

Artigo

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

Bicalho, S. F.;* Pimentel, J. G.; Castro, S. S.; Bonomo, R. C. F.; Veloso, C. M.; Fontan, R. C. I.

Rev. Virtual Quim., 2018, 10 (5), 1127-1139. Data de publicação na Web: 19 de outubro de 2018

<http://rvq.sbq.org.br>

Development of a Software for the Determination of Equilibrium Data of Biphasic Aqueous Systems

Abstract: In this work a software was developed for the prediction of phase composition of SAB's, inclination and length of the lashing line, as well as obtaining the parameters of binodal curve adjustment and phase equilibrium diagram. Data obtained through experiments and mathematic models for composition of the lower and upper phases through routines implemented in mathematical software were compared with the results found by the SAB-SIMULATION software. The error was calculated for verification and validation purposes. This system represents an important advance in SABs research, since in addition to reducing the number of experiments, it provides safe and fast SAB responses with a direct manipulation graphical interface in an environment suitable for the user's handling.

Keywords: Mathematical model; verification; validation.

Resumo

Neste trabalho foi desenvolvido um software para a predição das composições de fases dos SAB's, inclinação e comprimento da linha de amarração, bem como a obtenção dos parâmetros de ajuste da curva binodal e diagrama de equilíbrio de fases. Dados obtidos através de experimentos e modelos matemáticos para composição das fases inferior e superior por meio de rotinas implementadas em softwares matemáticos, foram comparados com os resultados encontrados pelo software denominado SAB-SIMULATION. O erro foi calculado, com a finalidade de verificação e validação. Esse sistema representa um avanço importante nas pesquisas em SABs, pois além de reduzir o número de experimentos fornece respostas seguras e rápidas sobre SAB, com uma interface gráfica de manipulação direta em um ambiente adequado para o manuseio do usuário.

Palavras-chave: Modelo matemático; verificação; validação.

* Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Laboratório de Resíduos Sólidos, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Campus de Itapetinga, CEP 45700-000, Itapetinga-BA, Brasil.

✉ silfbicalho@hotmail.com

DOI: [10.21577/1984-6835.20180080](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20180080)

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

Silvana F. Bicalho,* Juliana G. Pimentel, Sérgio S. Castro, Renata Cristina F. Bonomo, Cristiane M. Veloso, Rafael C. I. Fontan

^a Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Laboratório de Engenharia de Processos, CEP 45700-000, Itapetinga-BA, Brasil.

* silfbicalho@hotmail.com

Recebido em 15 de dezembro de 2016. Aceito para publicação em 8 de outubro de 2018

1. Introdução

2. Material e Métodos

2.1. Software SAB-SIMULATION

3. Resultados

3.1. Simulação comparada: Verificação e validação de modelos

4. Conclusão

1. Introdução

Os Sistemas Aquosos Bifásicos (SAB) são caracterizados como uma mistura de espécies químicas hidrofílicas, que quando misturadas em determinadas faixas de composição e temperatura, dividem-se em duas fases com composições diferentes, em equilíbrio termodinâmico.¹ Essas espécies mais comumente utilizadas são polímero/sal, polímero/polímero, líquido iônico/sal e os mais recentes álcool/sal, dissolvidos em água.² É uma vertente da extração líquido-líquido, cujo meio é constituído por uma maior quantidade de água, propiciando dessa forma um sistema de extração ambientalmente seguro.³ Tem sido considerada uma técnica muito atraente para diversas aplicações industriais uma vez que

esse processo é considerado econômico e eficiente para extração e purificação de moléculas, oferecendo como vantagens curto tempo de processamento, baixo consumo de energia e possibilidades de aumento de escala.^{4,2}

Nas pesquisas com SAB tem sido utilizado modelos matemáticos para obtenção das composições nas fases inferior e superior por meio de rotinas implementadas em softwares matemáticos conforme citado por Han,⁵ Guo,² Wang,⁶ bem como dos comprimentos e inclinação das linhas de amarração.^{4,2,7} Contudo, torna-se muito mais eficiente que todas essas rotinas que fornecem as informações sobre SAB estejam agrupadas em um único software. Por outro lado, a implementação dessas rotinas dependem também de parâmetros dos modelos matemáticos cujos ajustes são obtidos por

meio de softwares ou pacotes estatísticos.^{2,8,9}

Pesquisas recentes em SABs, como o de Sanglard⁷ que estudou os dados de equilíbrio líquido-líquido compostos por álcool (1-propanol/2-propanol/*tert*-butanol) + (NH₄)₂SO₄ + H₂O na temperatura de 25 °C para partição de corante têxtil, bem como o de Yao,⁴ que avaliou os dados de equilíbrio de fases contendo líquidos iônicos magnéticos funcionalizados e fosfato de potássio em diferentes temperaturas; também utilizaram os modelos matemáticos da Regra da Alavanca para a obtenção das linhas de amarração para cada sistema, e as demais características para os dados de equilíbrio, fornecidas de modo separado.^{2,8,9}

Assim, existe a necessidade de um software para SABs que agregue as características como comprimento e inclinação da linha de amarração nas rotinas já desenvolvidas e que permita os ajustes dos parâmetros dos modelos matemáticos, otimizando assim o tempo e tornando mais eficiente a obtenção dos dados essenciais na caracterização dos SABs por meio de um único software.

O objetivo desse trabalho foi desenvolver um software para a predição das composições de fases dos SAB's, inclinação e comprimento da linha de amarração, a partir de dados experimentais, bem como a obtenção dos parâmetros de ajuste da curva binodal a, b, c e de diagrama de equilíbrio de fases.

$$w_1 = \exp(a + bw_2^{0,5} + cw_2 + dw_2^2) \quad (\text{Equação 01})$$

Onde w_1 e o w_2 representam as composições totais, em fração mássica, do componente (1) e do componente (2), respectivamente. Os parâmetros a, b, c e d são obtidos por meio de ajustes.

2. Material e Métodos

O trabalho foi realizado no Laboratório de Engenharia de Processos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, campus de Itapetinga, utilizando-se um computador marca DELL intel inside, CORE i3, disco rígido 750GB e 4GB de memória ram. Usou-se o Software Microsoft Visual Studio Ultimate 2013, Versão 12.0.21005.1 REL.

As composições de equilíbrio, obtidos no trabalho de Han⁵ e Moattar¹⁰ são utilizados com o objetivo de comparação entre os resultados obtidos, através do programa computacional criado e experimentalmente. O trabalho de Han⁵ foi utilizado quatro tipos de diferentes sais Na₃C₆H₅O₇/ (NH₄)₃C₆H₅O₇/Na₂C₄H₄O₆/ Na₂C₄H₄O₄ e os líquidos iônicos tetrafluorborato de 1-etil-3metilimidazólio[C₂min]BF₄e tetrafluorborato de 1-propil-3metilimidazólio [C₃min]BF₄a T=298,15K. No trabalho de Moattar¹⁰, as composições de equilíbrio para os sistemas estudados foram, o sal Citrato de Potássio e o líquido iônico [C₄min]Br-Brometo de 1-butil-3metilimidazólio, onde 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.

Para a modelagem e simulação foi utilizada a equação empírica (equação 01) descritas nos trabalhos de Han⁵, Guo², Pei,¹¹ Wang,⁶ para ajuste das curvas binodais.

A regra da alavanca (equação 02 e (equação 03) 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.

$$\frac{w_1^t - w_1}{w_1 - w_1^b} = \frac{m_b}{m_t} \quad (\text{Equação 02})$$

$$\frac{w_2 - w_2^t}{w_2^b - w_2} = \frac{m_b}{m_t} \quad (\text{Equação 03})$$

Onde w_1^t , w_1^b , w_2^t e w_2^b representam as composições em equilíbrio (em fração mássica) do componente (1) e do componente (2), na parte superior (t) e na parte inferior (b), respectivamente, m_b e m_t representam a

massa total na fase inferior e superior, respectivamente.

Com base na equação 01, a equação 04 foi obtida pela substituição da variável w_1 por w_1^t e w_2 por w_2^t , enquanto a equação 05 foi obtida pela substituição de w_1 por w_1^b e w_2 por w_2^b .

$$w_1^t = \exp\left(a + bw_2^{t0,5} + cw_2^t + dw_2^{t2}\right) \quad (\text{Equação 04})$$

$$w_1^b = \exp\left(a + bw_2^{b0,5} + cw_2^b + dw_2^{b2}\right) \quad (\text{Equação 05})$$

Substituindo a (equação 02) na (equação 04) foi obtida a (equação 06) e substituindo a

(equação 03) na (equação 05), obteve-se a (equação 07).

$$w_1^b = w_1 - \left\{ \frac{1}{r} \left[\exp\left(a + b\left(\frac{w_2 - w_2^t}{r}\right)^{0,5} + c\left(\frac{w_2 - w_2^t}{r}\right) + d\left(\frac{w_2 - w_2^t}{r}\right)^2\right) - w_1 \right] \right\} \quad (\text{Equação 06})$$

$$w_1^b = \exp \left\{ a + b \left[w_2 + \left(\frac{w_2 - w_2^t}{r} \right)^2 \right]^{0,5} + c \left[w_2 + \left(\frac{w_2 - w_2^t}{r} \right) \right] + d \left[w_2 + \left(\frac{w_2 - w_2^t}{r} \right) \right]^2 \right\} \quad (\text{Equação 07})$$

Onde r representa a relação das massas (m_b/m_t).

As equações 06 e 07 foram discretizadas, conforme apêndice A, e resolvidas pelo método de Newton-Raphson a partir da obtenção de um sistema não linear.

2.1 Software SAB-SIMULATION

A tela principal, denominada SAB-SIMULATION contém o nome do aplicativo e apresenta os menus: Otimização, Editar,

Visualização, Ferramentas, Janelas e Ajuda. A segunda tela, denominada Tie Lines, contém os dados fornecidos pelo programa.

O software foi projetado com uma interface gráfica de fácil manuseio ao usuário. As concentrações dos componentes do sistema aquoso bifásico na fase superior e inferior, a inclinação e comprimento da linha de amarração podem ser visualizadas pelo usuário. Os gráficos podem ser salvos nos formatos *.jpg, e os seus valores podem ser salvos em arquivos de formato de planilha. A Figura 01 mostra a tela de abertura do software assim que o sistema é iniciado.

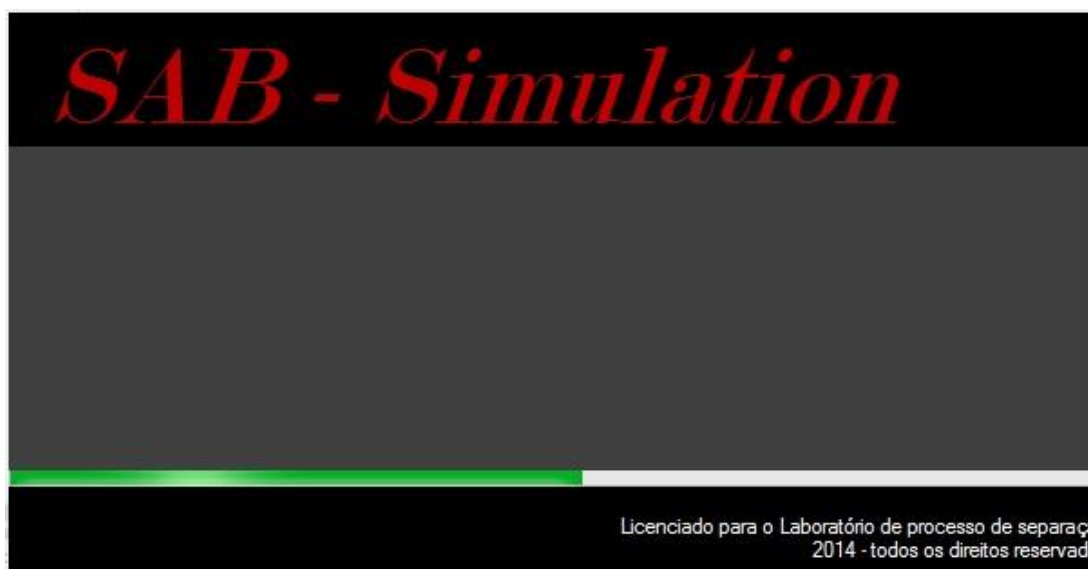


Figura 1. Tela de abertura do software SAB-SIMULATION

Na Figura 02 mostra a tela principal do software onde se verifica o resultado da simulação das tie lines. Nela o usuário terá acesso ao gráfico da curva binodal depois do lançamento dos dados de componentes nas fases superior e inferior no lado esquerdo da tela (ajuste de dados). No lado direito da tela

aparecem valores dos componentes 1 e 2 nas fases superior e inferior, a composição total dos componentes 1 e 2 e os coeficientes de ajuste que são obtidos do lado esquerdo da tela, com a localização do arquivo de dados da curva binodal.

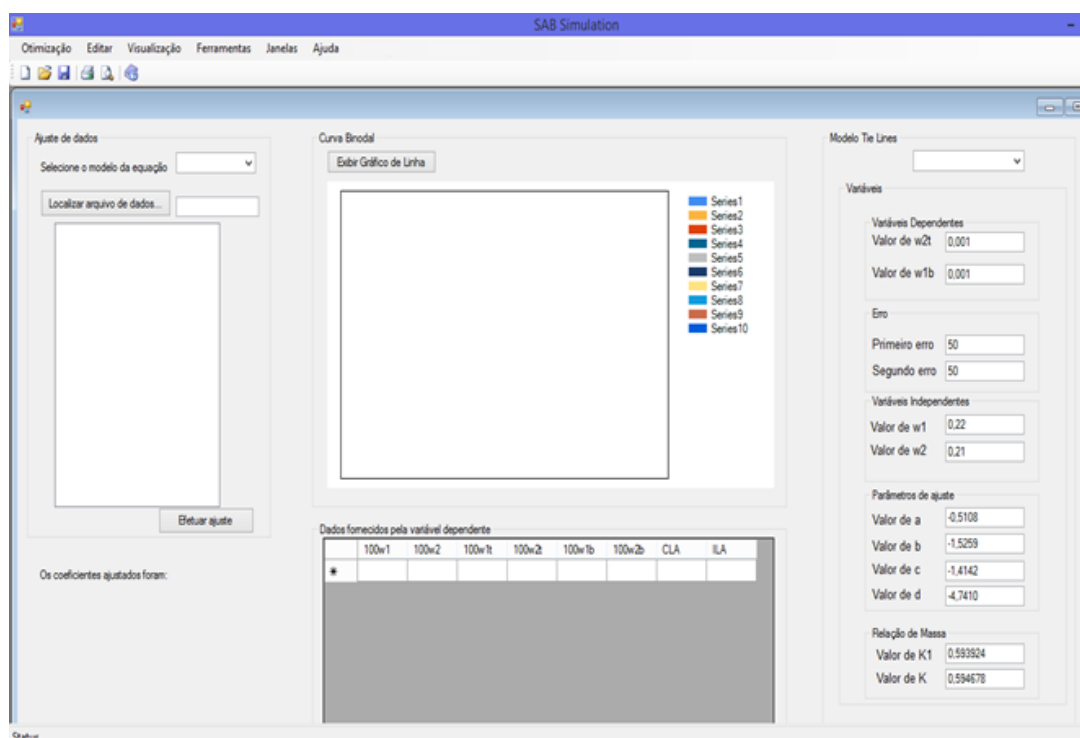


Figura 2. Tela de ajuste dos parâmetros da equação e simulação das linhas de amarração.

3. Resultados

A partir da implementação da solução numérica da (equação 06) e (equação 07) no Software Visual Studio, foi desenvolvido o sistema denominado de SAB-SIMULATION. O software permite estimar as composições globais dos componentes do sistema nas fases superior e inferior, determinar a inclinação e comprimento da linha de amarração, construir o gráfico do diagrama de fases do sistema aquoso e, sobretudo, obter os parâmetros a , b , c e d de ajuste da curva.

As composições de equilíbrio obtidas do trabalho de Han² foram comparadas com as do SAB-SIMULATION para verificar a capacidade de predição do aplicativo. As composições de equilíbrio obtidas experimentalmente no trabalho de Li¹² foram comparadas com os dados fornecidos pelo software com a finalidade de validá-lo. O parâmetro utilizado para determinação da precisão dos resultados foi o erro.

3.1 Simulação comparada: Verificação e validação de modelos

Com a finalidade de verificação do software desenvolvido, os dados obtidos no trabalho de Han,⁵ foram comparados com os dados obtidos através do SAB-SIMULATION.

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 $[C_3min]BF_4$ a $T=298,15K$, são apresentados nas Tabelas (01) e (02), 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.

A partir dos dados apresentados na Tabela (01) 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 (02) 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 software SAB-SIMULATION, apresentou resultados satisfatórios para as composições de equilíbrio no sistema aquoso bifásico, em que para algumas linhas de amarração o erro foi igual a zero ou relativamente baixo quando comparado aos dados obtidos por Han.⁵ O mesmo sendo observado para a inclinação da linha de amarração (ILA), variável dependente ou de resposta.

Para a finalidade de verificação dos dados obtidos experimentalmente com os obtidos pela rotina de programação do SAB-SIMULATION, os resultados do software desenvolvido demonstraram condizentes com os reais.

Para a validação do software desenvolvido, os dados obtidos no trabalho de Moattar,⁹ foram comparados com os dados obtidos através do modelo de simulação desenvolvido SAB-SIMULATION.

O software permite estimar as concentrações dos componentes nas fases superior e inferior, o comprimento e inclinação da linha de amarração (CLA e ILA) e o gráfico do diagrama de equilíbrio de fases dos diferentes sistemas aquosos bifásicos, além de fornecer os parâmetros de ajuste da curva binodal. Dessa forma, com a validação do SAB-SIMULATION, é possível obter através de um único programa inúmeras variáveis e realizar a predição de SABs, reduzindo o custo e etapas do experimento, obtendo variáveis dependentes em um tempo de resposta menor.

No trabalho de Moattar¹⁰ os dados binodais para o sal Citrato de Sódio e o Líquido Iônico $[C_4min]Br$ -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 (03), 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 software SAB-SIMULATION foram comparados com os dados obtidos no trabalho de Moattar¹⁰ para diferentes valores de pH na Tabela 3.

A partir dos dados apresentados na Tabela 3, observa-se que, o software SAB-SIMULATION apresentou resultados condizentes para as composições de equilíbrio do Sistema Aquoso Bifásico, quando comparado aos dados obtidos do trabalho de Moattar¹⁰. Os melhores resultados foram observados para o sistema aquoso bifásico no pH 8,0, cujas concentrações de líquido iônico e sal nas fases superiores e inferiores, obtidas através do trabalho descrito por Moattar¹⁰ e através do SAB-SIMULATION foram muito parecidas. Apresentando, dessa forma um baixo valor para o erro. Para o sistema aquoso bifásico no pH 5,0, os valores do comprimento da linha de amarração, inclinação da linha de amarração 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 seis e sete, o erro encontrado foi baixo, sendo que não houve diferenças significativas para os valores das variáveis encontradas.

Com o decaimento do pH para 5,0, a curva binodal desloca-se em direção a concentrações maiores de LI e sal, diminuindo a região de separação de fases, podendo assim elevar o valor do erro. Ânions com uma maior valência são melhores agentes de salting 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.¹⁰ Essa mesma tendência foi observada por Mourão¹³ 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 03, pode-se observar que a concentração de LI na fase inferior para os dados obtidos no trabalho de Moattar¹⁰ e através do software SAB-SIMULATION 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 $\{[Emin]BF_4\} + Na_2CO_3 + \text{água}$ e tetrafosforato de 1-etil-3metilimidazólio $\{[Pmin]BF_4\} + Na_2CO_3 + \text{água}$.¹⁵ 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.

Tabela 1. Comparação entre as porcentagens 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 dos dados obtidos por Han² e através do software SAB-SIMULATION

Dados obtidos através do SABSIMULATION							Dados obtidos no trabalho de HAN					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	ILA	w_1^t	w_2^t	w_2^b	w_2^b	ILA	w_1^t	w_2^t	$10w_1^b$	$100w_2^b$	ILA		
$[C_2min]BF_4 + Na_3C_6H_5O_7 + H_2O$																		
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		
$[C_2min]BF_4 + (NH_4)_3C_6H_5O_7 + H_2O$																		
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		
$[C_2min]BF_4 + Na_2C_4H_4O_6 + H_2O$																		
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		
$[C_2min]BF_4 + Na_2C_4H_4O_4 + H_2O$																		
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 2. Porcentagens 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 dos dados obtidos por Han² e através do software SAB-SIMULATION

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	ILA	w_1^t	w_2^t	w_1^b	w_2^b	ILA	w_1^t	w_2^t	$10w_1^b$	$100w_2^b$	ILA
$[C_3min]BF_4 + Na_3C_6H_5O_7 + H_2O$																
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
$[C_3min]BF_4 + (NH_4)_3C_6H_5O_7 + H_2O$																
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
$[C_3min]BF_4 + Na_2C_4H_4O_6 + H_2O$																
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
$[C_3min]BF_4 + Na_2C_4H_4O_4 + H_2O$																
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

Tabela 3. Comparação entre as porcentagens mássicas (% m/m) para os sistemas formados por $[C_4 \text{ min}]Br$ + Citrato de Potássio) + água (3) a $T=298,15K$ através dos dados obtidos por Moattar⁹ e através do software SAB-SIMULATI

Dados obtidos através do SABSIMULATION								Dados obtidos por Moattar ⁹						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
pH 5.00																			
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
pH 6.00																			
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
pH 7.00																			
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
pH 8.00																			
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

4. Conclusão

O software SABSIMULATION mostrou-se preciso para a predição das composições de fases dos SAB's, inclinação e comprimento da linha de amarração a partir de dados experimentais, bem como a obtenção dos parâmetros de ajuste da curva binodal.

Esse software representa um avanço importante nas pesquisas em SABs, caracterizando como eficiente para a redução do número de experimentos, fornecendo respostas seguras e rápidas sobre SAB com uma interface gráfica de manipulação direta, sendo uma ferramenta que torna favorável à sua manipulação pelo usuário.

Representa então, 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.

Portanto esse aplicativo tem a finalidade de fornecer as concentrações dos componentes do sistema aquoso bifásico na fase superior e inferior, a inclinação e comprimento da linha de amarração, parâmetros de ajuste da curva binodal; todos esses dados, podendo ser visualizados de acordo o tempo que o usuário realiza a rotina da programação.

Referências Bibliográficas

- ¹ 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*. **2012**. 320, 60. [CrossRef]
- ² 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* **2012**, 546, 8. [CrossRef]
- ³ Lo., S. C.; Ramanan., R. N.; Tey., B. T.; Ling., T. C.; Show., P. L.; Ooi.; C. W. Liquid-Liquid Equilibrium of Alcohols + Ammonium/Potassium/Sodium Acetate + Water Systems: Experimental and Correlation. *Journal of Chemical Engineering Data*. **2015**, 60, 2848. [CrossRef]
- ⁴ Alcântara., L. A. P.; Minin. A. L.; Minin. V. P. R.; Bonomo. R. C. F.; Silva. L. H. M.; Silva. M. C. H. Application of the response surface methodology for optimization of whey protein partitioning in PEG/phosphate aqueous two-phase system. *Journal Chromatography B* **2011**, 879, 1881. [CrossRef]
- ⁵ 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. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2012**, 45, 59. [CrossRef]
- ⁶ 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. *Journal Chemical Engineering Data* **2010a**, 55, 4574. [CrossRef]
- ⁷ Sanglard, M. G.; Farias, F. O.; Sosa, F. H. B.; Santos, T. P. M.; Igarashi-Mafra, L.; Mafra, M. R. Measurement and correlation of aqueous biphasic systems composed of alcohol (1-propanol/2-propanol/tert-butanol) + $(NH_4)_2SO_4 + H_2O$ at 298 K and a textile dye partition. *Fluid Phase Equilibria* **2018**, 466, 3. [CrossRef]
- ⁸ Lo, S. C.; Ramanan, R. N.; Tey, B. T.; Ling, T. C.; Show, P. L.; Ooi, C. W. Liquid-Liquid Equilibrium of Alcohols + Ammonium/Potassium/Sodium Acetate + Water Systems: Experimental and Correlation. *Journal Chemical Engineering Data*. **2015**. v. 60. 2848. [CrossRef]

- ⁹ Pimentel, J. G.; Bicalho, F. S.; Gandolfi, O. R. R.; Veríssimo, L. A. A.; Castro, S. S.; Souza, E. A.; Veloso, C. M.; Fontan, R. C. I.; Sampaio, V. S.; Bonomo, R. C. F. Evaluation of salting-out effect in the liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase systems composed of 2-propanol and Na₂SO₄/ MgSO₄ at different temperatures. *Fluid Phase Equilibria* **2017**, *450*, 184. [CrossRef]
- ¹⁰ Moattar, M. T. Z.; Hamzehzadeh, S. Effect of pH on the phase separation in the ternary aqueous system containing the hydrophilic ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bromide and the kosmotropic salt potassium citrate at T = 298.15 K. *Fluid Phase Equilibria* **2011**, *304*, 110. [CrossRef]
- ¹¹ Pei, Y.; Wang, J.; Wu, K.; Xuan, X.; Lu, X. Ionic liquid-based aqueous two-phase extraction of selected proteins. *Separation Purification Technology* **2009**, *64*, 288. [CrossRef]
- ¹² Li, S. H.; He, C. Y.; Liu, H. W.; Li, K.; 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* **2005**, *826*, 58. [CrossRef]
- ¹³ 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* **2012**, *54*, 398. [CrossRef]
- ¹⁴ 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* **2011**, *523*, 221. [CrossRef]
- ¹⁵ Chapra, S. C.; *Surface water-quality modeling*, McGraw-Hill: Nova York, 1997.
- ¹⁶ Chapra, S. C.; Canale, R. P.; *Métodos numéricos para Engenharia*, 5a Ed., McGraw-Hill: São Paulo, 2008.
- ¹⁷ Christofolletti, A.; *Modelagem de Sistemas Ambientais*, Edgard Blucher LTDA: São Paulo, 2000.
- ¹⁸ Garcia, C.; *Modelagem e Simulação de Processos Industriais e de Sistemas Eletromecânicos*, 2a Ed., Editora da Universidade de São Paulo: São Paulo, 2005
- ¹⁹ 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* **2003**, *48*, 1561. [CrossRef]
- ²⁰ Ananthapadmanabhan, K. P.; Goddard, E. D. Aqueous biphasic formation in polyethylene oxide-inorganic salt systems. *Langmuir* **1987**, *3*, 25. [CrossRef]
- ²¹ 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. *Journal of Chemical Engineering Data* **2010b**, *55*, 5621. [CrossRef]
- ²² 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 (K₂HPO₄ or Na₂SO₄). *Fluid Phase Equilibria* **2004**, *215*, 151. [CrossRef]
- ²³ Harrel, C. R.; Ghosh, B. K.; Bowden, R.; *Simulation using ProModel*, McGraw-Hill: Boston, 2000.
- ²⁴ Law, A. M.; Kelton, W. D.; *Simulation modeling and analysis*, McGraw-Hill: New York, 1982.
- ²⁵ Wang, Y.; Han, J.; Liu, J.; Hu, Y.; Sheng, S.; Wu, 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 ZnSO₄, MgSO₄ and Li₂SO₄ at 298.15K: Experimental and correlation. *Thermochimica Acta* **2013**, *557*, 68. [CrossRef]

Apêndice A

As derivadas parciais correspondentes à equação (01) calculadas para $u(w_1^t, w_1^b)$, $v(w_1^t, w_1^b)$, são expressas nas equações (09), (10), (11) e (12).

$$\frac{\partial u}{\partial w_2^t} = - \left(\frac{\left(\frac{1}{r_2}\right) [\exp(a + b(w_2^t)^2 + c(w_2^t) + d(w_2^t)^2) - w_1]x}{(0,5b(w_2^t)^{0,5} + c + 2d(w_2^t))} \right) \quad (09)$$

$$\frac{\partial u}{\partial w_1^b} = -1 \quad (10)$$

$$\frac{\partial v}{\partial w_2^t} = - \left(\frac{-\frac{1}{r} \left[0,5b \left[w_2 + \left(\frac{w_2 - w_2^t}{r} \right) \right]^{0,5} - c + 2d \left[w_2 + \left(\frac{w_2 - w_2^t}{r} \right) \right] \right]}{\exp \left\{ a + b \left[w_2 + \left(\frac{w_2 - w_2^t}{r} \right) \right]^{0,5} + c \left[w_2 + \left(\frac{w_2 - w_2^t}{r} \right) \right] + d \left[w_2 + \left(\frac{w_2 - w_2^t}{r} \right) \right] \right\}} \right) \quad (11)$$

$$\frac{\partial v}{\partial w_1^b} = -1 \quad (12)$$

Logo após a finalização de todos os cálculos, os resultados das derivadas parciais são substituídos nas equações (13.1) e (13.2), 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.

$$x_{i+1} = x_i - \frac{u_i \frac{\partial v_i}{\partial y} - v_i \frac{\partial u_i}{\partial y}}{\frac{\partial u_i}{\partial x} \frac{\partial v_i}{\partial y} - \frac{\partial u_i}{\partial y} \frac{\partial v_i}{\partial x}} \quad (13.1)$$

$$y_{i+1} = y_i - \frac{v_i \frac{\partial u_i}{\partial x} - u_i \frac{\partial v_i}{\partial x}}{\frac{\partial u_i}{\partial x} \frac{\partial v_i}{\partial y} - \frac{\partial u_i}{\partial y} \frac{\partial v_i}{\partial x}} \quad (13.2)$$

Após a finalização de todo método descrito, o Método de Newton-Raphson para várias equações, foi aplicado no Software Visual Studio, através da equação de ajuste da curva binodal, (01), descrita no trabalho de, HU⁵ a qual tem sido utilizada por outros pesquisadores, Wang⁴, Yu⁴, Han¹ a fórmula da regra da alavanca, correspondente as equações (02) e (03), as derivadas parciais obtidas e os parâmetros de ajuste da curva, a , b , c e d , que são obtidas pelo modelo desenvolvido.