos os experimentos do estudo.

Portanto, a validação está relacionada com o que será modelado, e a verificação está relacionada com o modo como o modelo está sendo implementado.

#### **1.4.2 Programa Computacional**

Um programa computacional pode ser definido, segundo Chapra e Canale, (2008) como uma formulação ou equação que expressa às características essenciais de um sistema ou

processo físico em termos matemáticos. Ele pode ser representado como uma relação funcional da forma

$$\text{Variável dependente} = f \left( \begin{array}{l} \text{Variáveis independentes,} \\ \text{parâmetros, termos forçantes} \end{array} \right)$$

Onde a variável dependente ou variável de resposta é uma característica que usualmente reflete o comportamento ou estado do sistema, são as respostas que o sistema fornece em função dos dados de entrada e da interação entre os elementos do sistema. As variáveis independentes também conhecidas como variáveis de decisão, usualmente são dimensões, como por exemplo, tempo e espaço, ao longo dos quais o comportamento do sistema está sendo determinado. Através dessas variáveis é possível controlar o sistema criando diferentes cenários e conduzir a simulação de acordo com os objetivos e interesses estabelecidos. Os parâmetros refletem propriedades ou composições dos sistemas e os termos forçantes são as influências externas agindo sobre o sistema (HARREL *et al.*, 2003).

A resolução de quaisquer problemas, que envolva programas computacionais, requer primeiro que estes sejam bem definidos, ou seja, especificar com precisão suficiente os objetivos. Para tanto, é necessário um bom conhecimento do sistema sobre estudo para que se possa entender o problema (ARAGÃO, 2011).

### 1.4.3 Tipos de Modelos

Existem diferentes classificações propostas para os modelos de simulação com o uso de distribuições estatísticas, levando-se o tempo em consideração ou não, com variáveis discretas ou contínuas. As classificações mais usuais de modelos são dinâmica ou estática; determinística ou estocástica; discreta ou contínua, lineares e não lineares.

O modelo utilizado para determinação das composições dos componentes nas fases superior e inferior no sistema aquoso bifásico apresenta características que definem sua classificação.

Segundo Law e Kelton (2000), modelos estáticos relacionam variáveis sem quantificar sua dependência temporal e são normalmente descritos por equações algébricas. Se a evolução temporal de um sistema é desejada, modelos dinâmicos devem ser usados. O modelo utilizado para determinar as composições dos componentes nas fases possui uma dependência temporal,

suas variáveis variam no tempo, que são as variáveis independentes, e são compostos por equações diferenciais, porém tais modelos podem também incluir equações algébricas.

Os modelos discretos são aqueles em que o avanço da contagem de tempo na simulação se dá na forma de incrementos, cujos valores podem ser definidos em função da ocorrência dos eventos ou pela determinação de um valor fixo, características presentes no modelo desenvolvido para os sistemas aquosos bifásicos, nesses casos somente é possível determinar os valores das variáveis de estado do sistema nos instantes de atualização da contagem de tempo. Já nos modelos contínuos, o avanço da contagem de tempo na simulação é de forma contínua, o que possibilita determinar os valores das variáveis de estado a qualquer instante (DUARTE, 2003).

Os modelos determinísticos são aqueles em que as variáveis e parâmetros são tratados como sendo determinísticos, ou seja, não são variáveis aleatórias. Por outro lado, os modelos estocásticos lidam com as diversas fontes de incerteza presentes em qualquer situação real por meio do uso de variáveis aleatórias (SILVA, 2002). Assim, a saída de um modelo estocástico não é, a rigor, um número determinístico, mas sim uma variável aleatória, logo é possível afirmar que o modelo desenvolvido para determinação das composições dos componentes no sistema utiliza de variáveis aleatórias, sendo um modelo determinístico.

Um sistema de equações lineares é um conjunto finito de equações lineares aplicadas num mesmo conjunto, igualmente finito, de variáveis, necessariamente uma equação polinomial. Em matemática pura, a teoria de sistemas lineares é um ramo da álgebra linear. Também na matemática aplicada, podemos encontrar vários usos dos sistemas lineares (GARCIA, 2005).

O sistema linear também pode ser conceituado como um sistema de equações do primeiro grau, ou seja, um sistema no qual as equações possuem apenas polinômios em que cada parcela tem apenas uma incógnita (ANTUNES, 2007).

Um modelo linear apresenta a seguinte fórmula geral

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n &= b_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n &= b_2 \end{aligned} \tag{04}$$

Onde os coeficientes a e b são constantes.

Segundo Chapra e Canale (2008), os sistemas não lineares ou transcendentais não são funções algébricas, incluem-se as funções trigonométricas, exponenciais, logarítmicas e outras funções menos familiares, contêm não-linearidades que podem ser inerentes ou intencionais. As inerentes são aquelas não linearidades inevitáveis nos sistemas.

Uma das principais características de sistemas não lineares é que o comportamento de sua resposta é dependente da amplitude de entrada. Um sistema não linear pode ter comportamentos distintos para o mesmo tipo de entrada com amplitudes diferentes, ou ser estável para um tipo de entrada e instável para outro (ANTUNES, 2007).

Diante de todas as definições sobre classificações de modelos, pode-se afirmar que o modelo de simulação desenvolvido para determinar as composições dos componentes do sistema aquoso bifásico na fase superior e inferior é dinâmico, discreto, estocástico e não linear.

## 1.5 Métodos de resolução de modelos não lineares.

### 1.5.1 Método de Newton-Raphson

A equação de Newton-Raphson segundo Chapra e Canale (2008) é a fórmula mais amplamente utilizada para localizar uma raiz. O método pode ser deduzido com base em sua interpretação geométrica, como na (Equação 05), a primeira derivada em  $x$  é equivalente á inclinação:

$$f'(x_i) = \frac{f(x_i) - 0}{x_i - x_{i+1}} \quad (05)$$

Que pode ser reorganizado para fornecer:

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)} \quad (06)$$

Que é chamada de fórmula de Newton-Raphson.

O método de Newton-Raphson pode ser deduzido a partir da expansão em série de Taylor, onde fornece informações sobre a taxa de convergência do método. A expansão em série de Taylor pode ser representada por:

$$f(x_{i+1}) = f(x_i) + f'(x_i)(x_{i+1} - x_i) + \frac{f''(\xi)}{2!} (x_{i+1} - x_i)^2 \quad (07)$$

Onde  $\xi$  está em algum ponto do intervalo de  $x_i$  a  $x_{i+1}$ . Uma versão aproximada é obtida truncando-se a série depois do termo da primeira derivada:

$$f(x_{i+1}) \cong f(x_i) + f'(x_i) (x_{i+1} - x_i)$$

Na intersecção com o eixo  $x$ ,  $f(x_{i+1})$  deveria ser igual a zero, ou

$$0 = f(x_i) + f'(x_i)(x_{i+1} - x_i) \quad (08)$$

Que pode ser reescrita como

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)}$$

Portanto, a fórmula de Newton-Raphson pode ser deduzida usando a série de Taylor. A forma para várias equações é deduzida de maneira idêntica ao método de uma única equação de Newton-Raphson. Entretanto, uma série de Taylor para diversas variáveis deve ser usada para representar o fato de que mais de uma variável independente contribui para a determinação da raiz. Para o caso de duas variáveis, a série de Taylor de primeira ordem pode ser escrita para cada equação não linear como

$$u_{i+1} = u_i + (x_{i+1} - x_i) \frac{\partial u_i}{\partial x} + (y_{i+1} - y_i) \frac{\partial u_i}{\partial y} \quad (09.1)$$

e

$$v_{i+1} = v_i + (x_{i+1} - x_i) \frac{\partial v_i}{\partial x} + (y_{i+1} - y_i) \frac{\partial v_i}{\partial y} \quad (09.2)$$

Da mesma forma como para a versão para uma única equação, a estimativa da raiz  $x$  corresponde aos valores de  $x$  e  $y$  nos quais  $u_{i+1}$  e  $v_{i+1}$  são iguais à zero. Para tal situação, a Equação 09 pode ser reorganizada para fornecer

$$\frac{\partial u_i}{\partial x} x_{i+1} + \frac{\partial u_i}{\partial y} y_{i+1} = -u_i + x_i \frac{\partial u_i}{\partial x} + y_i \frac{\partial u_i}{\partial y} \quad (10.1)$$

$$\frac{\partial v_i}{\partial x} x_{i+1} + \frac{\partial v_i}{\partial y} y_{i+1} = -v_i + x_i \frac{\partial v_i}{\partial x} + y_i \frac{\partial v_i}{\partial y} \quad (10.2)$$

Já que todos os valores subscritos com  $i$  são conhecidos (eles correspondem à última aproximação), as únicas incógnitas são  $x_{i+1}$  e  $y_{i+1}$ . Portanto, a equação 10 é um conjunto de duas equações lineares com duas incógnitas.

Conseqüentemente, manipulações algébricas, como por exemplo, a regra de Cramer podem ser usadas para determinar.

$$x_{i+1} = x_i - \frac{u_i \frac{\partial v_i}{\partial y} - v_i \frac{\partial u_i}{\partial y}}{\frac{\partial u_i}{\partial x} \frac{\partial v_i}{\partial y} - \frac{\partial u_i}{\partial y} \frac{\partial v_i}{\partial x}} \quad (11.1)$$

$$y_{i+1} = y_i - \frac{v_i \frac{\partial u_i}{\partial x} - u_i \frac{\partial v_i}{\partial x}}{\frac{\partial u_i}{\partial x} \frac{\partial v_i}{\partial y} - \frac{\partial u_i}{\partial y} \frac{\partial v_i}{\partial x}} \quad (11.2)$$

O denominador de cada uma dessas equações é chamado formalmente de determinante da matriz Jacobiana do sistema. A Equação 11 é a versão para duas equações do método de Newton-Raphson.

### 1.5.2 Critério de Parada e Estimativas de Erro

A dedução pela Série de Taylor do método de Dedução e Análise de Erro do Método de Newton-Raphson fornece uma visão teórica da taxa de convergência, expressa por  $E_{i+1} = O(E_i^2)$ . Assim, o erro deveria ser aproximadamente proporcional ao quadrado do erro anterior. Em outras palavras, o número de algarismos significativos de acurácia aproximadamente dobra a cada iteração (CHAPRA et al., 2008).

A série de Taylor também pode ser usada para fazer uma estimativa do erro da fórmula, o que se consegue percebendo que, se a série de Taylor completa fosse usada, seria obtido um

resultado exato. Nessa situação,  $x_{i+1} = x_r$ , na qual  $x$  é o valor verdadeiro da raiz. Substituindo esse valor junto com  $f(x_r) = 0$  na equação 07 obtém-se

$$0 = f(x_i) + f'(x_i)(x_r - x_i) + \frac{f''(\xi)}{2!} (x_r - x_i)^2 \quad (12)$$

A equação 08 pode ser subtraída da Equação 12 fornecendo

$$0 = f'(x_i)(x_r - x_i) + \frac{f''(\xi)}{2!} (x_r - x_i)^2 \quad (13)$$

O erro é igual à discrepância entre  $x_{i+1}$  e o valor verdadeiro  $x_r$ , como em:

$$E_{t,i+1} = x_r - x_{i+1}$$

E a equação 13 pode ser expressa por

$$0 = f'(x_i)E_{t,i+1} + \frac{f''(\xi)}{2!} E_{t,i}^2 \quad (14)$$

Considerando a convergência, ambos  $x_i$  e  $\xi$  deveriam eventualmente ser aproximados pela raiz  $x_r$  e a Equação 12 pode ser reorganizada para fornecer

$$E_{t,i+1} = \frac{-f''(x_r)}{2f'(x_r)} E_{t,i}^2 \quad (15)$$

De acordo com a Equação 15, o erro é aproximadamente proporcional ao quadrado do erro anterior.

## 1.6 Modelagem em Sistemas Aquosos Bifásicos

Em um modelo de simulação, uma das principais etapas consiste na modelagem do sistema estudado, para que se possa observar seu comportamento sob determinadas condições, de forma a, estudá-los e entendê-los. A modelagem pressupõe um processo de criação e descrição, usualmente esta descrição toma a forma de relações matemáticas ou lógicas (CARVALHO, 2003).

Identificado um problema dentro de um sistema para o qual se pode construir um modelo, é preciso que se tenha uma estrutura organizada para descrever este modelo. Para isso, é utilizada uma linguagem de simulação capaz de fornecer esta estrutura, bem como permitir a tradução do modelo em uma forma aceitável para seu processamento em computador. Neste caso, o computador será utilizado para exercitar o modelo de forma a produzir saídas que possam ser analisadas, a fim de que decisões relacionadas com a resolução do problema possam ser tomadas (ARAGÃO, 2011).

Com a ajuda de computadores é possível simular uma grande variedade de sistemas aquosos bifásicos, ou seja, estudar o comportamento de diferentes líquidos iônicos e sais orgânicos ou inorgânicos, sob diversas condições de pressão, temperatura e pH em um curto espaço de tempo. Através do exercício do modelo que representa o SAB é possível fazer uma estimativa do comportamento do modelo através da prevalência de determinados componentes nas fases superior e inferior, bem como as alterações provocadas por mudanças de variáveis no sistema.

Quando se aplica a quantificação dos componentes para um sistema, é comum a realização de numerosos experimentos. Como geralmente os compostos são valiosos e disponíveis somente em pequenas quantidades, os experimentos são caros para serem conduzidos, além de gerarem efluentes líquidos que ao serem descartados, podem causar inúmeros impactos ambientais ao homem e ao meio ambiente. Dessa forma, torna-se necessário prever o desempenho do processo por meio da modelagem matemática e da simulação computacional para minimizar o número de experimentos requeridos. Estudos experimentais visando à quantificação de líquidos iônicos e sais são caros e complexos. A simulação desses sistemas usando programas computacionais pode ser uma alternativa eficiente e econômica para propostas de otimização. Embora alguns experimentos ainda sejam necessários, a modelagem computacional e a simulação numérica podem reduzir o número de experimentos (SARAIVA, 2003).

Outros programas computacionais foram desenvolvidos e são utilizados por outros pesquisadores como HAN, *et al.*, (2012); GUO, *et al.*, 2012; PEI, *et al.*, 2009; WANG, *et al.*,(2013;), com o objetivo de simulação em sistemas aquosos bifásicos, porém programas de simulação que apresentam características diferentes quando comparado ao SABSIMULATION criado no Software Visual Studio. A linguagem de programação utilizada para a construção dos modelos, ou seja, o software utilizado são diferentes, além disso, todo o processo de construção,



os métodos utilizados e as equações obtidas para o desenvolvimento do software SABSIMULATION foram descritas no presente trabalho. Outras características adicionais importantes do programa computacional desenvolvido refere-se ao fato deste fornecer a curva binodal do sistema estudado, dessa forma, o modelo dispõe ao usuário todo o diagrama de fases do sistema aquoso bifásico estudado, além disso os parâmetros de ajuste que são encontrados com a utilização de outros Softwares podem ser obtidos no modelo SABSIMULATION, dessa forma todas as variáveis de interesse para o sistema aquoso bifásico foram compiladas em um único software. Dessa forma é possível encontrar as composições das fases superior e inferior para variados sistemas através de um único programa computacional.

## MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi realizado no Laboratório de Engenharia de Processos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, campus de Itapetinga, foi utilizado um computador marca DELL intel inside, CORE i3, disco rígido 750GB e 4GB de memória ram. Foi utilizado o Software Microsoft Visual Studio Ultimate 2013, Version 12.0.21005.1 REL, onde o tempo de processamento dos dados e obtenção das variáveis encontradas está em torno de vinte segundos.

Para a modelagem e simulação foram utilizadas três equações empíricas para ajuste das curvas binodais descritas nos trabalhos de HAN, et al., (2012); GUO, et al., 2012; ZHANG, et al., 2013; WANG, et al.,2013;),

$$w_1 = a \exp(bw_2^{0,5} - cw_2^3) \quad (16)$$

$$w_1 = a + bw_2^{0,5} + cw_2 + dw_2^2 \quad (17)$$

$$w_1 = \exp(a + bw_2^{0,5} + cw_2 + dw_2^2) \quad (18)$$

Onde  $w_1$  e o  $w_2$  representam as composições totais (em fração de massa do componente) (1) e do componente (2) respectivamente, esses valores serão fornecidos pelo usuário, ou seja, corresponde as variáveis independentes ou de decisão do modelo e os valores a, b, c e d são parâmetros de ajuste da equação.

A regra da alavanca foi utilizada no processo de construção do modelo de simulação dinâmico, discreto, determinístico e não linear com a finalidade de determinar as composições dos componentes do sistema aquoso bifásico na fase superior e inferior.

$$\frac{w_1^t - w_1}{w_1 - w_1^b} = \frac{m_b}{m_t} \quad (19)$$

$$\frac{w_2 - w_2^t}{w_2^b - w_2} = \frac{m_b}{m_t} \quad (20)$$

Onde  $w_1^t$ ,  $w_1^b$ ,  $w_2^t$  e  $w_2^b$  representam as composições em equilíbrio (em fração de massa) do componente (1) e do componente (2), na parte superior,  $t$  e na parte inferior,  $b$ , respectivamente e  $m_b$  e  $m_t$ , representa a massa total na fase inferior e superior, respectivamente. Esses dados serão obtidos através do modelo desenvolvido, ou seja, correspondem as variáveis dependentes ou de resposta do modelo. O método de Newton-Raphson foi utilizado para o desenvolvimento do modelo para sistemas de equações não lineares.

Com base na equação (16), a equação (21) foi obtida pela substituição da variável  $w_1$  por  $w_1^t$  e  $w_2$  por  $w_2^t$ , enquanto a equação (22) foi obtida pela substituição da variável  $w_1$  por  $w_1^b$  e  $w_2$  por  $w_2^b$ .

$$w_1^t = a \exp\left(bw_2^{t0,5} - cw_2^{t3}\right) \quad (21)$$

$$w_1^b = a \exp\left(bw_2^{b0,5} - cw_2^{b3}\right) \quad (22)$$

Substituindo a equação (19) na equação (21) foi obtida a equação (23), o mesmo processo foi feito para a equação (20) que foi substituída na equação (22), obtendo a equação (24), sendo que as relações de massa ( $m_b/m_t$ ), presentes na fórmula da regra da alavanca, foram substituídas por  $r_2$ .

$$w_1^b = w_1 - \left\{ \frac{1}{r_2} \left( a \exp\left(bw_2^{t0,5} - cw_2^{t3}\right) - w_1 \right) \right\} \quad (23)$$

$$w_1^b = a \exp\left( b \left[ w_2 + \left( \frac{w_2 - w_2^t}{r} \right)^2 \right]^{0,5} - c \left[ w_2 + \left( \frac{w_2 - w_2^t}{r} \right)^2 \right]^3 \right) \quad (24)$$

O método de Newton-Raphson para várias equações foi aplicado com o objetivo de encontrar as equações  $u(w_1^t, w_1^b)$ ,  $v(w_1^t, w_1^b)$  iguais à zero, onde as equações (23) e (24) foram substituídas em (09.1) e (09.2).

O mesmo processo foi realizado para a equação (17), a equação (25) foi obtida pela substituição da variável  $w_1$  por  $w_1^t$  e  $w_2$  por  $w_2^t$ , enquanto a equação (26) foi obtida pela substituição de  $w_1$  por  $w_1^b$  e  $w_2$  por  $w_2^b$ .

$$w_1^t = a + bw_2^{t0,5} + cw_2^t + dw_2^{t2} \quad (25)$$

$$w_1^b = a + bw_2^{b0,5} + cw_2^b + dw_2^{b2} \quad (26)$$

Onde  $w_1^t$ ,  $w_1^b$ ,  $w_2^t$  e  $w_2^b$  representam as composições em equilíbrio (em fração de massa) do componente (1) e do componente (2), na parte superior,  $t$  e na parte inferior,  $b$ , respectivamente. Esses dados serão obtidos através do modelo desenvolvido. O  $w_1$  e o  $w_2$  representam as composições totais (em fração de massa do componente (1) e componente (2), respectivamente, estes dados serão fornecidos pelo usuário.

Substituindo a equação (19) na equação (25) foi obtida a equação (27), o mesmo processo foi feito para a equação (20) que foi substituída na equação (26), obtendo a equação (28), sendo que as relações de massa ( $m_b / m_t$ ), presentes na fórmula da regra da alavanca, foram substituídas por  $r_2$ .

$$w_1^b = w_1 - \left\{ \frac{1}{r_2} \left( a + bw_2^{t0,5} + cw_2^t + dw_2^{t2} - w_1 \right) \right\} \quad (27)$$

$$w_1^b = a + b \left[ w_2 + \left( \frac{w_2 - w_2^t}{r} \right)^2 \right]^{0,5} + c \left[ w_2 + \left( \frac{w_2 - w_2^t}{r} \right) \right] + d \left[ w_2 + \left( \frac{w_2 - w_2^t}{r} \right) \right]^2 \quad (28)$$

O método de Newton-Raphson para várias equações foi aplicado com o objetivo de encontrar as equações  $u(w_1^t, w_1^b)$ ,  $v(w_1^t, w_1^b)$  iguais à zero, onde as equações (27) e (28), foram substituídas em (09.1) e (09.2).

Por fim, o mesmo processo foi realizado para a equação (18), a equação (30) foi obtida pela substituição da variável  $w_1$  por  $w_1^t$  e  $w_2$  por  $w_2^t$ , enquanto a equação (31) foi obtida pela substituição de  $w_1$  por  $w_1^b$  e  $w_2$  por  $w_2^b$ .

$$w_1^t = \exp\left(a + bw_2^{t0,5} + cw_2^t + dw_2^{t2}\right) \quad (30)$$

$$w_1^b = \exp\left(a + bw_2^{b0,5} + cw_2^b + dw_2^{b2}\right) \quad (31)$$

Onde,  $w_1^t$ ,  $w_1^b$ ,  $w_2^t$  e  $w_2^b$  representam as composições em equilíbrio (em fração de massa) do componente (1) e do componente (2), na parte superior,  $t$  e na parte inferior,  $b$ , respectivamente. Esses dados serão obtidos através do modelo desenvolvido. O  $w_1$  e o  $w_2$  representam as composições totais (em fração de massa do componente (1) e componente (2), respectivamente, estes dados serão fornecidos pelo usuário.

Substituindo a equação (19) na equação (30) foi obtida a equação (32), o mesmo processo foi feito para a equação (20) que foi substituída na equação (31), obtendo a equação (33), sendo que as relações de massa ( $m_b / m_t$ ), presentes na fórmula da regra da alavanca, foram substituídas por  $r_2$ .

$$w_1^b = w_1 - \left\{ \frac{1}{r_2} \{ [\exp(a + b(w_2^t)^{0,5} + c(w_2^t) + d(w_2^t)^2)] - w_1 \} \right\} \quad (32)$$

$$w_1^b = \exp \left\{ a + b \left[ w_2 + \left( \frac{w_2 - w_2^t}{r} \right)^2 \right]^{0,5} + c \left[ w_2 + \left( \frac{w_2 - w_2^t}{r} \right) \right] + d \left[ w_2 + \left( \frac{w_2 - w_2^t}{r} \right) \right]^2 \right\} \quad (33)$$

O método de Newton-Raphson, para várias equações foi aplicado com o objetivo de encontrar as equações  $u(w_1^t, w_1^b)$ ,  $v(w_1^t, w_1^b)$  iguais à zero, pois é um método que para o desenvolvimento do programa computacional mostra-se mais interessante, pois converge de forma mais rápida e não precisa ser estipulado um intervalo [a,b] na qual a função seja contínua, como no Método da Bisseção, apesar de que, os cálculos de iteração no Método de Newton-Raphson seja mais complexo. Por fim, as equações (32) e (33) foram substituídas em (09.1) e (09.2).

## RESULTADOS

Com a finalização de todos os cálculos, a próxima etapa de acordo com o Método de Newton-Raphson consiste na obtenção das derivadas parciais  $u(w_1^t, w_1^b)$ ,  $v(w_1^t, w_1^b)$  para as três equações (16), (17) e (18).

A partir de todos os cálculos referentes à equação 16, foram obtidas as derivadas parciais, correspondentes às equações (34), (35), (36) e (37).

$$\frac{\partial u}{\partial w_2^t} = - \left( \left( \frac{1}{r_2} \right) a \exp \left( b w_2^{t,0,5} - c w_2^{t,3} \right) \left( 0,5b(w_2^t)^{-0,5} - 3c(w_2^t) \right) \right) \quad (34)$$

$$\frac{\partial u}{\partial w_1^b} = -1 \quad (35)$$

$$\frac{\partial v}{\partial w_2^t} = - \left( \begin{array}{l} -\frac{1}{r} \left( 0,5b \left[ w_2 + \left( \frac{w_2 - w_2^t}{r} \right) \right]^{0,5} - 3c \left[ w_2 + \left( \frac{w_2 - w_2^t}{r} \right) \right]^2 \right) - \\ a \exp \left( b \left[ w_2 + \left( \frac{w_2 - w_2^t}{r} \right) \right]^{0,5} - c \left[ w_2 + \left( \frac{w_2 - w_2^t}{r} \right) \right]^3 \right) \end{array} \right) \quad (36)$$

$$\frac{\partial v}{\partial w_1^b} = -1 \quad (37)$$

As derivadas parciais correspondentes à equação (17) calculadas para  $u(w_1^t, w_1^b)$ ,  $v(w_1^t, w_1^b)$ , são expressas nas equações (38), (39), (40) e (41).

$$\frac{\partial u}{\partial w_2^t} = - \left( \left( \frac{1}{r_2} \right) (0,5b(w_2^t)^{-0,5} - c - 2d(w_2^t)) \right) \quad (38)$$

$$\frac{\partial u}{\partial w_1^b} = -1 \quad (39)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial v}{\partial w_2^t} = & - \left( -\frac{1}{r} \left( 0,5b \left[ w_2 + \left( \frac{w_2 - w_2^t}{r} \right) \right]^{-0,5} - c \right. \right. \\ & \left. \left. + 2d \left[ w_2 + \left( \frac{w_2 - w_2^t}{r} \right) \right] \right) \right) \end{aligned} \quad (40)$$

$$\frac{\partial v}{\partial w_1^b} = -1 \quad (41)$$

As derivadas parciais correspondentes à equação (18) calculadas para  $u(w_1^t, w_1^b)$ ,  $v(w_1^t, w_1^b)$ , são expressas nas equações (42), (43), (44) e (45).

$$\frac{\partial u}{\partial w_2^t} = - \left( \left( \frac{1}{r_2} \right) \left[ \exp(a + b(w_2^t)^2 + c(w_2^t) + d(w_2^t)^2) - w_1 \right] x \right) \quad (42)$$

$$(0,5b(w_2^t)^{0,5} + c + 2d(w_2^t))$$

$$\frac{\partial u}{\partial w_1^b} = -1 \quad (43)$$

$$\frac{\partial v}{\partial w_2^t} = - \left( \begin{aligned} & -\frac{1}{r} \left( 0,5b \left[ w_2 + \left( \frac{w_2 - w_2^t}{r} \right) \right]^{-0,5} - c + 2d \left[ w_2 + \left( \frac{w_2 - w_2^t}{r} \right) \right] \right) \\ & \exp \left\{ a + b \left[ w_2 + \left( \frac{w_2 - w_2^t}{r} \right) \right]^{0,5} + c \left[ w_2 + \left( \frac{w_2 - w_2^t}{r} \right) \right] + d \left[ w_2 + \left( \frac{w_2 - w_2^t}{r} \right) \right]^2 \right\} \end{aligned} \right) \quad (44)$$

$$\frac{\partial v}{\partial w_1^b} = -1 \quad (45)$$

Logo após a finalização de todos os cálculos, ou seja, para os três modelos correspondentes às equações (16), (17) e (18), os resultados das derivadas parciais são

substituídos nas equações (11.1) e (11.2), onde os novos valores de  $x$  e  $y$  são obtidos, a partir de um valor inicial para  $x$  e  $y$ , que deve ser estimado e das equações  $u$  e  $v$  que já foram determinadas.

Após a finalização de todo método descrito, o Método de Newton-Raphson para várias equações foi aplicado no Software Visual Studio, através das equações de ajuste da curva binodal, (16), (17) e (18), descritas no trabalho de HU *et al.* (2003), a qual tem sido utilizada com sucesso por outros pesquisadores (WANG *et al.* 2010; YU *et al.* 2011; HAN *et al.* 2012), a fórmula da regra da alavanca, correspondente as equações (19) e (20), as derivadas parciais obtidas e os parâmetros de ajuste da curva,  $a, b, c$  e  $d$ , que são obtidas pelo modelo desenvolvido.

Assim, três modelos foram desenvolvidos no Software Visual Studio, SABSIMULATION, que permite estimar as composições globais dos componentes do sistema nas fases superior e inferior, ou seja, fornecem as linhas de amarração, “tie lines”, através do programa, a inclinação e comprimento da linha de amarração, o gráfico do diagrama de fases do sistema aquoso e obtém também os valores dos parâmetros de ajuste da curva  $a, b, c$  e  $d$ .

Os dados das composições de equilíbrio obtidas através de um modelo já existente e o novo modelo criado SABSIMULATION foram comparados através dos artigos de HAN, et al., (2012); WANG et al., (2010); WANG, et al. (2013); para diversos artigos com diferentes Sistemas Aquosos Bifásicos, com a finalidade de verificação do modelo, e as composições de equilíbrio, obtidas experimentalmente nos trabalhos de MOATTAR et al., (2011), LI, et al. (2010), de foram comparados com os dados fornecidos pelo programa com a finalidade de validação do modelo.

## 1.7 Software SABSIMULATION

O programa desenvolvido no Software Visual Studio é constituído por duas telas. A tela principal, chamada SABSIMULATION, que contém o nome do programa e a segunda tela, chamada Tie Lines, onde os dados do programa são fornecidos.

A tela principal apresenta os MENUS: Otimização, Editar, Visualização, Ferramentas, Janelas e Ajuda.

O MENU Otimização apresenta como SUB MENU: Novo, abre o painel de tarefas Novo documento onde o usuário tem acesso a um histórico de arquivos acessados, poderá abrir um



novo documento em branco, escolher um documento existente ou escolher entre modelos de arquivos, sendo este MENU responsável pela abertura do Programa SAB SIMULATION; Abrir, uma nova janela é aberta, que permite ao usuário abrir ou localizar um arquivo, e os arquivos exibidos podem ser manipulados pelo Visual Studio; Salvar Como, permite salvar os documentos ativos, escolhendo um nome, local e formato para o arquivo, é possível também duplicar um arquivo sem alterar o original, proteger um arquivo com senhas (proteção e gravação); Salvar, permite salvar as alterações de um arquivo já existente ou salvo anteriormente, se o usuário pressionar a tecla SHIFT antes de clicar no menu arquivo, será exibido o comando Salvar tudo ao invés de Salvar, mesmo quando o comando Salvar é usado na primeira vez que o arquivo será salvo, o Visual Studio direciona para o comando Salvar como; Imprimir, o arquivo ativo ou itens selecionados são impressos; Visualizar impressão, mostra como será a aparência de um arquivo quando ele for impresso e Configurar Impressão, permite escolher a impressora, imprimir seleção ou páginas específicas; Sair, fecha o programa depois de perguntar se deseja salvar o arquivo.

O MENU Editar apresenta como SUB MENU: Desfazer, reverte o último comando ou exclui a última entrada digitada; Repetir/ Refazer, repete a última ação realizada/ Reverte à ação do comando Desfazer; Recortar, move o conteúdo selecionado para a área de interesse no Visual Studio; Copiar, duplica a seleção para a área de interesse; Colar, insere o último item, enviado para o local de interesse onde estiver o cursor, ou ponto de inserção; Selecionar Tudo, seleciona todos os objetos do documento ativo.

O MENU Visualização apresenta como SUBMENU, Barra de Ferramentas sendo um componente utilizado pelos softwares com interface gráfica com a finalidade de permitir uma ação rápida por parte do usuário, facilitando o acesso à funções do programa, e Barra de Status possui como principal função apresentar informações sobre o estado atual da aplicação.

O MENU Janela apresenta como SUBMENU, Nova Janela abre uma nova janela com o mesmo conteúdo da janela ativa, para que possa ser exibido diferentes partes de um arquivo ao mesmo tempo; Organizar tudo exibe todos os arquivos abertos em janelas separadas na tela; Dividir, divide a janela ativa, horizontalmente, em dois painéis ou remove a divisão da janela ativa, permite visualizar duas partes distintas de um mesmo documento.

O MENU Ajuda apresenta como SUBMENU, Procurar que realiza uma busca do arquivo ou pasta solicitada pelo usuário.

### 1.7.1 A interface do usuário

No projeto da interface do usuário procurou-se atender as seguintes regras, segundo SARAIVA, (2003):

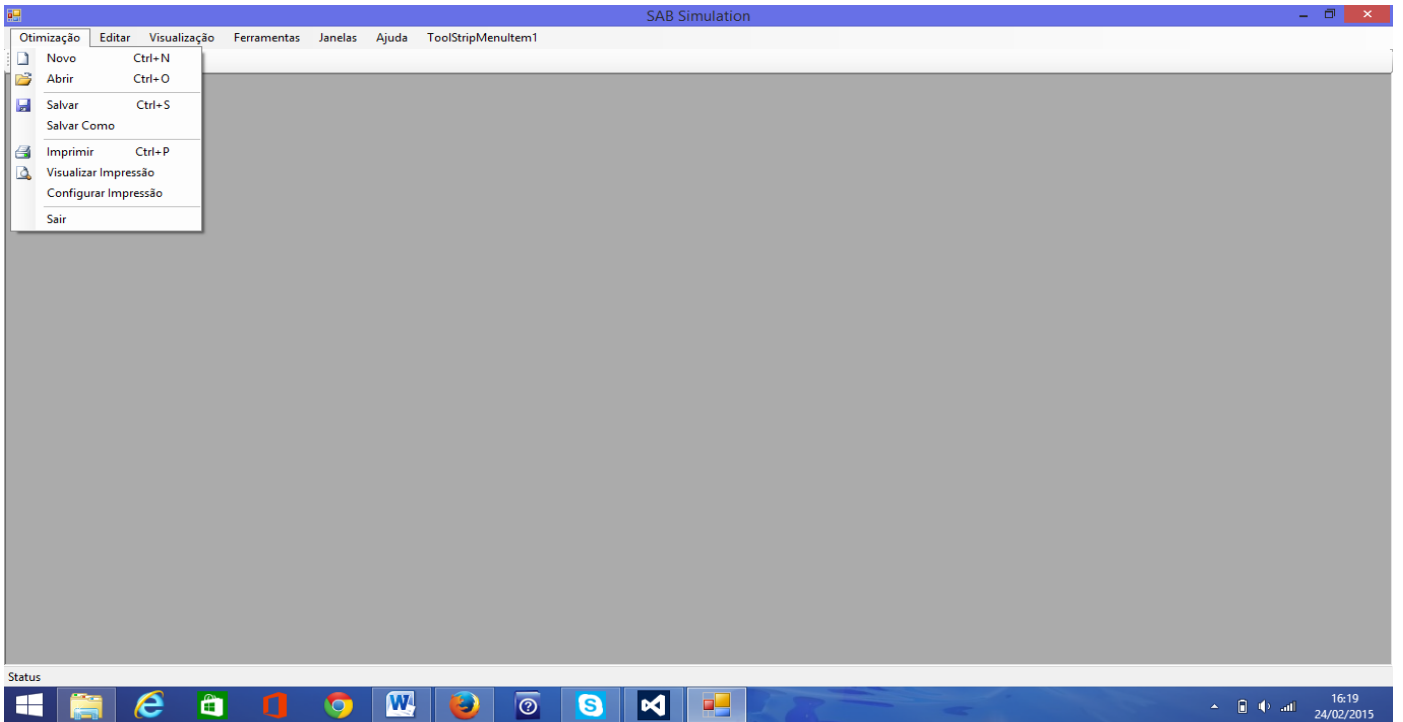
1. **Consistência:** A interface do usuário deve ser consistente em relação à sintaxe, terminologia, ações e layout. Ações requeridas em uma situação devem ser semelhantes às requeridas em situações similares. Terminologia consistente deve ser utilizada em toda estrutura – em menus, avisos, sistema de mensagens e manuais. O layout mostrado deve ser consistente, por exemplo, todos os menus devem seguir o mesmo formato e todas as mensagens de erro devem aparecer no mesmo local.
2. **Permitir uso de atalhos:** Usuários experientes de um sistema são mais bem servidos se houver atalhos disponíveis para eles. Tais atalhos permitem reduzir o número de passos necessários para executar uma ação, aumenta a velocidade da interação e aumenta sua produtividade.
3. **Oferecer feedback informativo:** Cada ação conduzida pelo usuário deve resultar em algum feedback do sistema. A ideia de feedback para ações fracassadas (mensagens de erro) é bastante familiar. Contudo, feedback para ações bem sucedidas é também importante. Ações frequentes e secundárias podem produzir realimentação modesta, enquanto ações pouco frequentes e principais devem produzir resposta mais significativa. O feedback pode ser um simples som, uma frase ou sentença.
4. **Projetar diálogos para indicar conclusão:** Cada sequência de ações deve ter início, um meio e um fim. O feedback no término da sequência dá ao usuário uma sensação de conclusão e alívio, sinaliza ao usuário que aquela sequência pode ser abandonada, e indica que o usuário pode começar a trabalhar na próxima sequência de ações.
5. **Oferecer uma manipulação de erro simples:** Sempre que possível, deve-se fazer um sistema de tal forma que o usuário não cometa erro graves. Forneça recursos que permitam que o usuário desfaça operações prontamente. Nos casos onde a mensagem de erro é necessária, ela deve ser simples, apontar a fonte exata do erro e oferecer informação de como corrigir o erro. O usuário deve ser capaz de corrigir o erro sem ter que recomeçar toda a sequência de passos.

6. Permitir reverter ações com facilidade: Sempre que possível, as ações devem ser reversíveis. Isto aumenta a produtividade, uma vez que o usuário não terá que voltar para o início e refazer todas as ações anteriores. Isto também encoraja o usuário a explorar o sistema e se tornar um usuário mais eficiente.
7. Manter uma interação centrada no usuário: Usuários devem se sentir como os iniciadores da ação em uma interação homem-computador, não como os executores da ação. O computador é a ferramenta, e o homem é o usuário dessa ferramenta; a interface deve refletir essa relação. O usuário deve focalizar sua atenção nas tarefas que ele quer conduzir e não tratando com a interface do computador.
8. Reduzir a carga de memória de curto prazo: Os humanos são capazes de manter somente uma quantidade limitada de informação em sua memória de curto prazo. Idealmente, a informação ativa na memória de curto prazo deve ser aquela relacionada a tarefa a ser executada e não ao computador. Telas devem ser projetadas para reduzir a demanda da memória de curto prazo. Menus devem ser usados ao invés de linguagens de comando. Deve-se fornecer ajuda para refrescar rapidamente a memória do usuário.

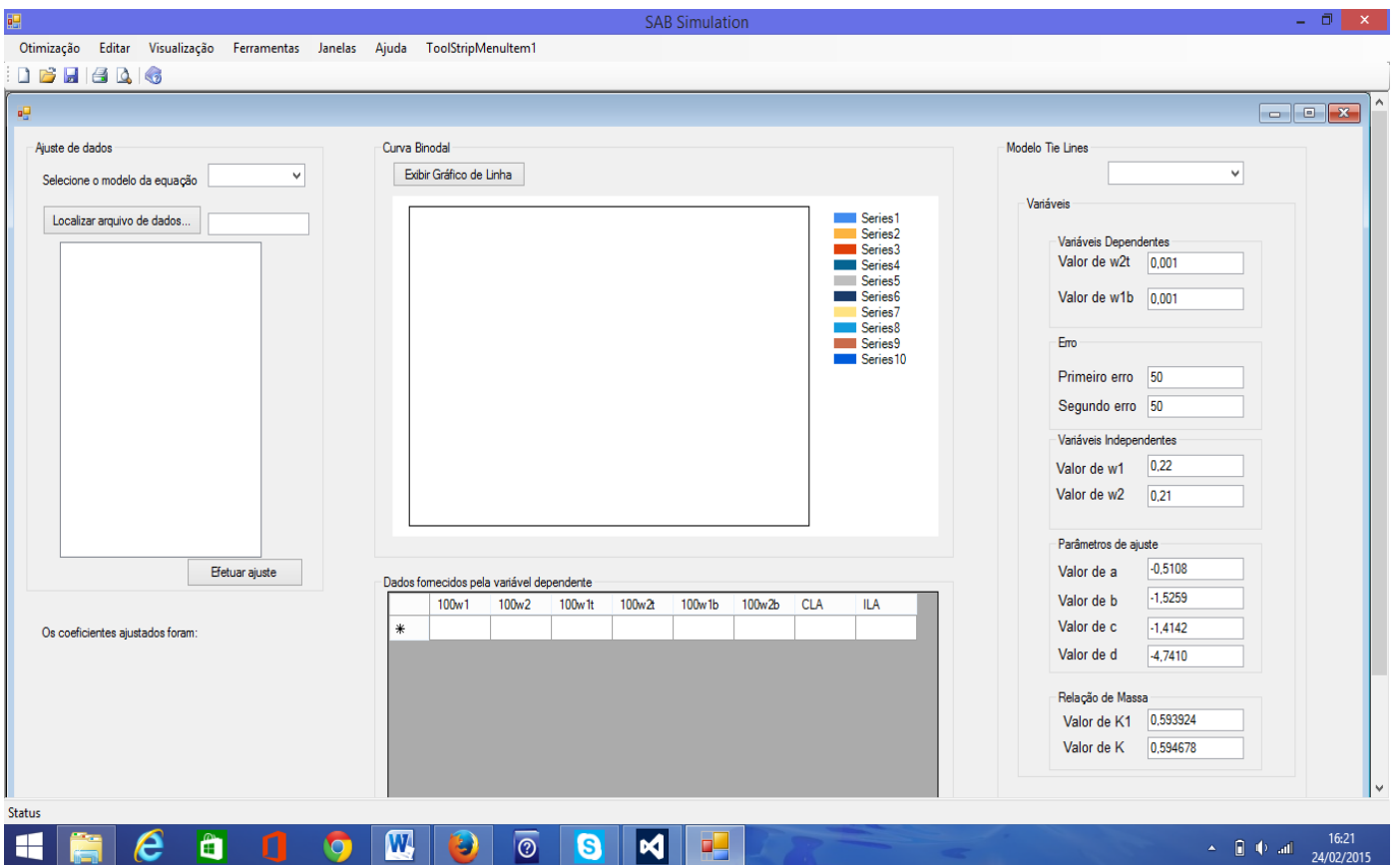
9. Seguindo estes preceitos, foi projetada uma interface gráfica de manipulação direta. O usuário pode visualizar as concentrações dos componentes do sistema aquoso bifásico na fase superior e inferior, a inclinação e comprimento da linha de amarração. Os gráficos podem ser salvos nos formatos \*.jpg, e os seus valores podem ser salvos no Microsoft Word. A Figura a seguir mostra a interface gráfica do programa SABSIMULATION durante a simulação de um processo de separação de componentes.



Figura 03. Tela de abertura do software SABSIMULATION.



**Figura 04:** Tela principal do software, mostrando a opção otimização do menu principal



**Figura 05:** Tela de ajuste dos parâmetros da equação e simulação das tie-lines.

## 1.8 Simulação Comparada

### 1.8.1 Verificação de Modelos

Com a finalidade de verificação dos modelos desenvolvidos, a partir das equações (16), (17) e (18) utilizadas para ajuste da curva binodal, alguns artigos foram tomados como referência HAN, *et al.*, (2012); WANG *et al.*, (2010); WANG, *et al.* (2013); onde os dados de um modelo de simulação já criado foram comparados com os dados obtidos através do modelo de simulação desenvolvido, SABSIMULATION.

Alguns pesquisadores como (HAN, *et al.* 2011; WANG, *et al.* 2013; GUO, *et al.*, 2012 e ZHANG, *et al.*, 2013), utilizam um modelo para determinação das composições de equilíbrio em sistema aquoso bifásico que, quando comparado ao modelo de simulação desenvolvido, SABSIMULATION, a partir das equações de ajuste da curva binodal (16), (17) e (18), apresentam diferenças significativas entre eles, como a linguagem de programação utilizada, onde os softwares utilizados para desenvolvimento do modelo são diferentes, o método e as equações utilizadas para construção do software são descritas, outra característica adicional deve-se ao fornecimento do gráfico de Diagrama de Fases, para cada sistema aquoso bifásico estudado, além de mais duas variáveis a inclinação da linha de amarração (ILA) e o comprimento da linha de amarração (CLA).

HAN, *et. al.* (2012), utilizaram como componentes do sistema para a obtenção dos dados de equilíbrio de fases  $([C_2min]BF_4/[C_3min]BF_4) + Na_3C_6H_5O_7/(NH_4)_3C_6H_5O_7/Na_2C_4H_4O_6/Na_2C_4H_4O_4 + H_2O$  a  $T=298,15K$ .

Os resultados obtidos através do modelo de simulação já existente foram comparados com o novo modelo criado SABSIMULATION nas tabelas 2, 3, 4 e 5 para as equações (17) e (18).

**Tabela 2.** Comparação das frações mássicas (%m/m) para os sistemas formados por  $[C_2min]BF_4$  (1) +  $Na_3C_6H_5O_7 / (NH_4)_3C_6H_5O_7 / Na_2C_4H_4O_6 / Na_2C_4H_4O_4 + H_2O$  através do modelo de simulação já existente e o novo modelo desenvolvido SABSIMULATION para a equação (17)

Dados obtidos através do modelo SABSIMULATION							Dados obtidos através do modelo existente					Erro <sup>a</sup>   %				
Composição Total		Fase Superior		Fase Inferior		ILA	Fase Superior		Fase Inferior		ILA	Fase Superior		Fase Inferior		ILA
w <sub>1</sub>	w <sub>2</sub>	w <sub>1</sub> <sup>t</sup>	w <sub>2</sub> <sup>t</sup>	w <sub>1</sub> <sup>b</sup>	w <sub>2</sub> <sup>b</sup>		w <sub>1</sub> <sup>t</sup>	w <sub>2</sub> <sup>t</sup>	w <sub>1</sub> <sup>b</sup>	w <sub>2</sub> <sup>b</sup>		w <sub>1</sub> <sup>t</sup>	w <sub>2</sub> <sup>t</sup>	10w <sub>1</sub> <sup>b</sup>	100w <sub>2</sub> <sup>b</sup>	
<b><math>[C_2min]BF_4 + Na_3C_6H_5O_7 + H_2O</math></b>																
39,94	8,50	67,37	1,01	21,74	13,55	-3,64	67,17	1,04	21,87	13,53	-3,63	0,296868	-2,9703	-0,59798	0,147601	0,0024
40,05	7,04	53,30	3,36	31,10	9,57	-3,56	53,18	3,37	31,18	9,56	-3,55	0,225141	0,29762	-0,25723	0,104493	0,006
40,07	7,47	58,89	2,29	27,21	11,07	-3,59	58,70	2,31	27,34	11,06	-3,58	0,322635	-0,87336	-0,47777	0,090334	0,007
40,00	7,89	63,05	1,61	23,93	12,05	-3,75	62,15	1,74	24,56	12,25	-3,58	1,427439	-8,07453	-2,63268	-1,65975	0,044
<b><math>[C_2min]BF_4 + (NH_4)_3C_6H_5O_7 + H_2O</math></b>																
40,08	11,97	78,59	0,23	16,19	19,38	-3,24	78,11	0,24	16,49	19,43	-3,19	0,610765	-0,13043	-1,853	-0,258	0,021
40,46	9,93	69,61	1,00	21,20	15,94	-3,25	69,77	1,03	21,1	15,92	-3,27	-0,22985	-3	0,471698	0,125471	-0,009
39,97	11,00	74,48	0,52	18,60	17,62	-3,25	74,35	0,48	18,68	17,64	-3,24	0,174544	7,692308	-0,43011	-0,11351	0,008
40,16	10,49	72,05	0,74	19,77	16,84	-3,25	72,06	0,74	19,76	16,84	-3,25	-0,01388	0	0,050582	0	-0,0008
<b><math>[C_2min]BF_4 + Na_2C_4H_4O_6 + H_2O</math></b>																
42,47	8,51	59,83	3,09	23,35	14,60	-3,10	60,11	3,00	23,06	14,7	-2,76	-0,46799	2,912621	1,24197	-0,68493	0,1291
42,52	9,04	64,12	2,26	19,99	16,23	-3,16	64,43	2,16	19,67	16,34	-2,75	-0,48347	4,424779	1,6008	-0,67776	0,1294
42,45	9,54	67,49	1,68	17,64	17,47	-3,15	67,75	1,6	17,38	17,56	-2,74	-0,38524	4,761905	1,473923	-0,51517	0,1321
42,55	9,97	69,86	1,32	15,48	18,70	-3,10	70,04	1,26	15,31	18,76	-2,74	-0,25766	4,545455	1,098191	-0,32086	0,1242
<b><math>[C_2min]BF_4 + Na_2C_4H_4O_4 + H_2O</math></b>																
45,19	7,04	75,47	1,14	29,34	10,17	-5,11	75,25	1,22	29,46	10,13	-5,14	0,291507	-7,01754	-0,409	0,393314	-0,0061
45,00	7,50	78,39	0,92	26,60	11,18	-5,05	78,27	1,01	26,66	11,13	-5,10	0,153081	-9,78261	-0,22556	0,447227	-0,0103
45,14	6,58	71,34	1,51	32,74	9,02	-5,13	71	1,57	32,9	8,99	-5,13	0,476591	-3,97351	-0,4887	0,332594	0,0019
45,00	7,75	80,68	0,77	25,36	11,66	-5,10	80,56	0,87	25,42	11,6	-5,14	0,148736	-12,987	-0,23659	0,51458	-0,01183

<sup>a</sup> O valor do erro é calculado através da fórmula  $|((\text{Erro SABSIMULATION} - \text{Erro Mod. Exist.}) / \text{Erro SABSIMULATION}) * 100|$ .

**Tabela 3.** Comparação das frações mássicas (%m/m) para os sistemas formados por  $[C_3min]BF_4 + Na_3C_6H_5O_7 + H_2O / (NH_4)_3C_6H_5O_7 / Na_2C_4H_4O_6 / Na_2C_4H_4O_4 + H_2O$  através do modelo já existente e através do novo modelo desenvolvido para a equação (17)

Dados obtidos através do modelo SABSIMULATION							Dados obtidos através do modelo existente					Erro   %						
Composição Total		Fase Superior		Fase Inferior			ILA	Fase Superior		Fase Inferior			ILA	Fase Superior		Fase Inferior		ILA
$w_1$	$w_2$	$w_1^t$	$w_2^t$	$w_1^b$	$w_2^b$	$w_1^t$		$w_2^t$	$w_1^b$	$w_2^b$	$10w_1^b$	$100w_2^b$						
<b><math>[C_3min]BF_4 + Na_3C_6H_5O_7 + H_2O</math></b>																		
40,17	7,00	55,56	3,31	17,69	12,48	-4,156	55,57	3,33	17,67	12,45	-4,16	-0,018	-0,60423	0,113058	0,240385	-0,00103		
40,27	7,30	58,16	3,00	16,62	13,08	-4,11	58,20	2,98	16,57	13,11	-4,1095	-0,06878	0,666667	0,300842	-0,22936	-0,00010		
40,08	7,49	59,29	2,88	16,18	13,34	-4,089	59,34	2,83	16,12	13,4	-4,0889	-0,08433	1,736111	0,370828	-0,44978	-0,00026		
39,95	6,70	52,80	3,65	19,95	11,66	-4,256	52,80	3,71	19,35	11,57	-4,2557	0	-1,64384	3,007519	0,77187	-0,00100		
<b><math>[C_3min]BF_4 + (NH_4)_3C_6H_5O_7 + H_2O</math></b>																		
39,95	10,02	61,33	3,31	13,43	18,48	-3,189	61,39	3,36	13,36	18,42	-3,18924	-0,09783	-1,51057	0,521221	0,324675	-0,0002		
39,88	10,96	64,68	2,96	12,56	19,43	-3,174	65,13	2,94	12,06	19,66	-3,17404	-0,69573	0,675676	3,980892	-1,18374	0,00127		
39,95	9,47	58,20	3,68	14,10	17,81	-3,160	58,25	3,74	14,03	17,73	-3,16082	-0,08591	-1,63043	0,496454	0,449186	0,00026		
39,92	11,52	68,36	2,60	11,68	20,53	-3,166	68,41	2,60	11,63	20,53	-3,16675	-0,07314	0	0,428082	0	-0,0010		
<b><math>[C_3min]BF_4 + Na_2C_4H_4O_6 + H_2O</math></b>																		
37,40	9,01	49,57	5,29	15,43	15,83	-3,226	49,59	5,27	15,39	15,87	-3,226	0,000403	-0,0038	-0,0026	0,00252	-0,00111		
37,44	9,48	52,43	4,91	14,58	16,57	-3,217	52,46	4,86	14,53	16,65	-3,217	0,000572	-0,01029	-0,00344	0,004805	-0,00089		
37,00	8,75	46,91	5,68	16,10	15,29	-3,205	46,95	5,67	16,02	15,32	-3,205	0,000852	-0,00176	-0,00499	0,001958	-0,00150		
37,36	8,48	45,82	5,85	16,34	15,12	-3,18	45,82	5,85	16,33	15,12	-3,18	0	0	-0,00061	0	0,00038		
<b><math>[C_3min]BF_4 + Na_2C_4H_4O_4 + H_2O</math></b>																		
42,21	6,00	54,90	3,44	21,21	10,31	-4,929	54,49	3,53	21,88	10,15	-4,925	-0,00752	0,025496	0,030622	-0,01576	-0,0008		
42,06	6,47	59,62	2,89	20,00	11,04	-4,898	59,32	2,98	20,38	10,93	-4,898	-0,00506	0,030201	0,018646	-0,01006	-0,00038		
42,11	6,25	59,21	2,94	19,84	11,17	-4,850	56,66	3,28	20,86	10,66	-4,850	-0,04501	0,103659	0,048897	-0,04784	0,00019		
41,98	5,70	51,36	3,88	23,35	9,38	-5,094	50,99	3,95	24,09	9,23	-5,094	-0,00726	0,017722	0,030718	-0,01625	0,00092		



**Tabela 4.** Comparação entre as frações mássicas (%m/m) para os sistemas formados por  $[C_2min]BF_4 + Na_3C_6H_5O_7 + H_2O / (NH_4)_3C_6H_5O_7 / Na_2C_4H_4O_6 / Na_2C_4H_4O_4 + H_2O$  através do modelo já existente e através do novo modelo desenvolvidos a partir da equação (18)

Dados obtidos através do modelo SABSIMULATION							Dados obtidos através do modelo existente					Erro   %				
Composição Total		Fase Superior		Fase Inferior			Fase Superior		Fase Inferior			Fase Superior		Fase Inferior		
$w_1$	$w_2$	$w_1^t$	$w_2^t$	$w_1^b$	$w_2^b$	<i>ILA</i>	$w_1^t$	$w_2^t$	$w_1^b$	$w_2^b$	<i>ILA</i>	$w_1^t$	$w_2^t$	$10w_1^b$	$100w_2^b$	<i>ILA</i>
<b><math>[C_2min]BF_4 + Na_3C_6H_5O_7 + H_2O</math></b>																
39,94	8,50	67,17	1,04	21,87	13,53	-3,626	67,17	1,04	21,87	13,53	-3,63	0	0	0	0	0,00085
40,05	7,04	53,18	3,37	31,18	9,56	-3,554	53,18	3,37	31,18	9,56	-3,55	0	0	0	0	-0,00116
40,07	7,47	58,70	2,31	27,33	11,06	-3,585	58,70	2,31	27,34	11,06	-3,58	0	0	-0,03659	0	-0,00143
40,00	7,89	62,11	1,75	24,59	12,25	-3,573	62,15	1,74	24,56	12,25	-3,58	-0,0644	0,571429	0,122001	0	0,00186
<b><math>[C_2min]BF_4 + (NH_4)_3C_6H_5O_7 + H_2O</math></b>																
40,08	11,97	78,11	0,14	16,49	19,43	-3,194	78,11	0,24	16,49	19,43	-3,19	0	0	0	0	-0,0013
40,46	9,93	69,78	1,03	21,09	15,92	-3,269	69,77	1,03	21,1	15,92	-3,27	0,014331	0	-0,04742	0	6,161E-06
39,97	11,00	74,35	0,48	18,68	17,64	-3,244	74,35	0,48	18,68	17,64	-3,24	0	0	0	0	-0,00128
40,16	10,49	72,06	0,74	19,76	16,84	-3,248	72,06	0,74	19,76	16,84	-3,25	0	0	0	0	0,00047
<b><math>[C_2min]BF_4 + Na_2C_4H_4O_6 + H_2O</math></b>																
42,47	8,51	60,10	3,00	23,07	14,70	-3,164	60,11	3,00	23,06	14,7	-2,76	-0,01664	0	0,043346	0	-0,1467
42,52	9,04	64,44	2,16	19,66	16,34	-3,157	64,43	2,16	19,67	16,34	-2,75	0,015518	0	-0,05086	0	-0,1483
42,45	9,54	67,76	1,60	17,37	17,56	-3,157	67,75	1,6	17,38	17,56	-2,74	0,014758	0	-0,05757	0	-0,1522
42,55	9,97	70,04	1,26	15,31	18,76	-3,127	70,04	1,26	15,31	18,76	-2,74	0	0	0	0	-0,14139
<b><math>[C_2min]BF_4 + Na_2C_4H_4O_4 + H_2O</math></b>																
45,19	7,04	75,25	1,22	29,46	10,13	-5,139	75,25	1,22	29,46	10,13	-5,14	0	0	0	0	0,00016
45,00	7,50	78,26	1,01	26,67	11,13	-5,097	78,27	1,01	26,66	11,13	-5,10	-0,01278	0	0,037495	0	0,00042
45,14	6,58	71,01	1,57	32,90	8,99	-5,136	71	1,57	32,9	8,99	-5,13	0,014083	0	0	0	-0,0011
45,00	7,75	80,57	0,87	25,42	11,60	-5,139	80,56	0,87	25,42	11,6	-5,14	0,012412	0	0	0	3,988E-05

**Tabela 5.** Frações mássicas (%m/m) para os sistemas formados por  $[C_3min]BF_4 + Na_3C_6H_5O_7 + H_2 / (NH_4)_3C_6H_5O_7 / Na_2C_4H_4O_6 / Na_2C_4H_4O_4 + H_2O$  através do modelo já existente e através do novo modelo desenvolvido e para a equação (18)

Dados obtidos através do modelo SABSIMULATION							Dados obtidos através do modelo existente					Erro   %				
Composição Total		Fase Superior		Fase Inferior			Fase Superior		Fase Inferior			Fase Superior		Fase Inferior		
$w_1$	$w_2$	$w_1^t$	$w_2^t$	$w_1^b$	$w_2^b$	<i>ILA</i>	$w_1^t$	$w_2^t$	$w_1^b$	$w_2^b$	<i>ILA</i>	$w_1^t$	$w_2^t$	$10w_1^b$	$100w_2^b$	<i>ILA</i>
<b><math>[C_3min]BF_4 + Na_3C_6H_5O_7 + H_2O</math></b>																
40,17	7,00	55,57	3,33	17,67	12,45	-4,155	55,57	3,33	17,67	12,45	-4,16	0	0	0	0	0,001033
40,27	7,30	58,2	2,98	16,57	13,11	-4,109	58,20	2,98	16,57	13,11	-4,11	0	0	0	0	0,000103
40,08	7,49	59,34	2,83	16,12	13,4	-4,088	59,34	2,83	16,12	13,4	-4,09	0	0	0	0	0,000261
39,95	6,70	52,8	3,71	19,35	11,57	-4,255	52,80	3,71	19,35	11,57	-4,26	0	0	0	0	0,001003
<b><math>[C_3min]BF_4 + (NH_4)_3C_6H_5O_7 + H_2O</math></b>																
39,95	10,02	61,39	3,36	13,36	18,42	-3,189	61,39	3,36	13,36	18,42	-3,19	0	0	0	0	0,000237
39,88	10,96	64,9	2,96	12,31	19,63	-3,154	65,13	2,94	12,06	19,66	-3,17	-0,35439	0,675676	2,030869	-0,15283	0,004804
39,95	9,47	58,25	3,74	14,03	17,73	-3,160	58,25	3,74	14,03	17,73	-3,16	0	0	0	0	-0,000262
39,92	11,52	68,41	2,6	11,63	20,53	-3,166	68,41	2,60	11,63	20,53	-3,17	0	0	0	0	0,001022
<b><math>[C_3min]BF_4 + Na_2C_4H_4O_6 + H_2O</math></b>																
37,40	9,01	49,59	5,27	15,39	15,87	-3,226	49,59	5,27	15,39	15,87	-3,23	0	0	0	0	0,0011098
37,44	9,48	52,46	4,86	14,53	16,65	-3,217	52,46	4,86	14,53	16,65	-3,22	0	0	0	0	0,0008903
37,00	8,75	46,92	5,67	16,08	15,31	-3,199	46,95	5,67	16,02	15,32	-3,21	-0,06394	0	0,373134	-0,06532	0,0033737
37,36	8,48	45,82	5,85	16,33	15,12	-3,181	45,82	5,85	16,33	15,12	-3,18	0	0	0	0	-0,0003867
<b><math>[C_3min]BF_4 + Na_2C_4H_4O_4 + H_2O</math></b>																
42,21	6,00	54,49	3,53	21,88	10,15	-4,925	54,49	3,53	21,88	10,15	-4,93	0	0	0	0	0,000815
42,06	6,47	59,32	2,98	20,38	10,93	-4,898	59,32	2,98	20,38	10,93	-4,9	0	0	0	0	0,0003850
42,11	6,25	58,94	3,02	20,18	11,04	-4,832	56,66	3,28	20,86	10,66	-4,85	3,868341	-8,60927	-3,36967	3,442029	0,0035221
41,98	5,70	50,99	3,95	24,09	9,23	-5,094	50,99	3,95	24,09	9,23	-5,09	0	0	0	0	-0,000922

As composições de equilíbrio para os sistemas estudados, com quatro tipos de diferentes sais  $Na_3C_6H_5O_7 / (NH_4)_3C_6H_5O_7 / Na_2C_4H_4O_6 / Na_2C_4H_4O_4$  e os líquidos iônicos tetrafluorborato de 1-etil-3metilimidazólio  $[C_2min]BF_4$  e tetrafluorborato de 1-propil-3metilimidazólio  $[C_3min]BF_4$  são apresentados nas Tabelas (2), (3), (4) e (5) em que os dados referentes aos componentes das fases estão expressos em termos de porcentagem mássica. Quatro linhas de amarração foram determinadas para cada sistema estudado. As LA's representam a diferença entre a concentração de sal orgânico e de LI nas fases superior e inferior, quanto maior a LA, maior é a concentração de LI na fase superior e concentração do sal na fase inferior.

O modelo criado para determinação de composições de equilíbrio a partir da equação (16) equação de ajuste da curva binodal, não apresentou bons resultados de simulação, sendo que, para algumas linhas de amarração o resultado encontrado para alguns componentes apresentaram valores negativos, enquanto outros, o erro encontrado foi consideravelmente alto, dessa forma os resultados obtidos para o modelo desenvolvido a partir da equação (16) para os sistemas  $Na_3C_6H_5O_7 / (NH_4)_3C_6H_5O_7 / Na_2C_4H_4O_6 / Na_2C_4H_4O_4 + H_2O + [C_2min]BF_4$  e  $Na_3C_6H_5O_7 / (NH_4)_3C_6H_5O_7 / Na_2C_4H_4O_6 / Na_2C_4H_4O_4 + H_2O + [C_3min]BF_4$  não foram satisfatórios.

As composições de equilíbrio apresentadas na Tabela (2) para o sistema constituído de  $Na_3C_6H_5O_7 / (NH_4)_3C_6H_5O_7 / Na_2C_4H_4O_6 / Na_2C_4H_4O_4 + H_2O + [C_2min]BF_4$  e na Tabela (3) para o sistema constituído de  $Na_3C_6H_5O_7 / (NH_4)_3C_6H_5O_7 / Na_2C_4H_4O_6 / Na_2C_4H_4O_4 + H_2O + [C_3min]BF_4$ , para o modelo de simulação, SABSIMULATION, criado a partir da equação (17) apresentou bons resultados de simulação quando comparado ao modelo já existente e utilizado em diversos trabalhos, onde o erro obtido com a finalidade de verificação de modelos foi pequeno.

A partir dos dados apresentados na Tabela (4) para o sistema constituído de  $Na_3C_6H_5O_7 / (NH_4)_3C_6H_5O_7 / Na_2C_4H_4O_6 / Na_2C_4H_4O_4 + H_2O + [C_2min]BF_4$  e na Tabela (5) para o sistema constituído de  $Na_3C_6H_5O_7 / (NH_4)_3C_6H_5O_7 / Na_2C_4H_4O_6 / Na_2C_4H_4O_4, H_2O + [C_3min]BF_4$  observa-se que, o modelo criado a partir da equação 18, SABSIMULATION, apresentou bons resultados para as composições de equilíbrio no sistema aquoso bifásico, quando comparado ao outro modelo já existente disponível na literatura e citado por outros autores HAN, *et al.*, (2012); WANG *et al.*, (2010); WANG, *et al.* (2013); onde para algumas linhas de amarração o erro encontrado foi igual a zero, enquanto para outras, os erros foram

muito baixos. A inclinação da linha de amarração (ILA), variável dependente ou de resposta, obtida através do modelo SABSIMULATION, quando comparado ao modelo existente apresentou um erro pequeno, assim pode-se afirmar que o modelo SABSIMULATION apresentou resultados satisfatórios quanto a finalidade de verificação.

Dessa forma, o modelo de simulação que obteve os melhores resultados para determinação das composições de equilíbrio no sistema aquoso bifásico para os sistemas estudados foi o modelo desenvolvido a partir das equações (17) e (18), sendo que, o erro encontrado para o primeiro modelo (17), apresenta um erro consideravelmente baixo, enquanto o segundo modelo (18), apresentou erros iguais ou próximos à zero para a maioria das linhas de amarração estudadas.

No trabalho de WANG, *et al.* (2013), os componentes utilizados para obtenção dos dados de equilíbrio de fases dos sistemas foram  $[C_n min]BF_4$  (n=2,4) +  $ZnSO_4/MgSO_4/Li_2SO_4 + H_2O$  a 298,15 K.

Os resultados obtidos através do modelo de simulação já existente foram comparados com o novo modelo desenvolvido nas tabelas abaixo para a equação (18).

**Tabela 6.** Comparação entre as frações mássicas (%m/m) para os sistemas formados por  $[C_2min] BF_4 + ZnSO_4 / MgSO_4 / Li_2SO_4 + H_2O$  através do modelo existente e através do novo modelo desenvolvido a partir da equação (18)

Dados obtidos através do modelo SABSIMULATION							Dados obtidos através do modelo existente					Erro [%]				
Composição Total		Fase Superior		Fase Inferior			Fase Superior		Fase Inferior			Fase Superior		Fase Inferior		
$w_1$	$w_2$	$w_1^t$	$w_2^t$	$w_1^b$	$w_2^b$	<i>ILA</i>	$w_1^t$	$w_2^t$	$w_1^b$	$w_2^b$	<i>ILA</i>	$w_1^t$	$w_2^t$	$10w_1^b$	$100w_2^b$	<i>ILA</i>
<b><math>[C_2min]BF_4 + ZnSO_4 + H_2O</math></b>																
33,78	14,09	69,88	0,28	3,04	25,35	-2,666	69,89	0,28	3,03	25,35	-2,67	0,014308	0	-0,33003	0	0,1447
34,04	15,76	74,00	0,18	1,87	27,75	-2,616	74,00	0,18	1,87	27,75	-2,62	0	0	0	0	0,1431
33,98	17,00	77,22	0,14	1,36	29,93	-2,546	77,22	0,14	1,36	29,23	-2,61	0	0	0	-2,3948	2,4332
34,07	17,55	78,74	0,10	1,22	29,71	-2,618	78,74	0,10	1,22	29,71	-2,62	0	0	0	0	0,0750
<b><math>[C_2min]BF_4 + MgSO_4 + H_2O</math></b>																
38,31	11,53	76,10	0,10	1,40	23,30	-3,37	76,13	0,1	1,37	22,3	-3,37	0,039406	0	-2,18978	-4,4843	4,4561
34,69	11,90	73,60	0,14	1,72	21,57	-3,35	73,6	0,14	1,72	21,57	-3,35	0	0	0	0	-0,1246
34,95	12,97	77,51	0,07	1,19	22,88	-3,35	77,51	0,08	1,19	22,88	-3,35	0	12,5	0	0	0,1223
35,13	13,63	79,51	0,05	0,96	23,59	-3,34	79,51	0,05	0,96	23,59	-3,34	0	0	0	0	0,0936
<b><math>[C_2min]BF_4 + Li_2SO_4 + H_2O</math></b>																
45,01	6,89	72,34	0,54	6,29	15,94	-4,3	72,54	0,50	6,00	16,00	-4,3	0,27571	-8	-4,83333	0,375	0,25672
44,96	8,50	80,53	0,19	4,68	17,48	-4,42	80,69	0,21	4,5	17,45	-4,42	0,19829	9,52381	-4	-0,17192	0,74821
44,98	9,00	83,08	0,12	4,12	18,11	-4,42	83,25	0,14	3,93	18,09	-4,42	0,204204	14,28571	-4,83461	-0,11056	0,69898
44,96	9,58	86,39	0,05	3,71	18,62	-4,48	86,55	0,07	3,55	18,60	-4,48	0,184864	28,57143	-4,50704	-0,10753	0,61735

**Tabela 7.** Comparação entre as frações mássicas (%m/m) para os sistemas formados por  $[C_4min]BF_4 + ZnSO_4/MgSO_4/Li_2SO_4 + H_2O$  do modelo já existente e através do novo modelo desenvolvido a partir da equação (18)

Dados obtidos através do modelo SABSIMULATION							Dados obtidos através do modelo existente					Erro [%]				
Composição Total		Fase Superior		Fase Inferior			Fase Superior		Fase Inferior			Fase Superior		Fase Inferior		
$w_1$	$w_2$	$w_1^t$	$w_2^t$	$w_1^b$	$w_2^b$	<i>ILA</i>	$w_1^t$	$w_2^t$	$w_1^b$	$w_2^b$	<i>ILA</i>	$w_1^t$	$w_2^t$	$10w_1^b$	$100w_2^b$	<i>ILA</i>
<b><math>[C_4min]BF_4 + ZnSO_4 + H_2O</math></b>																
35	6,15	69,09	0,33	10,55	10,46	-5,802	69,09	0,33	10,55	10,46	-5,78	-0,202634	0	0,947867	0	-0,390426
34,87	6,58	72,31	0,28	9,77	10,97	-5,848	72,31	0,28	9,77	10,97	-5,85	0,0138293	0	-0,102354	0	0,0263845
34,95	7,26	76,64	0,23	8,71	11,81	-5,865	76,64	0,23	8,71	11,81	-5,87	0,0130480	0	0	0	0,0803241
35,01	7,79	80,61	0,19	7,89	12,5	-5,906	80,61	0,19	7,89	12,5	-5,91	0,0124054	0	0	0	0,0578677
<b><math>[C_4min]BF_4 + MgSO_4 + H_2O</math></b>																
39,98	5,74	73,04	0,11	7,57	11,12	-5,946	73,04	0,11	7,57	11,12	-5,95	0	0	0	0	0,060296
40,03	6,01	74,97	0,09	7,41	11,54	-5,900	74,97	0,09	7,41	11,54	-5,9	0	0	0	0	-0,007401
40,21	6,35	76,53	0,07	7,25	12,05	-5,782	76,53	0,07	7,25	12,05	-5,78	0	0	0	0	-0,051412
39,57	6,85	78,49	0,05	7,14	12,51	-5,726	78,45	0,05	7,17	12,51	-5,72	-0,050987	0	0,418410	0	-0,110563
<b><math>[C_4min]BF_4 + Li_2SO_4 + H_2O</math></b>																
39,98	7,58	84,16	0,19	5,81	13,37	-5,944	84,78	0,15	5,33	13,40	-6	0,7313045	-26,6666	-9,005628	0,22388059	0,9231158
40,15	8,35	88,30	0,11	5,78	14,07	-5,911	89,15	0,11	5,17	14,10	-6	0,9534492	0	-11,79883	0,21276595	1,4804202
40,35	9,20	91,54	0,09	5,82	15,05	-5,729	92,75	0,09	5,00	15,07	-5,86	1,3045822	0	-16,4	0,13271400	2,2193425
40,02	9,60	93,10	0,08	5,85	15,38	-5,702	94,5	0,08	4,95	15,40	-5,85	1,4814814	0	-18,181818	0,12987013	2,5194123

As composições de equilíbrio para os sistemas estudados, com três tipos de diferentes sais  $ZnSO_4 / MgSO_4 / Li_2SO_4$  e os líquidos iônicos tetrafluorborato de 1-etil-3metilimidazólio  $[C_2min]BF_4$  e tetrafluorborato de 1-butil-3metilimidazólio  $[C_4min]BF_4$ , apresentadas nas Tabelas (6), e (7), em que os dados referentes aos componentes das fases estão expressos em termos de porcentagem mássica. Quatro linhas de amarração foram determinadas para cada sistema estudado.

O modelo criado para determinação de composições de equilíbrio a partir da equação (16), não apresentou bons resultados de simulação, sendo que, para certas linhas de amarração o resultado encontrado para alguns componentes obteve valores negativos para concentração de líquido iônico na fase superior e inferior,  $w_1t$  e  $w_1b$ , respectivamente, enquanto que, para a concentração de sal na fase superior e inferior,  $w_2t$  e  $w_2b$ , respectivamente, o erro encontrado foi elevado para verificação de modelos, dessa forma os resultados obtidos a partir do modelo criado para a equação (16) foram insatisfatórios.

O modelo de simulação criado a partir da equação (17) forneceu variáveis de resposta com valores negativos ou com o valor do erro bastante elevado para todos os sistemas aquosos bifásicos estudados.

A partir dos dados apresentados na Tabela (6) para o sistema constituído de  $ZnSO_4 / MgSO_4 / Li_2SO_4 + H_2O + [C_2min]BF_4$  e na Tabela (7) para o sistema constituído de  $ZnSO_4 / MgSO_4 / Li_2SO_4 + H_2O + [C_4min]BF_4$ , observa-se que, o modelo criado a partir da equação 18 apresentou bons resultados para as composições de equilíbrio no sistema aquoso bifásico, quando comparado ao outro modelo já existente utilizado em trabalhos tomados como referência, onde para algumas linhas de amarração o erro encontrado foi igual ou próximo a zero.

A inclinação da linha de amarração, uma medida de como a composição das fases pode variar com a alteração de uma propriedade termofísica (CARVALHO, 2004), apresentou um resultado satisfatório para verificação de modelos, a partir do modelo desenvolvido através da equação (18), pois os valores da ILA encontrados para o modelo já existente utilizado por HAN, *et al.*, (2012); WANG *et al.*, (2010); WANG, *et al.* (2013); e para o SABSIMULATION apresentaram valores praticamente idênticos, ou seja, o erro encontrado apresentou valores praticamente iguais a zero.

Dessa forma, os resultados obtidos para o modelo desenvolvido a partir das equações (16) e (17) apresentou um valor elevado para o erro, para a primeira equação e não apresentou bons resultados para variadas composições no sistema aquoso bifásico, respectivamente. Mas as composições de fase e a inclinação da linha de amarração obtida a partir do modelo desenvolvido através da equação (18), utilizada para ajuste da curva binodal, apresentou um erro relativamente baixo para todos os sistemas aquosos bifásicos estudados.

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas de (2) a (7), pode-se observar que a concentração de LI na fase inferior para a maioria dos sistemas, é muita baixa, e em alguns casos, o LI é quase totalmente excluído dessa fase, enquanto que o comportamento contrário é observado na fase superior. O fenômeno de exclusão do LI na fase inferior foi observado para SAB's formado por tetrafluorborato de 1-etil-3metilimidazólio {[Emin]BF<sub>4</sub>} + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + água e tetrafosfoborato de 1-etil-3metilimidazólio {[Pmin]BF<sub>4</sub>} + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + água (YU *et al.*, 2011). A composição total do sistema não tem efeito significativo sobre a inclinação das linhas de amarrações, o que implica que as LA's são paralelas entre si.

No trabalho de (WANG *et al.*, 2010), onde os dados binodais para o etanol + K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/K<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>/Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> + água foram determinadas experimentalmente em 298,15K.

Os resultados obtidos através do novo modelo criado foram comparados com os dados do modelo existente para diferentes sistemas na tabela (8) para a equação (18).



**Tabela 8.** Comparação entre as frações mássicas (%m/m) para os sistemas formados por Etanol (1) +  $K_3PO_4/K_3C_6H_5O_7/Na_3C_6H_5O_7$  (2) + água (3) a T=298,15K obtidos através do modelo já existente e através do novo modelo desenvolvido a partir da equação (18)

Dados obtidos através do modelo SABSIMULATION							Dados obtidos através do modelo existente					Erro [%]				
Composição Total		Fase Superior		Fase Inferior			Fase Superior		Fase Inferior			Fase Superior		Fase Inferior		
$w_1$	$w_2$	$w_1^t$	$w_2^t$	$w_1^b$	$w_2^b$	<i>ILA</i>	$w_1^t$	$w_2^t$	$w_1^b$	$w_2^b$	<i>ILA</i>	$w_1^t$	$w_2^t$	$10w_1^b$	$100w_2^b$	<i>ILA</i>
<b><i>Etanol (1) + <math>K_3PO_4</math>(2)</i></b>																
26,78	16,04	51,00	1,16	2,88	30,72	-1,627	51	1,16	2,88	30,72	-1,6279	0	0	0	0	0,001505
31,08	17,98	61,35	0,37	1,40	35,27	-1,717	61,35	0,37	1,40	35,27	-1,719	0	0	0	0	0,071842
31,21	12,00	47,77	1,58	3,44	29,49	-1,588	47,77	1,58	3,44	29,49	-1,5886	0	0	0	0	0,017651
31,13	15,97	56,87	0,63	1,93	33,34	-1,679	56,87	0,63	1,93	33,34	-1,6774	0	0	0	0	-0,13167
24,04	15,99	46,07	1,85	3,63	29,10	-1,557	46,07	1,85	3,63	29,10	1,5578	0	0	0	0	0,023675
<b><i>Etanol (1) + <math>K_3C_6H_5O_7</math> (2)</i></b>																
31,00	16,01	42,08	7,41	14,10	29,15	-1,287	42,08	7,41	14,10	29,15	-1,2868	0	0	0	0	-0,01776
30,97	18,00	48,58	4,55	10,46	33,66	-1,309	48,58	4,55	10,46	33,66	-1,3095	0	0	0	0	-0,00119
30,97	22,03	58,19	1,89	6,38	40,24	-1,350	58,19	1,89	6,38	40,24	-1,351	0	0	0	0	0,001641
34,00	22,00	62,62	1,16	5,03	43,10	-1,373	62,62	1,16	5,03	43,10	-1,3729	0	0	0	0	-0,01836
36,02	22,01	65,11	0,85	4,20	45,18	-1,374	65,11	0,85	4,20	45,18	-1,3741	0	0	0	0	0,006325
<b><i>Etanol (1) + <math>Na_3C_6H_5O_7</math>(2)</i></b>																
30,98	14,00	42,89	4,49	8,56	31,93	-1,251	42,89	4,49	8,56	31,93	-1,2511	0	0	0	0	0,000536
29,00	16,05	44,27	3,99	8,15	32,53	-1,265	44,27	3,99	8,15	32,53	-1,2657	0	0	0	0	0,008521
30,97	16,00	48,33	2,78	7,07	34,20	-1,313	48,33	2,78	7,07	34,20	-1,3132	0	0	0	0	0,001803
28,96	18,00	49,70	2,45	6,83	34,60	-1,333	49,70	2,45	6,83	34,60	-1,3334	0	0	0	0	-0,00278

As composições de equilíbrio para os sistemas estudados, com três tipos de diferentes sistemas aquosos bifásicos  $etanol + K_3PO_4/K_3C_6H_5O_7/Na_3C_6H_5O_7 + \text{água}$  são apresentados na Tabela (8), em que os dados referentes aos componentes das fases estão expressos em termos de porcentagem mássica. Cinco linhas de amarração foram determinadas para o sistema aquoso bifásico  $etanol + K_3PO_4/K_3C_6H_5O_7 + \text{água}$  e quatro linhas de amarração foram determinadas para o sistema  $etanol + Na_3C_6H_5O_7 + \text{água}$ . Esse sistema aquoso bifásico apresenta uma diferença em relação aos outros já citados, pois este utiliza o álcool como componente enquanto os outros utilizam líquido iônico.

Os modelos SABSIMULATION criados a partir das equações (16) e (17), não apresentaram bons resultados, assim como para os modelos citados anteriormente nas Tabelas de (2) a (7), os valores das composições de álcool e sal apresentam-se, ora negativos ora com valores relativamente alto, apresentado dessa forma, erros elevados, não satisfazendo a finalidade desejada, ou seja, a verificação do modelo SABSIMULATION.

Já para o modelo, criado a partir da equação (18), os valores encontrados para as composições de álcool e sal foram idênticos aos valores encontrados no modelo já existente utilizado em outros trabalhos, somente a variável independente correspondente a inclinação da Linha de Amarração (ILA), apresentou um erro muito próximo de zero.

O modelo SABSIMULATION desenvolvido a partir da equação (18), equação de ajuste da curva binodal, apresentou um valor para o erro baixo para todas as linhas de amarração utilizadas em diferentes sistemas aquosos bifásicos, o modelo desenvolvido a partir da equação (17) apresentou um erro baixo apenas para os sistemas aquosos bifásicos apresentados nas Tabelas (2) e (3) enquanto que, para os outros sistemas estudados o erro encontrado foi elevado, enquanto o modelo desenvolvido a partir da equação (16) apresentou composições de fases negativas ou erro elevado quando comparado ao modelo existente.

### 1.8.2 Validação de Modelos

Com a finalidade de validação dos modelos desenvolvidos, a partir das equações (16), (17) e (18) utilizadas para ajuste da curva binodal, alguns artigos foram tomados como referência, HAN, *et al.*, (2012); WANG *et al.*, (2010); WANG, *et al.* (2013); onde os dados experimentais de Sistemas Aquosos Bifásicos foram comparados com os dados obtidos através do modelo de simulação desenvolvido, SABSIMULATION. Esse modelo permite estimar as

concentrações dos componentes nas fases superiores e inferiores, o comprimento e inclinação da linha de amarração (CLA e ILA) e gráfico do diagrama de fases dos diferentes sistemas aquosos bifásicos, além de fornecer os parâmetros de ajuste da curva binodal, que são obtidas através de outros programas. Assim com a validação do modelo desenvolvido, SABSIMULATION, é possível obter através de um único programa inúmeras variáveis e realizar a predição de Sistemas Aquosos Bifásicos, reduzindo o custo e etapas do experimento, obtendo variáveis dependentes em um tempo de resposta menor.

No trabalho de (MOATTAR et al., 2011), onde os dados binodais para o sal Citrato de Sódio e o Líquido Iônico  $[C_4 \text{ min}]Br$  -Brometo de 1-butil-3metilimidazólio + água foram determinados experimentalmente em 298,15K. As composições de equilíbrio para os sistemas estudados, com o sal Citrato de Potássio e o líquido iônico  $[C_4 \text{ min}]Br$  -Brometo de 1-butil-3metilimidazólio é apresentado na Tabela (9), em que os dados referentes aos componentes das fases estão expressos em termos de porcentagem mássica. Cinco linhas de amarração foram determinadas para o sistema com pH 5, 7 e 8, e quatro linhas de amarração foram determinadas para o sistema com pH 6.

Os resultados obtidos, para a linha de amarração, com seus valores de comprimento e inclinação, através do novo modelo criado, SABSIMULATION, foram comparados com os dados experimentais para diferentes valores de pH na tabela (9) para a equação (18).

**Tabela 9.** Comparação entre as frações mássicas (%m/m) para os sistemas formados por  $[C_4 \text{ min}]Br$  + Citrato de Potássio) + água (3) a  $T=298,15K$  obtidos através de dados experimentais e através do novo modelo desenvolvido a partir da equação (18)

Dados obtidos através do modelo SABSIMULATION								Dados obtidos experimentalmente						Erro					
Composição Total		Fase Superior		Fase Inferior				Fase Superior		Fase Inferior				Fase Superior		Fase Inferior			
$w_1$	$w_2$	$w_1^t$	$w_2^t$	$w_1^b$	$w_2^b$	$CLA$	$ILA$	$w_1^t$	$w_2^t$	$w_1^b$	$w_2^b$	$CLA$	$ILA$	$w_1^t$	$w_2^t$	$10w_1^b$	$100w_2^b$	$CLA$	$ILA$
<b>pH 5,00</b>																			
34,86	23,61	43,99	14,19	14,58	43,22	40,6	-1,05	39,56	18,13	24,41	34,99	22,66	-0,898	10,067	-27,8	-67,4	19,02	44,18	14,45
34,81	25,58	50,2	10,66	10,62	49,02	54,98	-1,04	46,188	12,662	16,926	45,873	44,26348	-0,8810	7,99	-18,7	-59,3	6,417	19,49	15,28
34,78	27,84	55,65	9,12	7,2	54,39	67,02	-1,05	52,00	8,9014	12,018	54,700	60,798	-0,873	6,5514	2,396	-66,9	-0,57	9,283	16,84
34,54	29,76	58,89	6,94	5,8	57,83	73,98	-1,03	54,60	7,5253	10,863	57,107	66,116	-0,8821	7,2840	-8,43	-87,2	1,249	10,62	14,37
33,86	32,43	62,41	6,08	5,02	60,33	79,82	-1,03	58,094	5,9482	9,3796	60,469	73,1142	-0,8934	6,915	2,167	-86,8	-0,23	8,401	13,25
<b>pH 6,00</b>																			
34,6	19,63	45,21	10,5	14,5	36,59	40,29	-1,18	44,418	11,203	15,99	35,28	37,249	-1,180	1,750	-6,696	-10,33	3,569	7,545	-0,014
34,93	21,83	53,32	6,06	8,77	44,21	58,65	-1,17	52,81	6,54	9,49	43,51	56,94	-1,1718	0,952	-8,075	-8,234	1,570	2,9012	-0,161
34,7	25,58	60,71	3,18	5,46	50,76	72,91	-1,16	60,39	3,819	5,808	50,04	71,530	-1,181	0,510	-20,11	-6,38	1,4168	1,892	-1,818
34,82	29,95	67,95	1,74	3,32	58,22	85,83	-1,14	68,35	2,087	2,932	57,87	85,97	-1,172	-0,6004	-19,98	11,683	0,5984	-0,173	-2,883
<b>pH 7,00</b>																			
34,69	18,12	48,69	7,18	12,09	35,06	46,01	-1,31	47,674	7,9351	13,729	33,890	42,730	-1,307	2,0860	-10,51	-13,54	3,335	7,126	0,168
34,48	21,85	58,54	3,36	7,57	41,94	63,93	-1,32	58,335	3,722	7,798	41,546	63,124	-1,336	0,3488	-10,7	-3,01	0,937	1,259	-1,219
34,83	25,38	66,03	1,66	5,86	47,56	75,68	-1,31	67,295	1,813	5,883	47,412	76,489	-1,346	-1,916	-9,234	-0,395	0,311	-1,07	-2,80
34,27	29,68	70,69	0,9	4,26	53,25	84,57	-1,27	72,59	1,138	3,877	53,05	86,128	-1,323	-2,700	-26,46	8,990	0,366	-1,84	-4,228
<b>pH 8,00</b>																			
35,14	18,02	52,16	5,83	9,62	37,05	52,77	-1,36	51,833	5,8083	10,109	37,083	52,144	-1,334	0,6255	0,372	-5,088	-0,091	1,184	1,905
35,14	21,98	60,1	2,69	4,99	45,33	69,67	-1,29	59,798	3,226	5,354	44,680	68,429	-1,313	0,5016	-19,95	-7,296	1,433	1,780	-1,813
34,37	25,52	65,35	1,56	3,51	49,27	78,11	-1,3	67,354	1,742	3,509	49,089	79,485	-1,348	-3,067	-11,69	0,025	0,366	-1,761	-3,728
34,8	29,99	71,71	0,7	2,02	56,34	89,17	-1,25	72,094	1,1382	1,8784	55,945	89,074	-1,281	-0,536	-62,6	7,009	0,699	0,107	-2,491
34,42	33,96	74,66	0,43	0,92	61,87	95,99	-1,2	74,733	0,881	0,859	61,494	95,558	-1,218	-0,098	-10,9	6,619	0,606	0,449	-1,564

O modelo criado para determinação de composições de equilíbrio a partir das equações (16) e (17), não apresentaram bons resultados de simulação para todas as faixas de pH estudadas, sendo que, para certas linhas de amarração o resultado encontrado para alguns componentes obteve valores negativos ou o erro encontrado foi elevado, dessa forma os resultados obtidos a partir do modelo criado para a equação (16) e (17) apresentaram um erro elevado.

A partir dos dados apresentados na Tabela (9), observa-se que, o modelo criado a partir da equação (18) apresentou bons resultados para as composições de equilíbrio no sistema aquoso bifásico, quando comparado aos dados experimentais obtidos no trabalho de (MOATTAR et al., 2011). Os melhores resultados foram observados para o sistema aquoso bifásico no pH 8,0, onde as concentrações de líquido iônico e sal nas fases superiores e inferiores, CLA e ILA, obtidas experimentalmente e através do SABSIMULATION foram muito parecidas, apresentando um baixo valor para o erro. Para o sistema aquoso bifásico no pH 5,0, os valores do CLA e ILA e as concentrações superiores e inferiores de líquido iônico e sal, apresentaram valores contrastantes, portanto o erro encontrado foi alto. Para os sistemas aquosos bifásicos, com valores de pH iguais a 6 e 7, o erro encontrado foi baixo, sendo que não houve diferenças significativas para os valores das variáveis encontradas, entre esses dois pH.

Com a diminuição do pH para 5,0, a curva é deslocada em direção a concentrações maiores de LI e sal, diminuindo assim, a região de separação de fases, esse pode ser o motivo do valor elevado para o erro. Ananthapadmanabhan e Goddard (1987) postularam que ânions com uma maior valência são melhores agentes salting-out do que ânions de valência mais baixa, pois quanto maior a valência, o ânion torna-se mais hidratado e, assim, diminui a quantidade disponível de água para hidratar o LI. Essa mesma tendência foi observada por Mourão et al. (2012) ao investigar o efeito dos sais  $K_3PO_4$ ,  $K_2HPO_4$ ,  $K_2HPO_4 + KH_2PO_4$  e  $KH_2PO_4$  em curvas binodais.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 9, pode-se observar que a concentração de LI na fase inferior para os dados obtidos experimentalmente e através do modelo para maioria dos sistemas, é muita baixa, e em alguns casos, o LI é quase totalmente excluído dessa fase, enquanto que o comportamento contrário é observado na fase superior. A exclusão é mais pronunciada com o aumento do pH. O fenômeno de exclusão do LI na fase inferior foi observado para SAB's formado por tetrafluorborato de 1-etil-3metilimidazólio {[Emin]BF<sub>4</sub>} + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + água e tetrafosfoborato de 1-etil-3metilimidazólio {[Pmin]BF<sub>4</sub>} +

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  + água (YU et al., 2011). A composição total do sistema não tem efeito significativo sobre a inclinação das linhas de amarrações, o que implica que as LAs são paralelas entre si. Neste estudo, pode-se observar que à medida que aumenta o valor de pH o CLA também aumenta, aumentando o efeito salting-out do LI, e conseqüentemente, aumentando a diferença de composição entre fases.

No trabalho de LI, et al. (2010), os componentes utilizados para obtenção dos dados de equilíbrio de fases dos sistemas aquosos bifásicos foram tetrafluorborato de 1-etil-3metilimidazólio  $[\text{Bmin}]\text{BF}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$  a 298,15 K.

Os resultados obtidos através de dados experimentais foram comparados com o novo modelo desenvolvido na tabela abaixo para a equação (18).

**Tabela 10.** Comparação entre as frações mássicas (%m/m) para os sistemas formados por  $[Bmin]BF_4 + Na_2CO_3/NaH_2PO_4$  a T= 298,15 K.

Dados obtidos através do modelo SABSIMULATION								Dados obtidos experimentalmente						Erro					
Composição Total		Fase Superior		Fase Inferior				Fase Superior		Fase Inferior				Fase Superior		Fase Inferior			
$w_1$	$w_2$	$w_1^t$	$w_2^t$	$w_1^b$	$w_2^b$	CLA	ILA	$w_1^t$	$w_2^t$	$w_1^b$	$w_2^b$	CLA	ILA	$w_1^t$	$w_2^t$	$10w_1^b$	$100w_2^b$	CLA	ILA
<b>Equação 16 <math>[Bmin]BF_4 + Na_2CO_3</math></b>																			
30,78	10,11	68,34	0,48	2,91	17,8	67,68	-3,78	69,154	0,2892	2,305	17,952	69,143	-3,784	-1,192	39,75	20,773	-0,856	-2,162	-0,123
30,2	12,01	68,67	0,47	2,58	19,89	68,88	-3,4	69,887	0,261	1,706	20,032	70,989	-3,448	-1,772	44,297	33,872	-0,714	-3,062	-1,430
31,35	14,52	69,58	0,44	2,25	24,05	71,35	-2,85	71,340	0,269	0,909	24,165	74,374	-2,947	-2,530	38,659	59,568	-0,478	-4,238	-3,421
<b>Equação 16 <math>[Bmin]BF_4 + NaH_2PO_4</math></b>																			
34,2	14,03	63,68	0,5	3,3	27,28	66,05	-2,25	57,868	0,922	9,392	26,798	54,949	-1,873	9,126	-84,4	-184,6	1,766	16,805	16,738
35,18	16,01	64,23	0,47	1,43	31,31	69,96	-2,04	54,336	1,3844	12,924	30,409	50,570	-1,426	15,403	-194,5	-803,8	2,875	27,714	30,061
32,58	17,4	64,98	0,43	0,16	34,05	73,02	-1,93	47,272	1,5363	17,878	32,964	43,031	-0,935	27,251	-257,2	-11074	3,187	41,069	51,541
<b>Equação 17 <math>[Bmin]BF_4 + Na_2CO_3</math></b>																			
30,78	10,11	68,34	0,48	2,91	17,8	67,68	-3,78	68,154	0,4341	2,5055	17,866	67,923	-3,765	0,272	9,5625	13,900	-0,374	-0,359	0,373
30,2	12,01	68,67	0,47	2,58	19,89	68,88	-3,4	68,403	0,4603	2,494	19,971	68,736	-3,377	0,3888	2,063	3,333	-0,410	0,208	0,647
31,35	14,52	69,58	0,44	2,25	24,05	71,35	-2,85	68,980	0,434	2,201	24,236	70,894	-2,805	0,861	1,227	2,16	-0,77	0,638	1,556
<b>Equação 17 <math>[Bmin]BF_4 + NaH_2PO_4</math></b>																			
34,2	14,03	63,68	0,5	3,3	27,28	66,05	-2,25	60,680	0,6417	3,054	27,141	63,427	-2,174	4,7107	-28,34	7,454	0,508	3,971	3,350
35,18	16,01	64,23	0,47	1,43	31,31	69,96	-2,04	62,325	0,552	1,324	31,228	68,279	-1,988	2,965	-17,61	7,412	0,2602	2,4016	2,5207
32,58	17,4	64,98	0,43	0,16	34,05	73,02	-1,93	63,854	0,438	0,145	34,041	72,027	-1,895	1,732	-2	8,937	0,024	1,359	1,765
<b>Equação 18 <math>[Bmin]BF_4 + Na_2CO_3</math></b>																			
30,78	10,11	68,34	0,48	2,91	17,8	67,68	-3,78	68,652	0,488	2,678	17,793	68,205	-3,812	-0,456	-1,72	7,958	0,037	-0,77	-0,85
30,2	12,01	68,67	0,47	2,58	19,89	68,88	-3,4	69,242	0,474	2,569	19,887	69,441	-3,434	-0,833	-0,93	0,418	0,015	-0,81	-1,01
31,35	14,52	69,58	0,44	2,25	24,05	71,35	-2,85	70,565	0,4443	2,2999	24,047	72,230	-2,892	-1,416	-0,97	-2,22	0,012	-1,23	-1,48
<b>Equação 18 <math>[Bmin]BF_4 + NaH_2PO_4</math></b>																			
34,2	14,03	63,68	0,5	3,3	27,28	66,05	-2,25	63,179	0,4935	3,4032	26,53Z	65,201	-2,295	0,7861	1,2866	-3,127	2,740	1,284	-2,029
35,18	16,01	64,23	0,47	1,43	31,31	69,96	-2,04	64,401	0,460	1,4490	29,815	69,4591	-2,144	-0,2662	1,9195	-1,33	4,7748	0,715	-5,126
32,58	17,4	64,98	0,43	0,16	34,05	73,02	-1,93	64,889	0,4267	0,159	33,408	72,647	-1,962	0,1400	0,766	0,0762	1,8854	0,5104	-1,689

As composições de equilíbrio para os sistemas estudados,  $[Bmin]BF_4 + Na_2CO_3 / NaH_2PO_4$  a  $T = 298,15$  K é apresentado na Tabela (10), em que os dados referentes aos componentes das fases estão expressos em termos de porcentagem mássica. Três linhas de amarração foram determinadas para os dois sistemas.

O modelo criado para determinação de composições de equilíbrio para os sistemas  $[Bmin]BF_4 + Na_2CO_3 / NaH_2PO_4$  a partir da equação (16) não apresentou bons resultados de simulação sendo que, o resultado encontrado para as três linhas de amarração para os dois sistemas apresentaram diferenças significativas entre o resultado experimental e os dados fornecidos pelo modelo. Enquanto que, para a equação (17) e (18), os resultados fornecidos pelo modelo, SABSIMULATION, foram parecidos com os dados experimentais, apresentando dessa forma, um erro pequeno.

O mesmo comportamento do sistema aquoso bifásico anterior, é observado no presente sistema, ou seja, a concentração de LI na fase inferior para maioria dos sistemas, é muito baixa, e em alguns casos, o LI é quase totalmente excluído dessa fase, enquanto que o comportamento contrário é observado na fase superior.

O modelo SABSIMULATION desenvolvido a partir da equação (18), equação de ajuste da curva binodal, apresentou um baixo valor para o erro em todas as linhas de amarração utilizadas em diferentes sistemas aquosos bifásicos, o modelo desenvolvido a partir da equação (17) apresentou bons resultados para apenas alguns sistemas, enquanto que, o modelo desenvolvido a partir da equação (16) não apresentou bom resultado para nenhum sistema aquoso bifásico estudado.



## CONCLUSÃO

Os programas computacionais apresentam-se como ferramentas técnicas a serem utilizadas para obtenção de dados em sistemas aquosos bifásicos, como agentes facilitadores desse processo, como forma de fornecer informação, explicação e predição.

O modelo SABSIMULATION, é uma ferramenta rápida, onde o tempo de processamento dos dados é aproximadamente vinte segundos e eficiente para a simulação em sistemas aquosos bifásicos, sua interface gráfica e as variáveis de resposta fornecidas pelo modelo são características que o tornam especialmente atrativo para profissionais que trabalham com SAB, desenvolvido a partir da equação de ajuste da curva binodal (18), mostrou-se eficiente para determinação de dados nos sistemas aquosos bifásicos e representa um avanço importante nas pesquisas, pois a obtenção das composições de equilíbrio é um processo demorado e com grande probabilidade de erros devido a algumas variáveis que podem influenciar nos resultados experimentais em laboratório, como as condições do meio, o manuseio inadequado de equipamentos, sendo possível eliminar etapas desnecessárias para o trabalho em laboratório, além de reduzir os resíduos e efluentes que seriam gerados com o experimento, onde a utilização de modelos fornece um tempo de resposta mais rápido e seguro.

Dessa forma, o modelo desenvolvido fornece dados que seriam obtidos por diversos programas diferentes com um menor tempo de resposta, as composições das fases superior e inferior, inclinação (ILA) e comprimento da linha de amarração (CLA), gráfico do Diagrama de Fases, parâmetros de ajuste da curva binodal, para variados sistemas aquosos bifásicos através de um único programa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIRRE, L. A. **Introdução à identificação de sistemas: técnicas lineares e não-lineares aplicadas a sistemas reais.** Belo Horizonte: UFMG, 2000. 554 p.
- ALBERTSSON, P. A. **Chromatography and Partitonff of cells and cell fragments.** Nature, 177, 771-774; 1956.
- ALBERTSSON, P.A. **Partition of cell and macromolecules.** New York: John Wiley, 1986
- ALBERTSSON, P-Ä. **Partition of Cell Particles and Macromolecules.** Stockolm: Almquist & Wiksells, 231 p. 1960.
- AMARESH, S. P.; SHREELA, M.; REGUPATHI, I.; MURUGESAN, T. **Liquid- Liquid Equilibrium of Poly (ethylene glycol) 4000 + diammonium Hydrogen Phosphate + Water at different temperatures.** J. Chem. Eng. Data 53, p. 1574–1578, 2008
- ANANTHAPADMANABHAN, K. P.; GODDARD, E. D. **Aqueous biphasic formation in polyethylene oxide-inorganic salt systems.** Langmuir. v. 3, p. 25-31, 1987.
- ANDRADE, R. O. B.; TACHIZAWA, T.; CARVALHO, A. B. **Gestão ambiental: enfoque Estratégico aplicado ao desenvolvimento sustentável.** 2. ed. São Paulo: Makron Books, 2002.
- ANNUNZIATA, O.; LOMAKIN, A.; PANDE, J.; OGUN, O.; BENEDEK, G. B. **Effect of polyethylene glycol on the liquid–liquid phase transition in aqueous protein solutions.** Biophysics, v. 99, n. 22, p. 14165-14170, 2002.

ANTUNES, F. **Uma nova abordagem para representações e identificações de classes de sistemas dinâmicos não-lineares**. 2007, 76f. Dissertação (mestrado em engenharia elétrica) Universidade Federal de Itajubá, Itajubá-MG, 2007.

ARAGÃO, A. P. **Modelagem e Simulação Computacional de Processos Produtivos: O caso da cerâmica vermelha de Campos dos Goytacazes**, RJ. Campos dos Goytacazes-RJ. (Dissertação de mestrado apresentado ao Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense-Engenharia de Produção).

ASENJO, J.A. **Separation Processes in Biotechnology**. Marcell Dekker Inc., New York, 801p.1990.

BAILEY, F. E.; KOLESKE, J. V.; **Alkylene Oxides and Their Polymers**; Marcel Dekker Inc, 1991.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2 ed. Porto Alegre. Bookman, 202, 602 p.

BANKS, J.; CARSON II, J.S. & NELSON, B.L. (1996) **Discrete-event system simulation**. 2. ed., New Jersey: Prentice Hall.

CARVALHO, D. D.T. **Metodologia de Análise do Desempenho da Usina de Concentração da Samarco Mineração S.A. Baseada em Simulação das Operações - Ouro Preto - UFOP**, 2003. (Dissertação - Mestrado – Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Engenharia de Minas. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral).

CARVALHO, C. C.; COIMBRA, J. S. R.; COSTA, I. A. F.; MINIM, L. H.; MAFFIA, M. C. **Equilibrium Data for PEG 4000 + Salt + Water Systems from (278.15 to 318.15)** J. Chem. Eng. Data, 52, p. 351-356, 2007.

CASTRO NETO, L, R. **Modelagem e Simulação da cadeia produtiva do minério de ferro**/L.R. Castro Neto. – ed. rev. – São Paulo, 2006. 191 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Transportes. Sistemas Logísticos.

CHAPRA, S. C. **Surface water-quality modeling**. Nova York: McGraw-Hill, 1997.

CHAPRA, S. C.; CANALE, R. P. **Introduction to computing for engineers**. 2. Ed. Nova York: McGraw-Hill, 1994.

CHAPRA, S. C.; CANALE, R. P. *Numerical methods for engineers with personal computers*. Nova York; McGraw-Hill, 1969.

CHAPRA, S. C.; CANALE, R. P. **Métodos numéricos para Engenharia**. 5. Ed. São Paulo: McGraw-Hill, 2008.

CHRISTOFOLETTI, A. **Modelagem de Sistemas Ambientais**. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 2000, 236p.

COIMBRA, J.S. R.; TEIXEIRA, J. **Engineering Aspects of Milk and Dairy Products**. Boca-Raton, CRC Press, 2009.

COSTA, S. A.; PESSOA JR., A.; ROBERTO, I. C. Xilanase Recovery. **Effect of extraction conditions on the aqueous two-phase system using experimental desing**. Applied Biochemistry and Biotechnology, v. 629, p. 70-72, 1998.

CRUZ, M. S.; CHUMPITAZ, L. D. A.; ALVES, J. G. L. F.; MEIRELLES, A. J. A. **Kinematic viscosities of Poly (ethylene glycols)**. J. Chem. Eng. Data, v. 45p.,61-63. 2000.

DA SILVA, C. A. S., COIMBRA, J. S. R., ROJAS, E. E. G., MINIM, L. A., DA SILVA, L. H. **M. Partitioning of caseino macropeptide in aqueous two-phase systems**. Journal of Chromatography B. v. 857, p. 205–210. 2007.

DA SILVA, L. H. M.; DA SILVA, M. C. H.; DE AQUINO, R. A. N.; FRANCISCO, K. R.; CARDOSO, M. V. C.; MINIM, L. A.; COIMBRA, J. S. R.; J. Phys. Chem. B, 110, p. 23540. 2006.

DA SILVA, L. H. M.; LOH, W. **Calorimetric investigation of te formation o aqueous two-phase systems in ternary mixtures of water, poly (ethylene oxide) and electrolytes (or dextran)**. J. Phys. Chem. B, v. 104, p. 10069- 10073, 2000.

DA SILVA, M. C. E; DA SILVA, L. H.M.; PAGGIOLI, F. J.; COIMBRA, J. C. R.; MINIM, L. A. **Sistema Aquoso Bifásico: Uma Alternativa Eficiente para Extração de Íons**. Quim.Nova, Vol. 29, No. 6, 1332-1339, 2006a.

DA SILVA, M. C. H.; DA SILVA L. H. M.; PAGGIOLI, F. J.; Anal. Sci. 2005, 21, 933.

DA SILVA, M. C. H.; DA SILVA, L. H. M.; JÚNIOR, J. A.; GUIMARÃES, R. O. MARTINS, J. P. **Liquid-liquid equilibrium of aqueous mixture of triblock copolymers L35 and F68 with Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, LiSO<sub>4</sub>, or MgSO<sub>4</sub>**. Journal chemical eng. Data,51, p. 2260-2264, 2006.

DOBRY, A.; BOYER-Kawenoki, F.; J. Polym. Sci. 1947, 2, 90.

DOBRY, A.; BULL. Soc. Chim. Belg. 1948, 57, 280.

FERREIRA, G. B.; EVANGELISTA, A. F.; JUNIO, J. B.S.; SOUZA, R. R.; CURVELO SANTANA, J. C.; TAMBOURGI, E. B.; JORDÃO, E. **Partitioning Optimization of Proteins from Zea mays Malt in ATPS PEG 6000/CaCl<sub>2</sub>**. Brazilian Archives of Biology and Technology, v. 50, n. 3, p. 557-564, 2007.

FREITAS, P., **Introdução à Modelagem e Simulação de Sistemas**, Visual Books Editora, Florianópolis, 2001.

GARCIA, C. **Modelagem e Simulação de Processos Industriais e de Sistemas Eletromecânicos** / Cláudio Garcia.- 2. Ed.rev. e ampl. – São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2005. – (Acadêmica: 11).

GAVIRA, M.O. (2003) **Simulação Computacional como uma Ferramenta de Aquisição de Conhecimento**. São Carlos 146p. Dissertação (mestrado)- Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

GRABER, T. A., GÁLVEZ, M. E., GALEQUILLOS, H. R., BENEDÍ, J. A. **Liquid-liquid equilibrium of the aqueous two-phase system water + PEG 4000 + lithium sulfate at different temperatures. Experimental determination and correlation**. J. Chem Eng Data, 49, 1661-1664, 2004.

GRABER, T. A.; GALLEGUILLOS, H.; ASENJO, J. A.; ANDREWS, B. a. **Refractive index, density and viscosity in the NaNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O+ Poly(ethylene glycol) system at various temperature**. J. Chem. Eng. Data, V. 47, p. 174-178, 2002.

GRABER, T. A.; MARIA, E. T.; ASENJO, J. A.; ANDREWS, B. A. **Influence of Molecular Weight of the Polymer on the Liquid-Liquid Equilibrium of the Poly(ethylene glycol) + NaNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O System at 298.15 K**. J. Chem. Eng. Data, 46, 765–768. 2001.

GREGORY, A. R.; ELLIOT, S.; LUDGE, P.; Journal of Applied Toxicology. v.1, 308 313, 1991.

GUNDUZ, U. **Evaluation of viscosidade of polymer-water solutions used in aqueous two-phase systems**. J. Chromatography B, 680, p. 262-266, 1996.

GUO, W., Wenlu MA, J., WANG, Y., HAN, J.; LI, Y., CANÇÃO, S. **Liquid-Liquid equilibrium of aqueous two-phase systems composed of hydrophilic alcohols (etanol/2-propanol/1-propanol) and  $MgSO_4/ZnSO_4$  at (303.15K and 303.15) K and correlation.** *Thermochimica Acta* 546 (2012) 8-15.

HAN, J.; WANG, Y.; YU, C.; LI, Y.; KANG, W.; YAN, Y.; **(Liquid-Liquid) equilibrium of (imidazolium ionic liquids + Organic salts) aqueous two-phase systems at T=298.15K and the influence of salts ionic liquids on the phase separation.** *J. Chem. Thermodynamics* 45 (2012) 59-67.

HAGHTALAB, A.; MOKHTARANI, B. **The new experimental data and a new thermodynamic model based on group contribution for correlation liquid liquid equilibria in aqueous two-phase systems of PEG and (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> or Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).** *Fluid Phase Equilibria*. 215, 151-161, 2004.

HAGHTALAB, A.; MOKHTARANI, B.; MAURER, G. **Experimental results and thermodynamic modeling of the partitioning of lysozyme, bovine serum albumin, and amylase in aqueous two-phase systems of PEG and K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> or Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.** *Journal chem. Eng. data*, 48, p. 1170-1177, 2003.

HARREL, C. R.; GHOSH, B. K.; BOWDEN, R. **Simulation using ProModel.** Boston: McGraw-Hill, 2000.

HATTI-KAUL, R. **Aqueous Two-phase Systems: A General Overview.** *Molecular Biotechnology*, v.19, p. 269-277, 2001.

HESPANHOL, I. et al. **Conservação e reúso de água: manual de orientações para o setor industrial.** FIESP, São Paulo, 2004.

HU, M.; ZHAI, Q.; LIU, Z.; XIA, S. **Liquid-Liquid and Solid-Liquid Equilibrium of the Ternary System Ethanol + Cesium Sulfate + Water at (10, 30, and 50) °C.** *Journal Chemical and Engineering Data*, v.48, n.6, p.1561-1564, 2003.

HUDDLESTON, J. G., WILLAUER, H. D., BOAZ K. R., ROGERS, R. D. **Separation and recovery of food coloring dyes using aqueous biphasic extraction chromatographic resins.** *J. Chromatogr. B*, 711, p. 237-244, 1998.

- JAYAPAL, M.; REGUPATHI, I; MURUGESAN, T. **Liquid-Liquid Equilibrium of Poly(ethylene glycol) 2000 + Potassium Citrate + Water at (25, 35, and 45) °C.** J. Chem. Eng. Data. 52, p. 56-59, 2007
- KAUL, A.; PEREIRA, R. A. M.; ASENJO, J. A.; MERCHUK, J. C.; Biotechnol. Bioeng. 1995, 48, 246.
- KIM, C. W.; RHA, C. Y.; Phys. Chem. Liq. 2000, 38, 25.
- KRONER, K.H.; HUSTEDT, H.; GRANDA, S.; KULA, M.R. Technical aspects of separation using aqueous two-phase systems in enzyme isolation processes. **Biotechnology and Bioengineering**, v.20, p.1967-1988, 1978.
- KU, H.; TU, C. **Densities and viscosities of binary and ternary Mixtures of Ethanol, 2-Butanone, and 2,2,4-Trimethylpentane at T ) (298.15, 308.15, and 318.15) K.** Journal of Chemical and Engineering Data, v. 50, p. 608-615, 2005.
- KULA, M. R., KRONER, K. H., HUSTED, H. **Purification of enzymes by liquid-liquid extraction.** Adv. Biochem. Engn, v. 24, p. 73-118, 1982.
- LAW, A. M.; KELTON, W. D. **Simulation modeling and analysis.** New York: McGraw-Hill, 1982.
- LAW, A.M. & KELTON, W.D. (2000) **Simulation Modeling and Analysis.** 3. ed., New York: McGraw-Hill.
- LEE, R.; TEJA, A. S. **Viscosities of Poly (ethylene glycols).** J. Chem. Eng. Data, v. 35, p. 385-387, 1990.
- LEITE, P. R. **Logística reversa: meio ambiente e competitividade.** 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2009.
- LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C.; Quim. Nova 2003, 26, 123.
- LEVINE, I. N., Physical Chemistry, 6 ed., McGraw-Hill Book Company, New York, 2011.
- LI, S.H.; HE, C.Y.; LIU, H.W.; LI, K. and LIU. F. Ionic liquid-based aqueous two-phase system, a sample pretreatment procedure prior to high-performance liquid chromatography of

opium alkaloids. **Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v.826, n.1-2, p.58-62, 2005.

LIU, Y., WU, Z., DAI, J., **Phase equilibrium and protein partitioning in aqueous micellar two-phase system composed of surfactant and polymer.** Fluid Phase Equilibria, Volume 320, 25 April 2012, Pages 60-64.

MAGESTE, A. B.; DE LEMOS, L. R.; DA SILVA, M. C. H.; FERREIRA, G. M. D.; DA SILVA, L. H. M.; BONOMO, R. C. F.; MINIM, L. A. **Aqueous two-phase systems: An efficient, environmentally safe and economically viable method for purification of natural dye carmine.** J. Chromatography A 1216, p. 7623-7629.2009.

MARIA, A. **Introduction to modeling and simulation.** In: The 1997 Winter Simulation Conference. Piscataway, 1997, New Jersey, Proceedings... New Jersey: IEEE, 1997. p. 7-13.

MARTINS, J. P.; DA SILVA, M. C. H.; DA SILVA, L. H. M.; SENRA, T. D. A.; FERREIRA, G. M. D.; COIMBRA, J. S. R.; MINIM, L. A.; **Liquid-liquid equilibria of an aqueous two-phase system formed by a triblock copolymer and sodium salts at different temperatures.** Journal Chemical Engineering Data, v. 54, p. 2891-2894, 2009.

MARTINS, J. P.; DE OLIVEIRA, F. C.; COIMBRA, J. S. R.; DA SILVA, L. H. M.; DA SILVA, M. C. H.; DO NASCIMENTO, I. S. B. **Equilibrium phase behavior for ternary mixtures of poly(ethylene) glycol 6000+ water+ sulfate salts at different temperatures.** J. Chem. Eng. Data, 53, p. 2441-2443. 2008.

MEDINA, A.C. & CHWIF, L. (2006) **Modelagem e Simulação de Eventos Discretos.** Capítulo 2, Versão 0.2.

MEI, L.-H.; LIN, D-Q; HAN, Z-Z. **Densities and viscosities of polyethylene glycol+salt+water systems at 20C.** J.Chem. Eng. Data, v. 40, p. 1168-1171, 1995

MISHIMA, K.; NAKATANI, K.; NOMIYAMA, T.; MATSUYAMA, K.; NAGATANI, M.; NISHIKAWA, H. **Liquid-liquid equilibria of aqueous two-phase systems containing polyethylene glycol and dipotassium hydrogenphosphate.** Fluid Phase Equilibria, v. 107, p. 269-276, 1995.

MOATTTAR, M. T. Z.; HAMZEZHARDEH, S. **Liquid-Liquid Equilibrium of Potassium Phosphate/Potassium Citrate/Sodium Citrate+Ethanol Aqueous Two-Phase Systems at**



**(298.15 and 313.15)K and Correlation.** *J. Chemical Eng. Data* 2010b, 55, 5621-5626. *Fluid Phase Equilibria*, Volume 304, 15 May 2012, Pages 110-120.

MORÁVKOVÁ, L., WAGNER, Z., SEDLÁKOVÁ Z., LINEK J. **Volumetric behaviour of binary and ternary liquid systems composed of ethanol, isooctane, and toluene at temperatures from (298.15 to 328.15) K.** Experimental data and correlation. *Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 43, p. 1906–1916, 2011.

MOURÃO, T.; CLÁUDIO, A.F.M.; BOAL-PALHEIROS, I.; FREIRE, M.G.; COUTINHO, J.A.P. Evaluation of the impact of phosphate salts on the formation of ionic-liquid-based aqueous biphasic systems. **Journal Chemical Thermodynamics**, v.54, p.398-405, 2012.

MURRELL, J. N.; JENKINS, A. D. **Properties of Liquids and Solutions**, Second Edition. New York: J. Wiley, 303 p. 1994.

MURUGESAN, T.; PERUMALSAMY, M. **Liquid-liquid equilibria of poly- (ethylene glycol) 2000 + sodium citrate + water at (25, 30, 35, 40, and 45) C.** *J. Chem. Eng. Data* 50, p. 1392-1395, 2005.

NAMEROFF, T. J.; GARANT, R. J.; ALBERT, M. B.; *Res. Policy* 2004, 33, 959.

NINNI, L.; fung, w. h. meirelles, a. j. a. **Kinematic viscosities of poly (Ethylene glycols).** *J. Chem. Eng. Data*. V 45, p. 61-63. 2000.

OLIVEIRA, J. F. G.; ALVES, S. M. **Adequação ambiental dos processos usinagem utilizando produção mais limpa como estratégia de gestão ambiental.** *Revista Produção*, v. 17, n.1, p.129-138, 2007.

OLIVEIRA, G. G. G.; SILVA, D. P.; ROBERTO, I. C.; VITOLO, M.; PESSOAJUNIOR, A. **Partition behavior and partial purification of hexoquinase in aqueous two phase polyethylene glycol/citrate systems.** *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.105-108, p. 787-797, 2003.

OLIVEIRA, L. A.; SARUBBO, L. A.; PORTO, A. L. F.; LIMA-FILHO, J. L.; CAMPOSTAKAKI, G. M.; TAMBOURGI, E. B. **Physical and rheological characterization of polyethylene glycol-cashew-nut tree gum aqueous two-phase systems.** *Journal of Chromatography B*. v. 766, p. 27-36, 2001.

- OSHIMA, T., SUETSUGU, A., BABA, B. **Extraction and separation of a lysine-rich protein by formation of supramolecule between crown ether and protein in aqueous two-phase system.** *Analytica Chimica Acta*, Volume 674, Issue 2, 3 August 2010, Pages 211-219.
- OSTWALD, W.; HERTEL, R. H. Kolloidchemische reaktionen zwischen solen von Eiweibkörpern und polymeren Kohlehydraten. I *Kolloid Z. Z. Polym.* 47, p. 258-268. 1929.
- OSTWALD, W.; HERTEL, R. H.; *Kolloid Z. Z. Polym.* 1929, 47, 357.
- PAIVA, J. et al (2003)-10Q. Lisboa; Texto Editora
- PEI, Y.; WANG, J.; WU, K.; XUAN, X.; LU, X. Ionic liquid-based aqueous two-phase extraction of selected proteins. **Separation Purification Technology**, 2009, v.64, n.3, p.288-295.
- PEDERSEN, B. S.; RASMUSSEN, K. E.; HALVORSEN, T. G.; *J. Chromatogr., A* 2000, 902, 91.
- PESSOA, JR. e KILIKIAN, B. V. **Purificação de Produtos Biotecnológicos.** Barueri: Manole, 2005, 444 p.
- PHILLIPS, C.L.; Harbor, R. **Feedback control systems.** Prentice Hall, 1996.
- PIDD, Michael. **Tools for thinking: modelling in management science.** 4<sup>a</sup> ed., Chichester: John Wiler & Sons, 2000.
- POHLMANN, M. **Tratamento de esgotos sanitários visando reuso.** Campinas, SP: [s.n.], 2010. Orientador: José Euclides Stipp Paterniani. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo.
- REGUPATHI, I.; SHREELA, M.; GOVINDARAJAN, R.; AMARESH, S. P.; MURUGESAN, T. **Liquid-Liquid Equilibrium of Poly (ethylene glycol) 6000 + Triammonium Citrate + Water Systems at Different Temperatures.** *J. Chem. Eng. Data* 54, p. 1094–1097, 2009.
- REGUPATHI, I.; SRIKANTH, C. K.; SINDHU, N. **Liquid-liquid equilibrium of poly(ethylene glycol) 2000+ diammonium hydrogen citrate+ water system at different temperatures.** *J. Chem. Eng. Data.* V. 56, p. 3643-3650, 2011.
- RIVERA, J. Modeling with extend. In: The 1997 **Winter Simulation Conference.** New York, 1997, Proceedings... New York: IEEE, 1997. p. 674-676.

SALIBY, E., **Repensando a Simulação: a Amostragem Descritiva**, São Paulo, editora Atlas S.A., 1989.

SANTOS, I. J. B.; CARVALHO, R. M. M.; DA SILVA, M. C. H.; DA SILVA, L. H. M. **Phase Diagram, Densities, and the Refractive Index of New Aqueous Two-Phase System Formed by PEO1500 + Thiosulfate + H<sub>2</sub>O at Different Temperatures**. J. Chem. Eng.Data, 57, p. 274–279. 2012.

SARAIVA, Sérgio Henriques, D. S., Universidade Federal de Viçosa, maio de 2003. Modelagem e Simulação de Processos de Cromatografia Preparativa. Orientador: Luis Antônio Minim. Conselheiros: Jane Sélia dos Reis Coimbra e José Antônio Marques Pereira.

SELBER, K.; COLLEN, A.; HYYTIA, T.; PENTTILA, M.; TJERNELD, F.; KULA, MR. Parameters influencing protein extraction for whole broths in detergent based aqueous two-phase systems. **Bioseparation**, v.10, p.229-236, 2001.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M.M. **Introdução á termodinâmica da engenharia química**. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC- Livros Técnicos e Científicos, p. 697, 2000.

SNYDER, S. M.; COLE, K. D.; SZLAG, D. C. **Phase Compositions, Viscosities, and Densities for Aqueous Two-Phase Systems Composed of Polyethylene Glycol and Various Salts at 25 °C**. J. Chem. Eng. Data, v. 37, p. 288-274, 1992.

SARMENTO, L. **Análise de incertezas e avaliação dos fatores influentes no desempenho de modelos de simulação de bacias hidrográficas (2010)**. Xviii 241p, 210x297mm (ENC/FTUnB, Doutor, Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, 2010). Tese de Doutorado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

SILVA, L C. **Stochastic simulation of the dynamic behavior of grain storage facility**. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola). Universidade Federal de Viçosa. Viçosa: MG.

TISELIUS, A.; PORATH, J.; ALBERTSSON, P.A.; Science 1963, 141, 13

TUBÍO G.; PELLEGRINI, L.; NERLI, B. B.; PICO, G. A. **Liquid-liquid equilibria of aqueous two-phase systems containing poly (ethylene glycols) of different molecular weight and sodium citrate**. J. Chem. Eng. Data.50, 1392- 1395, 2005.

TUBIO, G.; NERLI, B.; PICÓ, G. **Relationship between the protein surface hydrophobicity and its partitioning behaviour in aqueous two-phase systems of polyethyleneglycol-dextran.** *Journal of Chromatography B*, v. 799, p. 293-301, 2004.

TUBIO, G.; PELLEGRINI, L.; NERLI, B. B.; PICO, G. A. **Liquid-Liquid Equilibria of Aqueous Two-Phase Systems Containing Poly(ethylene glycols) of Different Molecular Weight and Sodium Citrate** *J. Chem. Eng. Data*, 51, p. 209-212, 2006.

TUCCI, C. E. M.; HESPANHOL, I; CORDEIRO N. O. **Gestão da água no Brasil.** Brasília: UNESCO, 2001, 192 p.

VENANCIO, A.; ALMEIDA, C.; TEIXEIRA, J. A.; *J. Chromatogr. B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci.* 1996, 680, 131.

VOROS, N.; PROUST, P.; FREDENSLUND, A. **Liquid-liquid phase equilibria of aqueous two-phase systems containing salts and polyethylene glycol.** *Fluid Phase Equilibria*, v. 90, p.333-353, 1993.

WANG, Y.; HU, S.; HAN, J.; YAN, H. **Measurement and Correlation of Phase Diagram Data for Several Hydrophilic Alcohol + Citrate Aqueous Two-Phase Systems at 298.15 K.** *J. Chem. Eng. Data* 2010a, 55, 4574-4579.

WANG, Y.; MAO, Y.; HAN, J.; LIU, Y; YAN, Y. **Liquid-Liquid Equilibrium of Potassium Phosphate/Potassium Citrate/Sodium Citrate+Ethanol Aqueous Two-Phase Systems at (298.15 and 313.15)K and Correlation.** *J. Chemical Eng. Data* 2010b, 55, 5621-5626.

WANG, Y.; HAN, J.; LIU, J.; HU, Y; SHENG, S.; W, Y. **Liquid-Liquid equilibrium phase behavior of imidazolium-based ionic liquid aqueous two-phase systems composed of 1-alkyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate and different electrolytes  $ZnSO_4$ ,  $MgSO_4$  and  $Li_2SO_4$  at 298.15K:** Experimental and correlation. *Thermochimica Acta* 557 (2013) 68-76.

YU, C.; HAN, J.; WANG, Y.; YAN, Y.; HU, S.; LI, Y.; ZHAO, X. **Liquid-liquid equilibrium composed of imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids + sodium carbonate aqueous two-phase systems and correlation at (288.15, 298.15, and 308.15) K.** *Thermochimica Acta*, v.523, p.221-226, 2011.

ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; SADEGHI, R.; HAMID, A. A. **Liquid–liquid equilibria of an aqueous two-phase system containing polyethylene glycol and sodium citrate experiment and correlation.** *Fluid Phase Equilibria*, v. 219, p. 147-153, 2004

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

ZHOU, Q.; SONG, Y.; YU, Y.; HE, H.; ZHANG, S. **Density and Excess Molar Volume for Binary Mixtures of Naphthenic Acid Ionic Liquids and Ethanol.** *Journal of Chemical and Engineering Data*, v, 55, p. 1105–1108, 2010.