

**Universidade Federal do Tocantins
Campus Universitário de Gurupi
Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia**



DIANA CLÉSSIA VIEIRA BELCHIOR

**EFEITO PAR/ÍMPAR DA CADEIA ALQUÍLICA CATIONICA DO CLORETO DE
1-ALQUIL-3-METILIMIDAZÓLIO, $[C_nC_{im}]Cl$, NA FORMAÇÃO DE SISTEMAS
AQUOSOS BIFÁSICOS**

**GURUPI - TO
2016**

**Universidade Federal do Tocantins
Campus Universitário de Gurupi
Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia**



DIANA CLÉSSIA VIEIRA BELCHIOR

**EFEITO PAR/IMPAR DA CADEIA ALQUÍLICA CATIÔNICA DO CLORETO DE
1-ALQUIL-3-METILIMIDAZÓLIO, $[C_nC_{im}]Cl$, NA FORMAÇÃO DE SISTEMAS
AQUOSOS BIFÁSICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Biotecnologia da Universidade Federal do Tocantins como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Biotecnologia.

Orientadora: Prof. Dra. Mara Guadalupe Freire Martins

Co-orientadora: Dra. Sônia Praticía Marques Ventura

**GURUPI - TO
2016**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Tocantins

B427e Belchior, Diana Cléssia Vieira.

Efeito par/ímpar da cadeia alquílica catiônica do cloreto de 1-alquil-3-metilimidazólio, [CnCl_{1m}]Cl, na formação de sistemas aquosos bifásicos. / Diana Cléssia Vieira Belchior. – Gurupi, TO, 2016.

80 f.

Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade Federal do Tocantins – Câmpus Universitário de Gurupi - Curso de Pós-Graduação (Mestrado) em Biotecnologia, 2016.

Orientadora : Mara Guadalupe Freire Martins

Coorientadora : Sônia Praticia Marques Ventura

1. Comprimento da cadeia alquílica. 2. Líquidos iônicos. 3. Sais. 4. Constante de Setschenow. I. Título

CDD 660.6

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado desde que citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFT com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA

Rua Badejós, Chácaras 69 e 72 - CEP: 77402-970 - Caixa Postal 66 | Gurupi/TO
(63) 3311-3549 | www.uft.edu.br/biotec | ppgbiotec@uft.edu.br



Ata de Defesa nº 13/2016

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE DIANA CLÉSSIA VIEIRA BELCHIOR, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS.

Aos 12 dias do mês de julho do ano de 2016, às 15:00 horas, no Complexo Pedagógico, Científico e Tecnológico sala 23.3.14, da Universidade de Aveiro – Portugal, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof^a. Orientadora Dr^a. MARA GUADALUPE FREIRE MARTINS, da Universidade de Aveiro – Portugal, Prof^a. Dr^a. SÔNIA PATRÍCIA MARQUES VENTURA, da Universidade de Aveiro - Portugal, Prof. Dr. JOÃO MANUEL COSTA ARAÚJO PEREIRA COUTINHO, da Universidade de Aveiro - Portugal, Prof. Dr. LUÍS MANUEL DAS NEVES BELCHIOR FAIA DOS SANTOS, da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto - Portugal, sob a presidência da primeira, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de DIANA CLÉSSIA VIEIRA BELCHIOR, intitulada **"Efeito par/ímpar da cadeia alquílica catiônica do cloreto de 1-alquil-3-metilimidazólio, [C_nC₁im]Cl, na formação de sistemas aquosos bifásicos"**. Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo parecer favorável à aprovação com louvor, habilitando-a ao título de Mestre em Biotecnologia. Nada mais havendo a tratar, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Mara Guadalupe Freire Martins

Prof^a. Dr^a. Mara Guadalupe Freire Martins
Universidade de Aveiro - Portugal
Orientadora

Sônia Patrícia Marques Ventura

Prof^a Dr^a Sônia Patrícia Marques Ventura
Universidade de Aveiro - Portugal
Coorientadora

[Handwritten Signature]
Prof. Dr. João Manuel Costa Araujo Pereira Coutinho
Universidade de Aveiro - Portugal
1º Examinador

[Handwritten Signature]
Prof. Dr. Luís Manuel das Neves Belchior Faia dos Santos
Universidade de Aveiro - Portugal
2º Examinador

Aveiro - Portugal, 12 de Julho de 2016.

Prof. Dr. Gessiel Newton Scheidt
Coordenador do Programa de Pós-graduação em Biotecnologia

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a DEUS, pelo dom da vida e proteção. Sem Ele não seria o que sou hoje.

Aos meus pais (Andre Luiz e Maria Divina), obrigado pelo amor, carinho e incentivo. Vocês sempre serão o meu exemplo de vida, obrigado por tudo.

Aos meus irmãos (Anderson e Amanda) pelo amor, carinho e união. Vocês fazem parte desta conquista,

Ao meu companheiro/namorado/esposo (Althiéris de Souza Saraiva) pelos momentos de alegrias e tristezas, sempre juntos. Você é o melhor de mim.

Aos meus familiares: tios, tias, primos, primas, avó e avô (*"In Memoriam"*). Família sempre acima de tudo.

A Tânia Sintra pela paciência, disponibilidade, pelo saber que transmitiu, pelas opiniões e críticas, pela colaboração no solucionar de dúvidas e problemas que foram surgindo ao longo da realização deste trabalho e pelas palavras de incentivo. Serei eternamente grata.

A todos os meus amigos que me acompanharam durante esta jornada, de forma particular agradeço o Pedro Carvalho, Carlos Mendonça e João Santos pelo suporte, apoio e ombro amigo.

Aos meus eternos professores e amigos Karen Hoffman e Ezequiel Silva pelo carinho e incentivo.

A minha orientadora Dra. Mara Freire e Professor Dr. João Coutinho pela oportunidade de aprendizagem.

A todos os integrantes do grupo Path/CICECO (Universidade de Aveiro, Portugal).

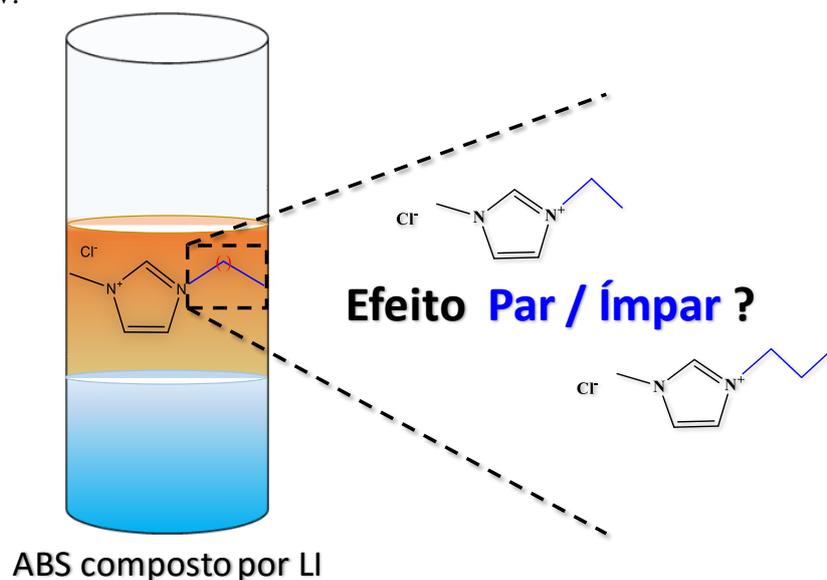
A Universidade Federal do Tocantins e seus funcionários.

Ao CNPq pela concessão da bolsa, sem ela não seria possível me dedicar ao mestrado.

RESUMO

Os sistemas aquosos bifásicos (ABS) baseados em líquidos iônicos (LIs) têm vindo a ser considerados plataformas promissoras de extração do tipo líquido-líquido, e em particular quando comparados com os ABS mais convencionais baseados em polímeros. No entanto, antes da sua aplicação, é crucial compreender os principais mecanismos que controlam a sua formação. No presente trabalho realizou-se um estudo intensivo da influência do número de carbonos (efeito par/ímpar) da cadeia lateral alquílica catiônica do cloreto de 1-alkil-3-metilimidazólio ($[C_nC_1im]Cl$, $n = 2-12$) na formação de ABS. Para tal, determinaram-se os diagramas de fase e respectivas linhas de equilíbrio dos sistemas ternários compostos por $[C_nC_1im]Cl$, água e sal (K_3PO_4 ou K_2CO_3) a 298 K. Posteriormente, determinaram-se os coeficientes de Setschenow para cada sistema, uma medida quantitativa da capacidade de formação das duas fases. A capacidade de auto-agregação dos LIs com cadeia alquílica longa ($n > 6$) foi também estudada com o intuito de perceber qual o seu impacto na formação dos ABS. Os resultados obtidos com os sistemas compostos por K_2CO_3 parecem indicar duas tendências distintas, revelando um efeito par/ímpar. Com o K_3PO_4 este comportamento não foi tão evidente, o que pode ser justificado pela facto deste sal ser uma espécie *salting-out* muito forte, podendo portanto mascarar o efeito subtil da cadeia par/ímpar do LI.

Palavras-chave: Comprimento da cadeia alquílica; líquidos iônicos; sais; constante de Setschenow.



ABSTRACT

Aqueous biphasic systems (ABS) based on ionic liquids (ILs) have been considered as promising liquid-liquid extraction platforms, particularly when compared with the most typical polymer-based ABS. However, before their application, it is crucial to understand the main mechanisms controlling the formation of IL-based ABS. In this study, the influence of the carbon number and odd/even effect of the alkyl side chain length in 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride ILs ($[C_nC_{1im}]Cl$, $n = 2-12$) was comprehensively investigated regarding the formation of IL-based ABS. To this end, the ternary phase diagrams and respective tie-lines of systems composed of $[C_nC_{1im}]Cl$, water and salt (K_3PO_4 or K_2CO_3) were determined at 298 K. Furthermore, the Setschenow coefficients, a quantitative measure of the two-phases forming ability, were calculated for each system. The ability of the ILs with long alkyl chain ($n > 6$) to self-aggregate was also studied in order to understand their impact on the ABS formation. The results obtained reveal two distinct trends for systems composed of ILs, and thus of an odd/even effect regarding the carbon number in the cation's alkyl side chain with K_2CO_3 . However, this behavior was not observed in systems formed by K_3PO_4 , maybe due to its strong *salting-out* capacity which can mask this effect.

Keywords: Alkyl chain length; ionic liquids; salts; Setschenow constant.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3 SEÇÃO EXPERIMENTAL	25
3.1 Materiais	25
3.2 Procedimento Experimental.....	26
3.2.1 Diagrama de fases e linhas de equilíbrio	26
3.2.2 Concentração Micelar Crítica	28
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5 CONCLUSÃO	44
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros da regressão não linear (<i>A</i> , <i>B</i> e <i>C</i>) da Eq. 1 para o sistema ternário composto por IL, sal (K_2CO_3 ou K_3PO_4) e água, a 298 K.....	31
Tabela 2. Composição, em fração mássica (% m/m), da fase superior, <i>Top</i> (T), da mistura inicial (M) e da fase inferior, <i>Bottom</i> (B) do sistemas ternários compostos por IL + K_2CO_3 + H_2O a 298 K, respectivos comprimento (TLL) e declive (TLS) das linhas de equilíbrio.....	33
Tabela 3. Composição, em fração mássica (% m/m), da fase superior, <i>Top</i> (T), da mistura inicial (M) e da fase inferior, <i>Bottom</i> (B) do sistemas ternários compostos por IL + K_3PO_4 + H_2O a 298 K, respectivos comprimento (TLL) e declive (TLS) das linhas de equilíbrio.....	34
Tabela 4. Parâmetros obtidos a partir do ajuste da Eq. 13 e os respectivos coeficientes de correlação (R^2).....	36
Tabela 5. Parâmetros obtidos a partir do ajuste da Eq. 12 e os respectivos coeficientes de correlação (R^2).....	37
Tabela 6. Parâmetros obtidos a partir da condutividade elétrica para os ILs $[C_nC_{1im}]Cl$	40

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Estrutura química dos íons mais estudados que compõem estruturalmente os ILs.....16
- Figura 2.** Número de publicações por ano relativo ao tema dos ABS baseados em líquido iônicos. Fonte: Web of Science, 29 de Fevereiro de 2016. Busca por “*Aqueous biphasic system* ou *Aqueous two phase system* e *Ionic liquid*”.....17
- Figura 3.** Representação ortogonal de um diagrama de fases de um ABS, onde A, B, Pc, CB, TL representam a região monofásica, região bifásica, ponto crítico, curva binodal e linha de equilíbrio, respectivamente. O esquema foi adaptado de SILVA & LOH (2006).....18
- Figura 4.** Estrutura química e respectivos acrônimos dos ILs estudados.....25
- Figura 5.** Diagrama de fases obtidos experimentalmente para os sistemas K_2CO_3 + água + $[C_nC_{1im}]Cl$ a 298 K e pressão atmosférica. $C_2C_{1im}Cl$ (■), $C_3C_{1im}Cl$ (●), $C_4C_{1im}Cl$ (■), $C_5C_{1im}Cl$ (●), $C_6C_{1im}Cl$ (■), $C_7C_{1im}Cl$ (●), $C_8C_{1im}Cl$ (■), $C_9C_{1im}Cl$ (●), $C_{10}C_{1im}Cl$ (■), $C_{11}C_{1im}Cl$ (●), $C_{12}C_{1im}Cl$ (■).....30
- Figura 6.** Diagrama de fase obtidos experimentalmente para os sistemas K_3PO_4 + água + $[C_nC_{1im}]Cl$ a 298 K e pressão atmosférica. $C_2C_{1im}Cl$ (■), $C_3C_{1im}Cl$ (●), $C_4C_{1im}Cl$ (■), $C_5C_{1im}Cl$ (●), $C_6C_{1im}Cl$ (■), $C_7C_{1im}Cl$ (●), $C_8C_{1im}Cl$ (■), $C_9C_{1im}Cl$ (●), $C_{10}C_{1im}Cl$ (■), $C_{11}C_{1im}Cl$ (●), $C_{12}C_{1im}Cl$ (■).....30
- Figura 7.** Curva binodal determinada experimentalmente (●), TLs (■) para o sistema composto de $[C_3C_{1im}]Cl + K_2CO_3 + H_2O$ a 298 K.....32
- Figura 8.** Coeficiente de *salting-out*, k_s , em função do comprimento da cadeia alquílica, n , no $[C_nC_{1im}]Cl$ com o sal K_2CO_3 . Cadeia catiônica par (●) e ímpar (●).....37
- Figura 9.** Coeficiente de *salting-out*, k_s , em função do comprimento da cadeia alquílica, n , no $[C_nC_{1im}]Cl$ com o sal K_3PO_4 . Cadeia catiônica par (●) e ímpar (●).....38
- Figura 10.** Condutividade em função da concentração e concentração micelar crítica (CMC) do IL $[C_{12}C_{1im}]Cl$39
- Figura 11.** Logaritmo da Concentração Micelar Crítica (CMC) em função de n para os ILs $[C_nC_{1im}]Cl$ ($n = 7 - 14$).....39
- Figura 12.** Grau de ionização em função de n para os ILs $[C_nC_{1im}]Cl$ ($n = 7 - 14$). Cadeia catiônica par (●) e ímpar (●).....40

Figura 13. Condutividade diferencial em função da raiz quadrada da concentração de $[C_{13}C_{1im}]Cl$, $C^{1/2}$. A seta indica a forma como a condutividade molar de micelas, Λ^M , foi determinada.....41

Figura 14. Condutividade molar de micelas, Λ^M , em função do número de carbonos da cadeia alquílica, n , em ILS $[C_nC_{1im}]Cl$41

Figura 15. Condutividade molar em função da raiz quadrada da concentração, $C^{1/2}$, do $[C_{11}C_{1im}]Cl$. A seta indica a forma como a condutividade molar a diluição infinita, Λ^∞ , foi determinada.....42

Figura 16. Condutividade molar a diluição infinita, Λ^∞ , em função do número de carbonos da cadeia alquílica, n , em ILS $[C_nC_{1im}]Cl$42

1 INTRODUÇÃO

A eficiência e a viabilidade de qualquer processo biotecnológico depende amplamente do processo *downstream*, etapa que garante a pureza e “qualidade” dos produtos alvo, representando cerca de 60-90% do custo do produto final (KULA *et al.*, 1982). Atualmente, os processos utilizados para a extração e purificação de compostos com elevado valor acrescentado requerem a utilização de solventes orgânicos voláteis, um elevado consumo energético, assim como equipamentos de difícil e cara manutenção e operação. Neste sentido, torna-se imperativo estudar alternativas mais benignas para o ambiente, assim como energeticamente e economicamente mais eficientes (PASSOS *et al.*, 2014).

Os sistemas aquosos bifásicos (do inglês *Aqueous Biphasic Systems*, ABS) são sistemas ternários constituídos por dois solutos com elevada solubilidade em água, nomeadamente dois polímeros, um polímero e um sal ou dois sais, onde acima de determinada concentração ocorre a separação em duas fases (FREIRE *et al.*, 2012a). Uma vez que a água representa cerca de 60 a 90% da composição dos ABS, estes são normalmente considerados sistemas de extração biocompatíveis (ALBERTSSON, 1986; SUTHERLAND *et al.*, 2011).

Nos últimos anos, a introdução dos líquidos iônicos (do inglês *Ionic Liquids*, ILs) na composição dos ABS tem sido alvo de elevado interesse devido às suas propriedades únicas (GUTOWSKI *et al.*, 2003). Por definição, os ILs são sais (MARSH, *et al.*, 2004) com temperatura de fusão inferior a 100°C, grande parte deles líquidos à temperatura ambiente, o qual resulta da baixa simetria e baixa densidade de carga dos íons que os constituem (SEDDON, 1997). Devido ao seu carácter iónico, a maioria dos ILs apresentam uma volatilidade desprezável em condições atmosféricas, são não-inflamáveis, e têm elevada estabilidade térmica e química, assim como elevada capacidade de solvatação para uma grande variedade de compostos (EARLE *et al.*, 2006).

As principais vantagens dos ABS baseados em ILs, quando comparados com os sistemas constituídos por polímeros, são a sua baixa viscosidade (SANTOS *et al.*, 2007) e, principalmente, a possibilidade de ajustar as propriedades das fases coexistentes, nomeadamente a sua polaridade, através da manipulação estrutural (ou *design*) apropriada do IL, ou seja da adequada combinação de cátion/ânion. Deste modo, os ABS baseados em ILs podem ser desenvolvidos e ajustados para a extração/purificação de um composto específico pela combinação mais adequada de cátion/ânion, entre outras

condições (FREIRE *et al.*, 2012). No contexto biotecnológico, estes sistemas têm sido utilizados com sucesso na extração, concentração e purificação de uma vasta gama de compostos, nomeadamente proteínas, enzimas, antioxidantes, fármacos sintéticos, biofármacos, entre outros (FREIRE *et al.*, 2012).

Tendo em conta toda a sua potencialidade enquanto plataforma de extração, purificação e concentração das mais diversas biomoléculas, é crucial estudar o impacto da estrutura química dos ILs na formação de ABS. Existem vários trabalhos na literatura a abordar a influência da natureza do cátion/ânion do IL na formação dos ABS (LOUROS *et al.*, 2010; YU *et al.*, 2011; CLÁUDIO *et al.*, 2011; LU *et al.*, 2011). Dentro das alterações estruturais mais estudadas destaca-se o impacto do comprimento da cadeia alquílica do cátion. Contudo, tanto quanto é do nosso conhecimento, nunca antes se estudou se o facto do número de carbonos na cadeia alquílica catiónica ser par ou ímpar teria influência na formação dos ABS. Neste contexto, o presente trabalho consiste num estudo intenso do efeito par/ímpar da cadeia alquílica catiónica do cloreto de 1-alkil-3-metilimidazólio ($[C_nC_{1im}]Cl$, $n = 2$ a 12) na formação de ABS, assim como no fenómeno de auto-agregação dos mesmos (para $n \geq 7$).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nos últimos anos tem-se observado um crescente interesse na extração e purificação de compostos de valor acrescentado a partir de biomassa, meios fermentativos e outros meios biológicos. Maioritariamente o procedimento envolve o recurso a cromatografia, o que requer a utilização de solventes orgânicos voláteis, um elevado consumo energético, assim como equipamentos dispendiosos (FERREIRA & FREIRE, 2015). A introdução dos doze princípios da química verde fez com que a palavra “verde” adquirisse um novo significado, levando que académicos e indústria passassem a privilegiar o desenvolvimento de processos químicos e de purificação mais sustentáveis. Neste sentido, a extração líquido-líquido apresenta-se como uma alternativa promissora às técnicas cromatográficas já bem estabelecidas, uma vez que envolve uma tecnologia mais simples e de mais baixo custo, permite a obtenção de elevados fatores de recuperação e purificação, permitindo ainda combinar as etapas de extração e purificação (ZHAO *et al.*, 2005; MARTÍNEZ-ARAGÓN *et al.*, 2009). Contudo, a extração líquido-líquido envolve geralmente a utilização de solventes orgânicos voláteis menos benignos para o ambiente (RYDBERG *et al.*, 1992), podem conduzir à perda de estabilidade das biomoléculas de interesse e nem sempre permitem obter elevados graus de pureza dos compostos a purificar (JOHANSSON *et al.*, 1998). Assim, os sistemas aquosos bifásicos apresentam-se como uma alternativa sustentável à extração do tipo líquido-líquido convencional (HATTI-KAUL, 2001).

O conceito ABS como técnica de extração líquido-líquido para a separação das mais variadas biomoléculas foi introduzido por Albertsson em 1958 (ALBERTSSON, 1958). Um ABS dito convencional trata-se de um sistema de duas fases aquosas imiscíveis entre si, baseado na adição de uma determinada concentração dos pares de compostos polímero-polímero, polímero-sal, ou sal-sal. Embora ambos os solutos sejam solúveis em água, estes separam-se em duas fases coexistentes acima de uma determinada concentração, dependendo da temperatura, pH, entre outras condições, sendo uma das fases aquosas rica no soluto 1 (polímero ou sal), enquanto a outra fase prevalece rica no soluto 2 (polímero ou sal). Neste caso, e de uma forma geral, uma das espécies promove o *salting-out*, levando à formação de um sistema de duas fases (GARZA-MADRID *et al.*, 2010). Uma vez que os ABS são maioritariamente compostos por água, 70 a 90 (m/m) %, estes têm sido reconhecidos como uma plataforma de concentração, separação e purificação de moléculas biologicamente ativas, tais como proteínas e ácidos nucleicos

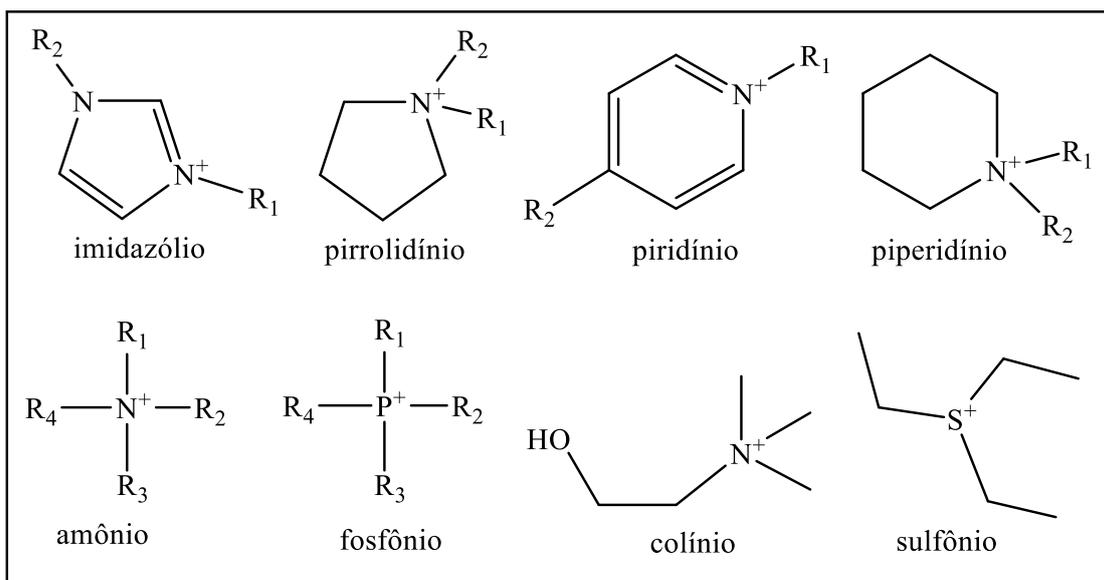
(ALBERTSSON, 1986; ZASLAVSKY, 1994). Além desta enorme vantagem, esta metodologia é também simples, requer equipamentos simples e fáceis de operar e permite um fácil *scale-up*, uma vez que as condições de separação em grande escala serão muito próximas das utilizadas em pequena escala (VAN BERLO *et al.*, 1998; SUTHERLAND *et al.*, 2011)

Os ABS baseados em polímeros têm sido amplamente estudados desde 1980, podendo estes serem constituídos por uma mistura de dois polímeros imiscíveis ou uma combinação de um polímero e um sal (que exerce o efeito de *salting-out*). Relativamente ao primeiro caso, a combinação polímero-polímero, geralmente exhibe duas fases hidrófobas e as suas diferenças de polaridade dependem essencialmente da quantidade de água presente (PEREIRA *et al.*, 2013). Por outro lado, os sistemas polímero-sal apresentam uma fase hidrofóbica, principalmente constituída pelo polímero e uma fase extremamente hidrófila (e iónica), tipicamente formada por sais inorgânicos de elevada densidade de carga. Este intervalo restritivo de polaridades entre as duas fases limita a aplicação dos ABS baseados em polímeros (FREIRE *et al.*, 2012).

Em 2003, Rogers e colaboradores (GUTOWSKI *et al.*, 2003) demonstraram que também é possível formar ABS através da adição de sais inorgânicos a soluções aquosas de líquidos iónicos (ILs). Por definição, os ILs são sais compostos por um cátion e um ânion com baixa simetria, fazendo com que estes não apresentem uma estrutura cristalina organizada, levando a uma temperatura de fusão inferior a 100°C (SEDDON, 1997). Estes sais são geralmente constituídos por um cátion orgânico de grande dimensão e um ânion orgânico ou inorgânico (MARSH *et al.*, 2004).

Embora o primeiro IL (nitrato de etilamónio) tenha sido reportado em 1914 por Paul Walden, só a partir de 1992 foram sintetizados os primeiros ILs estáveis na presença de ar e água, derivados do cátion pirrolidínio, imidazólio, piridínio, amónio e fosfónio. O cátion pode ser altamente complexo, podendo conter diferentes cadeias alquílicas e vários grupos funcionais. Relativamente aos ânions mais utilizados para formar um IL, destacam-se os halogenados, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, alquilsulfato, alquilsulfonatos, alquilcarboxilatos, entre outros. A figura 1 mostra a estrutura química de alguns dos cátions e ânions mais utilizados para a obtenção de um IL.

Cátions



Ânions

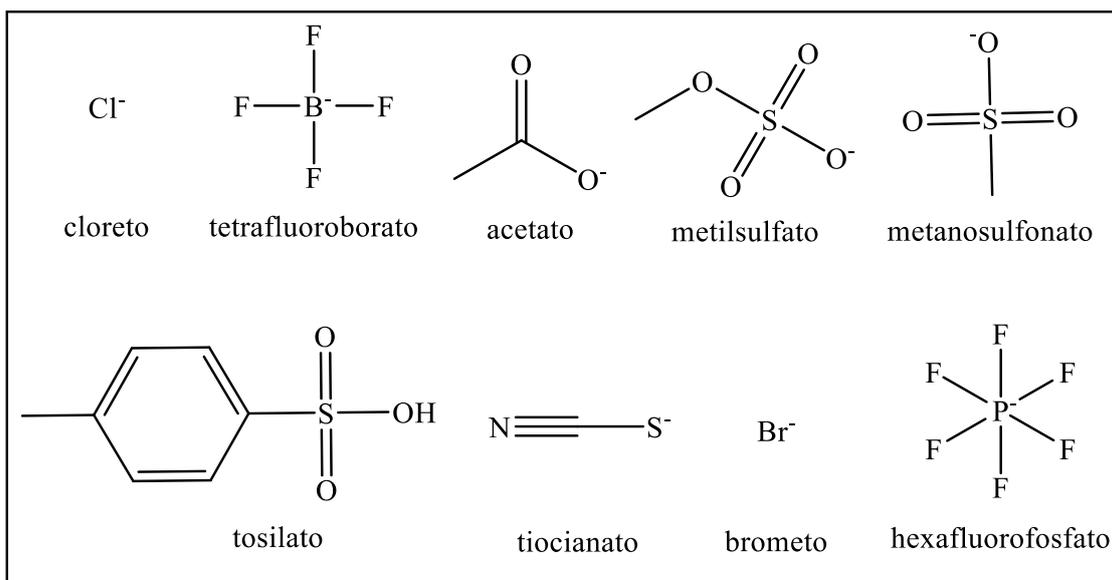


Figura 1. Estrutura química dos íons mais estudados que compõem estruturalmente os ILs.

Na última década, os ABS baseados em ILs têm sido alvo de elevado interesse científico, o que se reflete no crescente número de publicações, como demonstra a Figura 2. Embora haja um maior foco nos ABS formados por sais inorgânicos/orgânicos e ILs, os aminoácidos têm igualmente sido alvo de estudo como promotores da separação das fases em sistemas aquosos envolvendo ILs hidrofílicos (ZHANG *et al.*, 2007; DOMINGUEZ-PEREZ *et al.*, 2010). Alguns estudos reportaram ainda ABS formados por ILs e carboidratos (FREIRE *et al.*, 2011). Sendo os carboidratos recursos renováveis

não tóxicos, estes ABS são considerados como uma plataforma de extração ambientalmente sustentável. Contudo, uma vez que estes são agentes *salting-out* fracos, o número de ILs capaz de formar ABS é limitado, sendo esta a principal razão pelo reduzido número de trabalhos com estes sistemas (ZHANG *et al.*, 2007; WU *et al.*, 2008; CHEN *et al.*, 2010; FREIRE *et al.*, 2011).

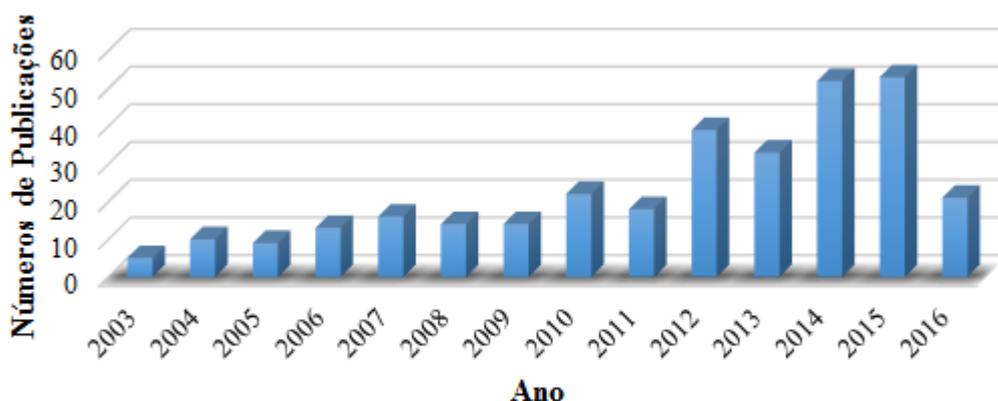


Figura 2. Número de publicações por ano relativo ao tema dos ABS baseados em líquido iônico. Fonte: Web of Science, 29 de Fevereiro de 2016. Busca por “Aqueous biphasic system ou Aqueous two phase system e Ionic liquid”

Devido à sua natureza iônica, os ILs apresentam propriedades de grande interesse, nomeadamente uma pressão de vapor desprezável à temperatura ambiente, não são inflamáveis, elevada estabilidade térmica e química e elevada condutividade iônica. Estas propriedades fazem dos ILs uma alternativa promissora aos solventes orgânicos voláteis convencionais, comumente usados nas mais diversas aplicações, nomeadamente na catálise (HUDDLESTON *et al.*, 1998), na síntese orgânica (HADDLETON *et al.*, 2008), na polimerização (FREIRE *et al.*, 2011), em processos de separação e de extração (VISSER *et al.*, 2000) e na dissolução de biomateriais (SWATLOSKI *et al.*, 2002).

Embora os ILs venham sendo considerados como “solvente verdes”, este é um tópico que gera alguma controvérsia, pois embora apresentem reduzida toxicidade atmosférica, devido à sua quase inexistente pressão de vapor, a sua elevada solubilidade em água faz com que estes possam apresentar alguma toxicidade aquática. Contudo este tópico deve ser refletido tendo em conta a aplicação que se pretende, pois o seu impacto ambiental pode ser minimizado através da escolha dos íons que compõem o IL, ou mesmo através da sua reutilização.

Tendo em conta o vasto número de cátions e ânions que se podem combinar, os ILs têm sido reconhecidos com *designer solvents*, isto é, através de uma seleção apropriada do par cátion/anión é possível manipular as suas propriedades físico-químicas

para uma finalidade específica. Estima-se que se possam sintetizar cerca de 10^6 ILs diferentes (PLECHKOVA & SEDDON, 2008). Deste modo, os ILs podem “idealmente” cobrir toda a escala de hidrofobicidade/hidrofilicidade, o que permite eleger o melhor IL a usar num processo de extração pela sua aplicação na formação de ABS tendo em conta as características da biomolécula que se pretende extrair. (PEREIRA *et al.*, 2013).

Antes de explorar as variadas aplicações dos ABS em processos de extração/separação/purificação, é imprescindível determinar o respectivo diagrama de fases para um determinado par de compostos em solução aquosa, visando reunir a informação necessária sobre as suas regiões monofásica/bifásica (FERREIRA & FREIRE, 2015). A partição de um determinado composto num ABS ocorre através da sua afinidade para cada uma das fases. A Figura 3 pretende exemplificar um diagrama de fases ternário numa base ortogonal, onde a composição da água é omitida. A curva binodal, CB, separa as regiões monofásica e bifásica, onde composições acima da mesma correspondem a sistemas de duas fases aquosas, enquanto para composições representadas abaixo da curva binodal se tem uma mistura homogénea que corresponde à região monofásica (FREIRE *et al.*, 2012).

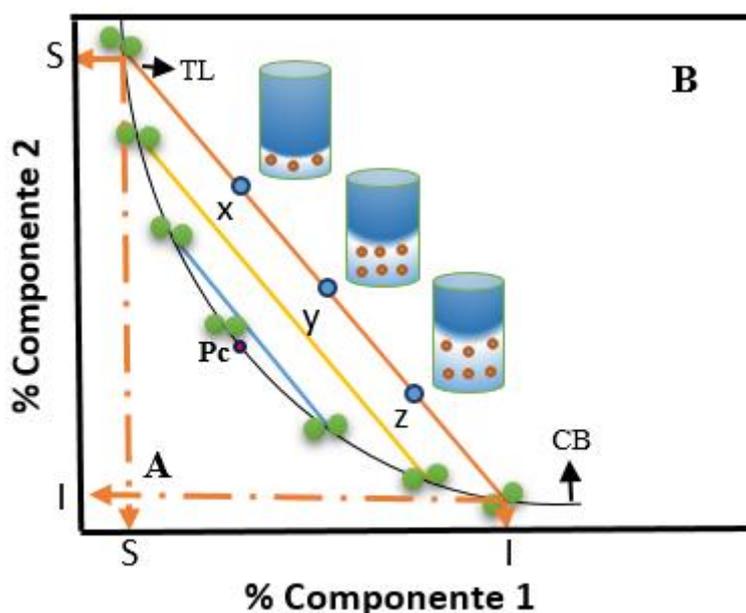


Figura 3. Representação ortogonal de um diagrama de fases de um ABS, onde A, B, Pc, CB, TL representam a região monofásica, região bifásica, ponto crítico, curva binodal e linha de equilíbrio, respectivamente. O esquema foi adaptado de SILVA & LOH (2006).

A capacidade dos compostos envolvidos para formar um ABS é diretamente proporcional à área da região bifásica. Além disso, cada diagrama de fases é caracterizado pelas linhas de equilíbrio (TLs, do inglês *Tie-Lines*) as quais fornecem informação sobre

a composição da fase superior (S) e inferior (I) para um determinado ponto de mistura. Qualquer uma das misturas, X, Y e Z, que se encontram ao longo da mesma TL, apresentam a mesma composição em cada fase, apresentando, no entanto, diferentes razões volumétricas ou mássicas (FREIRE *et al.*, 2012a). Também o comprimento da linha de equilíbrio (TLL, do inglês *Tie-Line Length*) nos fornece informação de relevo, nomeadamente a indicação numérica da diferença de composição entre ambas as fases, sendo por vezes utilizado para correlacionar as tendências na partição das biomoléculas num ABS. O ponto crítico (Pc) do sistema ternário corresponde à composição da mistura ternária onde a composição de ambas as fases é a mesma (FREIRE *et al.*, 2012).

Os primeiros trabalhos de aplicação dos ABS baseados em ILs para a extração/purificação de compostos de valor acrescentado envolveram aminoácidos, sendo comprovado o potencial na manipulação da polaridade das fases (NEVES *et al.*, 2009; VENTURA *et al.*, 2009; LOUROS *et al.*, 2010; PEREIRA *et al.*, 2010; FREIRE *et al.*, 2011; PASSOS *et al.*, 2012; ZAFARANI-MOATTAR *et al.*, 2012; HAMZEZHARDEH & VASIRESH, 2014; LUÍS *et al.*, 2015). Desde então, o estudo destes sistemas tem sido alargado à extração de uma variedade de compostos, nomeadamente proteínas, fármacos, compostos provenientes de fontes naturais, tais como alcaloides, compostos fenólicos e terpenóides, anticorpos, entre outros (AZEVEDO *et al.*, 2009; FREIRE *et al.*, 2012). A grande maioria dos ABS baseados em ILs utilizados na extração/purificação de biomoléculas é composto por sais inorgânicos ou orgânicos. Neste contexto, vários estudos têm abordado a influência da estrutura química dos ILs, da natureza dos sais, assim como do pH e da temperatura na formação dos ABS, com o objetivo de alcançar uma compreensão mais profunda dos fenômenos moleculares que regulam a formação dos referidos sistemas (FREIRE *et al.*, 2012).

Relativamente aos ILs mais estudados para a formação dos ABS, destacam-se os pertencentes à família dos imidazólios, nomeadamente o cloreto/brometo de 1-alkil-3-metilimidazólio (LI *et al.*, 2010; CLAUDIO *et al.*, 2011; HAMZEZHARDEH & VASIRESH, 2014). Existem também alguns estudos que se debruçaram em ILs baseados no cátion fosfónio, amónio, piridínio, piperidínio, e pirrolidínio (BRIDGES *et al.*, 2007; LOUROS *et al.*, 2010; DEIVE *et al.*, 2011; VENTURA *et al.*, 2011b; VENTURA *et al.*, 2011a). O primeiro estudo a reportar o impacto do cátion na formação dos ABS remonta a 2007 e foi realizado por Bridges *et al.* (BRIDGES *et al.*, 2007). Nesse trabalho, os autores estudaram os diagramas de fase de sistemas compostos por ILs baseados no cloreto de imidazólio/piridínio/amónio/fosfónio e diferentes sais inorgânicos (K_3PO_4 ,

K_2HPO_4 , K_2CO_3 , KOH e $(NH_4)_2SO_4$). Os autores concluíram que quanto maior a hidrofobicidade do ILs, e menor a densidade de carga do mesmo, maior é a capacidade de formação do ABS.

O efeito do comprimento da cadeia alquílica do cátion na formação de ABS tem sido estudado por vários investigadores, sendo uma vez mais a família dos imidazólios a mais abordada (CLÁUDIO *et al.*, 2011; HAN *et al.*, 2011; VENTURA *et al.*, 2011; YU *et al.*, 2011; SINTRA *et al.*, 2014). Independentemente do IL ou do sal usado, quanto maior a cadeia alquílica, maior é a hidrofobicidade do IL levando a uma maior capacidade de formação do ABS. Este comportamento é observado apenas em LIs com cadeias alquílicas até seis carbonos, pois acima desse comprimento começa-se a observar uma tendência contrária (DENG *et al.*, 2007; PEI *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2010). A fim de avaliar este fenómeno, Freire *et al.* (2012) estudaram os diagrama de fases dos sistemas ternários compostos por $[C_1C_nIm]Cl$ ($n = 1$ a 14), água e K_3PO_4 . Os resultados foram ao encontro do reportado anteriormente, levando a concluir que o fenómeno por detrás da formação dos ABS é mais complexo que o inicialmente pensado e que a auto-agregação dos ILs com uma cadeia alquílica acima de 8 carbonos também interfere na formação das duas fases. Em suma, os autores concluíram que o comportamento da série $[C_1C_nIm]Cl$ resulta de um somatório de dois efeitos opostos: por um lado a contribuição entrópica que leva à diminuição da solubilidade do IL em água com o aumento no comprimento da cadeia alquílica do cátion; por outro lado, a capacidade intrínseca de auto-agregação de ILs com cadeias alifáticas mais longas (FREIRE *et al.*, 2012).

O número de substituições alquílicas no cátion também foi alvo de investigação (BRIDGES *et al.*, 2007; NEVES *et al.*, 2009; FREIRE *et al.*, 2012). Neves e co-autores estudaram a formação de ABS compostos pelo ILs $[im]Cl$, $[C_1im]Cl$, $[C_2im]Cl$ ou $[C_1C_1im]Cl$ e pelo sal K_3PO_4 (NEVES *et al.*, 2009). Os resultados revelaram que sistemas com o IL não substituído ($[im]Cl$) e os monosubstituídos ($[C_1im]Cl$, $[C_2im]Cl$) apresentam uma curva binodal atípica, relativamente ao espectável para ABS baseados em ILs, a qual é similar com o observado para os sistemas compostos por polímeros e polissacarídeos de baixo peso molecular. O estudo da influência do ânion na formação do ABS também foi realizado por alguns autores (NAJDANOVIC-VISAK *et al.*, 2007; PEI *et al.*, 2007; VENTURA *et al.*, 2009; CLAUDIO *et al.*, 2011; DEIVE *et al.*, 2011; VENTURA *et al.*, 2011). Ventura *et al.* (2009) mostraram que a capacidade do ânion do IL formar ABS advém da diminuição para aceitar ligações de hidrogênio ou capacidade para doar pares de elétrons. Ânions com uma menor basicidade (geralmente quantificada

utilizando escalas de polaridade obtidas com diferentes sondas solvatocrômicas) apresentam menor capacidade para formar ligações coordenativas e criar complexos de hidratação, sofrendo um maior efeito *salting-out* por parte do sal.

Ao longo dos anos, diversos estudos inerente ao efeito do sal na formação dos ABS também foram reportados (BRIDGES *et al.*, 2007; DENG *et al.*, 2007; DENG *et al.*, 2009; VENTURA *et al.*, 2011; PEI *et al.*, 2007; HAN *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2010; DEIVE *et al.*, 2011; SHILL *et al.*, 2011, SHAHRIARI *et al.*, 2012), tendo sido verificado que a série de Hofmeister desempenha um papel crucial no seu comportamento. A série de Hofmeister foi introduzida pela primeira vez em 1988, quando Franz Hofmeister (HOFMEISTER, 1988) estudou o efeito dos cátions e ânions na solubilidade de proteínas e classificou os íons de acordo com a sua capacidade em precipitar as mesmas. No seguimento desse trabalho resultaram os dois principais grupos que compõem esta série: os íons fortemente hidratados (espécies *salting-out*) e íons fracamente hidratados (espécies *salting-in*) (HOFMEISTER, 1888). De salientar que esta série foi inicialmente explicada através da ordenação das moléculas de água e da capacidade dos íons para aumentar ou diminuir a estrutura da mesma (LI *et al.*, 2005; DENG *et al.*, 2007; PEI *et al.*, 2007; DENG *et al.*, 2009; HAN *et al.*, 2010a; LI *et al.*, 2010a; DEIVE *et al.*, 2011).

A grande maioria dos trabalhos publicados que abordam os ABS formados por ILs e sais, utilizam sais com espécies *salting-out*, sendo estes maioritariamente inorgânicos (HE *et al.*, 2005; DENG *et al.*, 2009; HAN *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2010; SHAHRIARI *et al.*, 2012). Alguns estudos reportaram sais orgânicos na preparação de ABS baseados em ILs, contudo, de uma forma geral, o seu foco não foi o estudo da natureza do sal na formação dos mesmos (ZAFARANI-MOATTAR & HAMZEZHARDEH, 2010; HAN *et al.*, 2011; LU *et al.*, 2011; ZAFARANI-MOATTAR & HAMZEZHARDEH, 2011). Tendo em conta os sais orgânicos, Han *et al.*, reportou um dos mais abrangente estudos, determinando as curvas binodais para os sistemas compostos por [C₄C₁im][BF₄] e citrato de sódio, tartarato de sódio ou acetato de sódio (HAN *et al.*, 2010; HAN *et al.*, 2011). Os autores verificaram que a capacidade *salting-out* dos sais de sódio segue a seguinte tendência: acetato de sódio < tartarato de sódio < citrato de sódio; o que levou a concluir que quanto maior a força *salting-out* do sal menor a quantidade necessária do mesmo para a formação das duas fases. Um comportamento semelhante foi observado por Shahriari *et al.*, com o IL [C₄C₁im][CF₃SO₃] e um elevado número de sais (SHAHRIARI *et al.*, 2012). Neste trabalho, os autores realizaram um dos estudos mais completos relativamente ao efeito dos sais inorgânicos na formação dos

ABS utilizando o referido IL. Os resultados obtidos mostram que a força *salting-out* dos sais de sódio para induzir a formação da segunda fase aquosa segue a seguinte tendência: $\text{PO}_4^{3-} > \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} > \text{HPO}_4^{2-} \approx \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} \approx \text{SO}_3^{2-} > \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{OH}^- > \text{CH}_3\text{CO}_2^- \approx \text{HSO}_4^- \approx \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$ (SHAHRIARI *et al.*, 2012). Relativamente ao efeito do cátion do sal, a capacidade de *salting-out* foi avaliada com o ânion cloreto e acetato, obtendo-se tendências semelhantes: $\text{Mg}^{2+} \approx \text{Ni}^{2+} \approx \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$. Ambas as séries estão de acordo com a série de Hofmeister. Este série também tem vindo a ser correlacionada com a energia livre de Gibbs da hidratação dos íons (FREIRE *et al.*, 2012). Mais recentemente, alguns trabalhos mostraram que o fenómeno *salting-out* de sais convencionais sobre ILs em meio aquoso resulta de um processo entrópico devido à formação de complexos água-íons, os quais causam a desidratação do soluto e o aumento da tensão superficial da cavidade (FREIRE *et al.*, 2009; TOMÉ *et al.*, 2009; FREIRE *et al.*, 2010). Tendo em conta esta informação, Shahriari *et al.* (2012), demonstraram que há uma estreita correlação entre a molalidade do IL que é necessária para a formação de um ABS e a entropia molar de hidratação dos íons do sal.

Além dos ABS constituídos por ILs e sais, a utilização de ILs como adjuvantes em sistemas aquosos tradicionais também foi estudada por Pereira *et al.* (2010) para a extração de L-triptofano. Os resultados obtidos indicaram que a adição de pequenas quantidades de IL aos sistemas tradicionais regula a partição e permite controlar a eficiência de extração dos vários sistemas por uma seleção adequada da estrutura química do IL.

Quando a aplicação dos ABS é a extracção/purificação de biomoléculas, o pH pode representar um parâmetro crucial no sucesso do sistema. De fato, a utilização de diferentes sais leva a valores distintos de pH nas fases coexistentes. De uma forma geral, a literatura reporta que a formação de um ABS é mais facilmente conseguida em condições alcalinas que em meio ácido ou neutro (ZAFARANI-MOATTAR & HAMZEZHARDEH, 2011; FREIRE *et al.*, 2012; MOURÃO *et al.*, 2012; SINTRA *et al.*, 2014). A influência do pH em ABS compostos por ILs baseados no cátion imidazólio, piridínio e amónio foi estudada utilizando diferentes soluções de tampão citrato (pH 5, 6, 7, 8), verificando-se que a diminuição do pH leva a uma diminuição da capacidade da separação das fases (ZAFARANI-MOATTAR & HAMZEZHARDEH, 2011; SINTRA *et al.*, 2014). Este comportamento pode ser justificado com o diferente grau de protonação das espécies químicas presentes nas soluções de tampão. De salientar que o efeito do pH foi mais pronunciado nos ILs pertencentes à família dos amónios quaternários (SINTRA

et al., 2014). Recentemente, Taha e co-autores reportaram a extração de imunoglobulina Y (IgY) a partir da gema de ovo utilizando ABS formados por polímeros e ILs baseados em tampões biológicos orgânicos (*Good's buffer ionic liquids*, GB-ILs) (TAHA *et al.*, 2015). Este novo grupo de ILs permite que o pH da solução aquosa seja mantido, evitando assim a desnaturação do anticorpo. Com estes sistemas foram alcançadas eficiências de extração entre 79 e 94% num único passo, demonstrando ainda a elevada seletividade destes sistemas para o anticorpo.

Foi também proposta uma nova classe ABS compostos por ILs e GBs (*Good's buffers*), como uma plataforma de processo de extração/separação com controlo do pH do meio (LUÍS *et al.*, 2015). Neste trabalho os autores estudaram ABS para a extração de aminoácidos (L-fenilalanina e L-triptofano), verificando-se que os aminoácidos migram preferencialmente para a fase rica em GB, com eficiências de extração entre 22,4 e 100,0% (extração completa) num único passo. Com base nos resultados obtidos, os autores propuseram a sua utilização para o fracionamento de misturas complexas de aminoácidos através da otimização da composição da mistura e pH das fases coexistentes (LUÍS *et al.*, 2015). Posteriormente, os ABS compostos por GBs-ILs e citrato de potássio foram reportados como sendo altamente eficientes e seletivos para a partição de uma enzima lipolítica da *Pseudomonas cepacia* para a fase rica em GBs-ILs, permitindo que a atividade e a estabilidade da enzima fossem mantidas (LEE *et al.*, 2015).

A influência da temperatura na capacidade de formação do ABS é outro parâmetro que tem sido amplamente estudado (DU *et al.*, 2007; ZAFARANI-MOATTAR & HAMZEZHARDEH, 2009; LI *et al.*, 2010; SADEGHI *et al.*, 2010; ZAFARANI-MOATTAR & HAMZEZHARDEH, 2010; WANG *et al.*, 2010; HAN *et al.*, 2011). De uma forma geral, o aumento da temperatura leva a uma diminuição da capacidade de formação de ABS compostos por IL e sal (NAJDANOVIC-VISAK *et al.*, 2007; TRINDADE *et al.*, 2007; SADEGHI *et al.*, 2010). Dentre os vários trabalhos publicados, Sadeghi *et al.* (SADEGHI *et al.*, 2010) reportou um dos mais abrangentes. Nesse estudo, os autores estudaram a influência da temperatura (288.15, 298.15, 308.15, 318.15, 328.15 e 338.15 K) na capacidade de formação do ABS composto por $[C_4C_1im]Br + Na_3C_6H_5O_7 + \text{água}$. Os resultados indicaram, uma vez mais, que temperaturas mais baixas são favoráveis para a formação de ABS baseados em ILs e sal, o que pode ser justificado pela diminuição das interações entre os ILs hidrofílicos e a água, levando assim à diminuição das suas solubilidades mútuas e favorecendo a formação dos ABS (SADEGHI *et al.*, 2010). Embora este comportamento tenha sido observado para sistemas compostos por

distintos ILs e sais, a sua intensidade depende do sal inorgânico utilizado (DU *et al.*, 2007; DREYER & KRAGL, 2008; WANG *et al.*, 2010; HAN *et al.*, 2011).

Embora haja uma percepção geral acerca do favorecimento da formação dos ABS com baixas temperaturas, existem alguns resultados contraditórios relativamente ao seu efeito no declive das linhas de equilíbrio. Wang *et al.* (2010) e Han *et al.* (2011) sugerem que o declive das linhas de equilíbrio diminui à medida que a temperatura aumenta, o que significa que uma diminuição na temperatura leva à migração de água da fase rica em IL para a fase rica em sal. Por outro lado, Zafarani-Moattar e Hamzehzadeh (ZAFARANI-MOATTAR *et al.*, 2012) indicaram que a temperatura não tem grande impacto no declive das linhas de equilíbrio. Assim, para uma compreensão mais assertiva sobre a influência da temperatura no declive das linhas de equilíbrio seriam necessários dados adicionais neste âmbito.

Embora já tenha sido estudado o impacto de inúmeras alterações estruturais dos ILs na formação de ABS, nunca antes foi avaliado o potencial impacto da cadeia alquílica do cátion conter um número par ou ímpar de carbonos na formação das duas fases. Assim, o presente trabalho consiste num estudo detalhado do efeito par/ímpar da cadeia alquílica catiônica. Para esse efeito, os diagramas de fase e respectivas linhas de equilíbrio dos sistemas ternários compostos por ILs da série do cloreto de 1-alkil-3-metilimidazólio ($n = 2$ a 12), água, e dois diferentes sais (K_3PO_4 ou K_2CO_3) foram determinados. Posteriormente, foram calculados os coeficientes de Setschenow como um parâmetro quantitativo da capacidade de formação de duas fases, uma vez que este reflete a amplitude da hidratação preferencial do sal e portanto, a menor capacidade de hidratação de cada IL. Este trabalho propõe ainda verificar se o efeito par/ímpar é visível ao nível da auto-agregação do IL. Para tal, a concentração micelar crítica (CMC) foi determinada para todos os ILs com cadeia igual ou superior a sete carbonos (cadeias alquílicas mais curtas não formam agregados). Dentro deste foco, visando o desenvolvimento dos fenômenos que ocorrem nos ABS baseados em ILs, em particular ao nível molecular, foram utilizadas alguns outros parâmetros termodinâmicos, para suportar os dados obtidos através do coeficientes de Setschenow.

3 SEÇÃO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

No presente trabalho foram estudados os seguintes sais: fosfato de potássio tribásico, K_3PO_4 , 98 % (m/m) de pureza, fornecido pela Acros Organics e o carbonato de potássio, K_2CO_3 , 99 % (m/m) de pureza, adquirido à Sigma-Aldrich. Os ILs estudados derivam da família cloreto de 1-alkil-3-metilimidazólio (Figura 4), nomeadamente o cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio, $[C_2C_1im]Cl$, 98 % (m/m) de pureza, cloreto de 1-propil-3-metilimidazólio, $[C_3C_1im]Cl$, 98 % (m/m) de pureza, cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, $[C_4C_1im]Cl$, 99 % (m/m) de pureza, cloreto de 1-pentil-3-metilimidazólio, $[C_5C_1im]Cl$, 98 % (m/m) de pureza, cloreto de 1-hexil-3-metilimidazólio, $[C_6C_1im]Cl$, 98 % (m/m) de pureza, cloreto de 1-heptil-3-metilimidazólio, $[C_7C_1im]Cl$, 98 % (m/m) de pureza, cloreto de 1-octil-3-metilimidazólio, $[C_8C_1im]Cl$, 98 % (m/m) de pureza, cloreto de 1-nonil-3-metilimidazólio, $[C_9C_1im]Cl$, 98 % (m/m) de pureza, cloreto de 1-decil-3-metilimidazólio, $[C_{10}C_1im]Cl$, 98 % (m/m) de pureza, cloreto de 1-undecil-3-metilimidazólio, $[C_{11}C_1im]Cl$, 98 % (m/m) de pureza e cloreto de 1-dodecil-3-metilimidazólio, $[C_{12}C_1im]Cl$, 98 % (m/m) de pureza. Todos os ILs foram comercialmente comprados à Iolitec. A água usada neste trabalho foi duas vezes destilada, passada num sistema de osmose reversa, e ainda tratada com um equipamento de purificação de água Milli-Q plus 185.

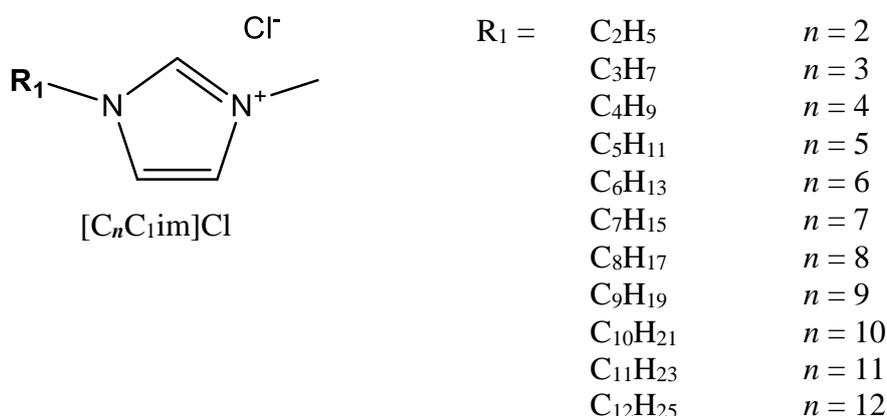


Figura 4. Estrutura química e respectivos acrónimos dos ILs estudados.

3.2 Procedimento Experimental

3.2.1 Diagrama de fases e linhas de equilíbrio

Os diagramas de fases ternários foram determinados através do método de turvação/desturvação a (298 ± 1) K e à pressão atmosférica (MERCHUK *et al.*, 1998). Para tal, foram preparadas soluções aquosas de K_3PO_4 e K_2CO_3 [$\approx 40\%$ (m/m)] e soluções aquosas dos diferentes ILs [$\approx 60\%$ (m/m)].

O processo experimental consiste em duas etapas principais: (a) adição gota-a-gota, sob agitação constante, da solução aquosa de sal inorgânico à solução aquosa de IL até se verificar a formação de uma mistura turva (região bifásica), seguida da (b) adição gota-a-gota de água Milli-Q até a mistura ficar novamente límpida (região monofásica). As composições do sistema ternário, para a descrição do diagrama de fases, foram determinadas pela quantificação da massa de todos os componentes adicionados à mistura inicial com uma incerteza de $\pm 10^{-4}$ g.

As curvas binodais experimentais foram ajustadas através de um modelo matemático empírico desenvolvido por Merchuk *et al.* (1998) (Eq. 1).

$$[IL] = A \exp[(B \times Sal]^{0.5}) - (C \times [Sal]^3)] \quad (1)$$

onde [IL] e [Sal] representam as frações mássicas de IL e sal inorgânico, respectivamente, e A, B, e C as constantes obtidas pela regressão dos dados experimentais. As linhas de equilíbrio (TLs) foram determinadas pelo método gravimétrico, primeiramente proposto por Merchuk *et al.* (1998). Para tal, uma mistura ternária composta por K_3PO_4 ou K_2CO_3 + água + IL na região bifásica foi preparada gravimetricamente com uma incerteza de $\pm 10^{-4}$ g, agitada vigorosamente e deixada em repouso durante pelo menos 12 horas, a 298,15 K, de modo a atingir o equilíbrio termodinâmico através da separação completa das fases. Depois deste período, as fases foram separadas e pesadas individualmente com uma incerteza de $\pm 10^{-4}$ g. A determinação do teor de água em cada fase ($[H_2O]_T$ e $[H_2O]_B$) foi feita através quantificação da perda de massa de uma amostra de cada fase (cerca de 0,5 g) a uma temperatura de 373 K, até peso constante (Eqs. 2 e 3).

$$m_T = m_T \times [IL]_T + m_T \times [Sal]_T + [H_2O]_T \quad (2)$$

$$m_B = m_B \times [IL]_B + m_B \times [Sal]_B + [H_2O]_B \quad (3)$$

As TLs foram determinadas pela aplicação da regra da alavanca usando a relação entre a composição das fases de topo e a composição total do sistema (MERCHUK *et al.*, 1998). Para tal, o seguinte sistema de quatro equações (Eqs. 4 a 7) a quatro variáveis ([IL]_T, [IL]_B, [Sal]_T e [Sal]_B) foi usado. Adicionalmente, foi feito o balanço de massa para todos os sistemas (Eqs. 8 e 9).

$$[IL]_T = A \exp[(B \times [Sal]_T^{0.5}) - (C \times [Sal]_T^3)] \quad (4)$$

$$[IL]_B = A \exp[(B \times [Sal]_B^{0.5}) - (C \times [Sal]_B^3)] \quad (5)$$

$$[IL]_T = \frac{[IL]_M}{\alpha} - \frac{1-\alpha}{\alpha} \times [IL]_B \quad (6)$$

$$[Sal]_T = \frac{[Sal]_M}{\alpha} - \frac{1-\alpha}{\alpha} \times [Sal]_B \quad (7)$$

$$m_{IL} = m_T \times [IL]_T + m_B \times [IL]_B \quad (8)$$

$$m_{Sal} = m_T \times [Sal]_T + m_B \times [Sal]_B \quad (9)$$

onde T, B, e M representam a fase superior (do inglês *top phase*), a fase inferior (do inglês *bottom phase*) e a mistura, respectivamente; [Sal] e [IL] representam a fração mássica do sal inorgânico (K₃PO₄ ou K₂CO₃) e do IL, respectivamente; e o parâmetro α corresponde à razão entre a massa da fase superior e a massa total da mistura. A solução do sistema fornece a concentração de IL e sal inorgânico presentes em cada uma das fases.

Para todos os sistemas investigados, a fase superior corresponde à fase rica em IL, enquanto que a fase inferior corresponde à fase rica em sal (K₃PO₄ ou K₂CO₃). O comprimento (TLL - do inglês *Tie Line Length*) e o declive (TLS – do inglês *Tie-Line Slope*) da linha de equilíbrio foram determinados utilizando as Eqs. 10 e 11, respectivamente.

$$TLL = \sqrt{([Sal]_T - [Sal]_B)^2 + ([IL]_T - [IL]_B)^2} \quad (10)$$

$$TLS = \frac{[IL]_T - [IL]_B}{[Sal]_T - [Sal]_B} \quad (11)$$

onde T e B definem, respectivamente, as fases superior e inferior, e [Sal] e [IL] são as frações mássicas dos solutos, como anteriormente descrito.

3.2.2 Concentração Micelar Crítica

A CMC dos compostos estudados foi determinada por condutividade elétrica, utilizando um SevenMulti™ (Mettler Toledo Instruments) a 298 K, com uma incerteza de $\pm 0,01 \text{ mS cm}^{-1}$. Para tal, começou-se por colocar 10 mL de água Milli-Q num *vial* com temperatura ($298 \pm 1 \text{ K}$) controlada por banho e agitação constante. Seguidamente, adicionou-se aproximadamente 16 g de solução estoque de IL (com concentração cerca de 3 vezes superior à CMC) e mediu-se a condutividade. A adição da solução de IL, $[\text{C}_n\text{C}_{1m}]\text{Cl}$ ($n = 7-14$) e a respectiva medição da condutividade, foram feitas repetidamente, permitindo obter a representação gráfica da condutividade em função da concentração do IL. O valor da CMC foi obtido pela intersecção das duas rectas obtidas. O sensor do condutivímetro foi calibrado com soluções padrão de condutividade conhecida ($84 \mu\text{S/cm}$; $1413 \mu\text{S/cm}$ e $12,881 \text{ mS/cm}$).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente trabalho aborda o estudo do efeito par/ímpar da cadeia alquílica catiónica dos ILs pertencentes à série $[C_nC_{1im}]Cl$, $n = 2$ a 12 , na formação de ABS com dois sais inorgânicos, nomeadamente K_2CO_3 e K_3PO_4 . Todos os diagramas de fase foram determinados a 298 K e à pressão atmosférica, estando representados nas Figuras 5 e 6. Os resultados experimentais da fração mássica relativos a todos os sistemas estudados e experimentalmente desenvolvidos estão reportados em Anexo nas tabelas A1-A11. Tendo em consideração a Figura 5, a capacidade dos ILs estudados para a formação de ABS usando o K_2CO_3 segue a seguinte ordem: $[C_2C_{1im}]Cl < [C_3C_{1im}]Cl < [C_4C_{1im}]Cl \approx [C_5C_{1im}]Cl < [C_9C_{1im}]Cl \approx [C_8C_{1im}]Cl \approx [C_6C_{1im}]Cl \approx [C_7C_{1im}]Cl \approx [C_{10}C_{1im}]Cl \approx [C_{11}C_{1im}]Cl < [C_{12}C_{1im}]Cl$. Semelhante tendência é obtida utilizando o K_3PO_4 , tal como apresentado na Figura 6: $[C_2C_{1im}]Cl < [C_3C_{1im}]Cl < [C_4C_{1im}]Cl < [C_9C_{1im}]Cl \approx [C_5C_{1im}]Cl \approx [C_6C_{1im}]Cl \approx [C_7C_{1im}]Cl \approx [C_{10}C_{1im}]Cl < [C_8C_{1im}]Cl \approx [C_{11}C_{1im}]Cl \approx [C_{12}C_{1im}]Cl$. Neste contexto, é possível concluir que, com ambos os sais são identificados dois comportamentos comuns que dependem do tamanho da cadeia alquílica ser inferior ou superior a 7. Do $[C_2C_{1im}]Cl$ ao $[C_7C_{1im}]Cl$, os resultados obtidos indicam que quanto maior a cadeia alquílica do cátion (maior volume molar do IL) maior é a capacidade do IL para a separação das fases. Tal como mencionado anteriormente, este comportamento pode ser justificado pelo aumento da hidrofobicidade do IL à medida que a cadeia alifática aumenta, levando a uma diminuição da solubilidade do IL em água. Os ILs com uma cadeia alquílica superior a 7 carbonos, conseguem auto agregar-se a partir de uma determinada concentração (cmc, concentração micelar crítica). Se a formação do ABS fosse dominada pela formação micelar, seria espectável que a capacidade de formação de fases continuasse a aumentar até ao $[C_{12}C_{1im}]Cl$, uma vez que a cmc diminui com o aumento da cadeia alquílica. Contudo, este comportamento não foi observado, podendo então concluir-se que a formação dos ABS resulta de um balanço entre a hidrofobicidade do IL e a sua capacidade de se auto-agregar à medida que o tamanho das cadeias alquílicas aumenta. Estes resultados apresentam-se de acordo com a literatura (FREIRE *et al.*, 2012a; FREIRE *et al.*, 2012b).

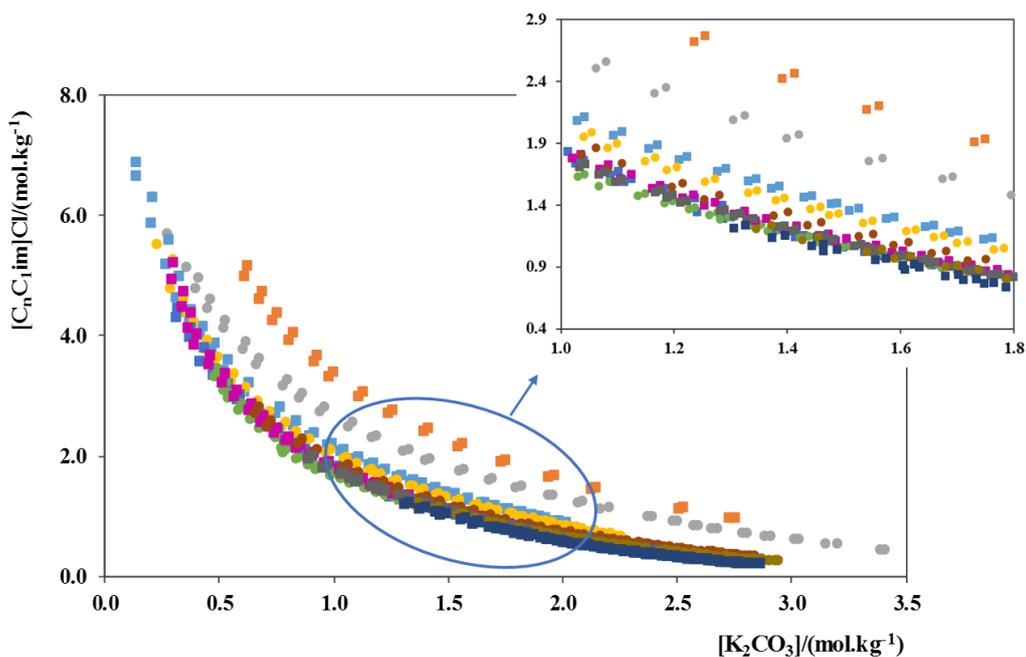


Figura 5. Diagrama de fases obtidos experimentalmente para os sistemas K_2CO_3 + água + $[C_nC_{1im}]Cl$ a 298 K e pressão atmosférica. $C_2C_{1im}Cl$ (■), $C_3C_{1im}Cl$ (●), $C_4C_{1im}Cl$ (■), $C_5C_{1im}Cl$ (●), $C_6C_{1im}Cl$ (■), $C_7C_{1im}Cl$ (●), $C_8C_{1im}Cl$ (■), $C_9C_{1im}Cl$ (●), $C_{10}C_{1im}Cl$ (■), $C_{11}C_{1im}Cl$ (●), $C_{12}C_{1im}Cl$ (■).

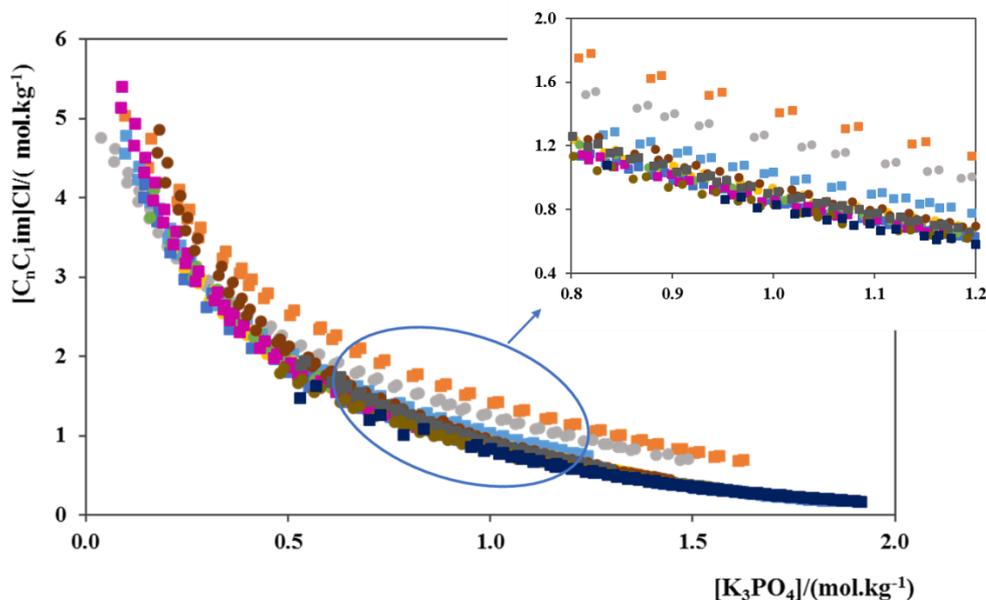


Figura 6. Diagrama de fase fases obtidos experimentalmente para os sistemas K_3PO_4 + água + $[C_nC_{1im}]Cl$ a 298 K e pressão atmosférica. $C_2C_{1im}Cl$ (■), $C_3C_{1im}Cl$ (●), $C_4C_{1im}Cl$ (■), $C_5C_{1im}Cl$ (●), $C_6C_{1im}Cl$ (■), $C_7C_{1im}Cl$ (●), $C_8C_{1im}Cl$ (■), $C_9C_{1im}Cl$ (●), $C_{10}C_{1im}Cl$ (■), $C_{11}C_{1im}Cl$ (●), $C_{12}C_{1im}Cl$ (■).

Supondo que existe um efeito par/ímpar da cadeia alquílica associado à formação de ABS, este é tão ténue que não foi possível verificar apenas através da análise dos diagramas de fase. Assim, procedeu-se à caracterização dos mesmos através da

determinação das respectivas linhas de equilíbrio para posterior determinação do coeficiente de Setschenow (SETSCHENOW, 1889). Uma vez que a espécie *salting-out* é comum a todos os sistemas, K_2CO_3 ou K_3PO_4 , a capacidade de formação das duas fases e o efeito par/ímpar dependerá da capacidade *salting-in* de cada IL. Neste contexto, o efeito *salting-out* de cada sal foi avaliado para cada par sal-IL.

Os parâmetros da equação de Merchuk (Eq. 1) determinados através da regressão não linear das curvas binodais obtidas experimentalmente, bem como os respectivos desvios-padrão, encontram-se apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros da regressão não linear (A , B e C) da Eq. 1 para o sistema ternário composto por IL, sal (K_2CO_3 ou K_3PO_4) e água, a 298 K.

K_2CO_3	IL	$A \pm \sigma$	$B \pm \sigma$	$10^5 (C \pm \sigma)$
	[C ₂ C ₁ im]Cl	106,64 ± 6,83	-0,335 ± 0,020	2,05 ± 0,34
	[C ₃ C ₁ im]Cl	81,80 ± 1,82	-0,271 ± 0,008	2,85 ± 0,14
	[C ₄ C ₁ im]Cl	82,83 ± 1,95	-0,292 ± 0,01	4,42 ± 0,42
	[C ₅ C ₁ im]Cl	90,12 ± 2,15	-0,316 ± 0,009	3,90 ± 0,27
	[C ₆ C ₁ im]Cl	94,78 ± 2,70	-0,333 ± 0,010	5,29 ± 0,30
	[C ₇ C ₁ im]Cl	113,55 ± 4,89	-0,393 ± 0,014	3,52 ± 0,33
	[C ₈ C ₁ im]Cl	105,45 ± 3,12	-0,340 ± 0,011	4,42 ± 0,41
	[C ₉ C ₁ im]Cl	103,25 ± 5,93	-0,316 ± 0,017	4,07 ± 0,24
	[C ₁₀ C ₁ im]Cl	96,48 ± 5,01	-0,2946 ± 0,015	5,01 ± 0,19
	[C ₁₁ C ₁ im]Cl	95,19 ± 7,02	-0,290 ± 0,002	4,56 ± 0,10
	[C ₁₂ C ₁ im]Cl	88,12 ± 13,18	-0,274 ± 0,039	6,05 ± 0,32
K_3PO_4	IL	$A \pm \sigma$	$B \pm \sigma$	$10^5 (C \pm \sigma)$
	[C ₂ C ₁ im]Cl	68,21 ± 2,05	-0,283 ± 0,012	3,38 ± 0,39
	[C ₃ C ₁ im]Cl	56,95 ± 0,98	-0,236 ± 0,007	4,36 ± 0,31
	[C ₄ C ₁ im]Cl	71,45 ± 1,37	-0,308 ± 0,008	4,76 ± 0,37
	[C ₅ C ₁ im]Cl	81,11 ± 2,57	-0,343 ± 0,011	5,08 ± 0,33
	[C ₆ C ₁ im]Cl	81,46 ± 1,29	-0,332 ± 0,006	5,98 ± 0,14
	[C ₇ C ₁ im]Cl	83,21 ± 2,65	-0,312 ± 0,012	6,12 ± 0,46
	[C ₈ C ₁ im]Cl	86,96 ± 1,88	-0,317 ± 0,009	6,33 ± 0,51
	[C ₉ C ₁ im]Cl	101,62 ± 2,26	-0,335 ± 0,008	5,46 ± 0,25
	[C ₁₀ C ₁ im]Cl	105,93 ± 12,07	-0,345 ± 0,035	5,11 ± 0,58
	[C ₁₁ C ₁ im]Cl	90,93 ± 6,52	-0,315 ± 0,022	5,27 ± 0,33
	[C ₁₂ C ₁ im]Cl	72,97 ± 7,55	-0,247 ± 0,029	5,96 ± 0,31

As TLs, TLL e TLS para cada sistema foram determinadas através da aplicação das Eqs. 2-11 e estão reportados na Tabela 2. Na Figura 7, encontra-se descrito um exemplo das TLs obtidas neste estudo para o sistema constituído por $[C_3C_{1im}]Cl$ e K_2CO_3 .

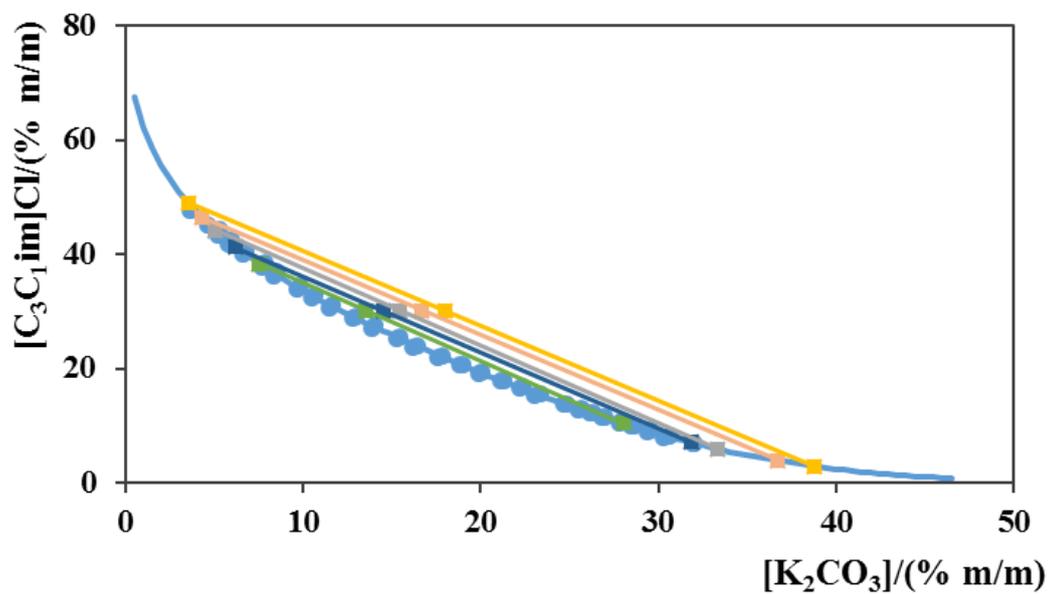


Figura 7. Curva binodal determinada experimentalmente (●), TLs (■) para o sistema composto de $[C_3C_{1im}]Cl + K_2CO_3 + H_2O$ a 298 K.

Tabela 2. Composição, em fração mássica (% m/m), da fase superior, *Top* (T), da mistura inicial (M) e da fase inferior, *Bottom* (B) do sistemas ternários compostos por IL + K₂CO₃ + H₂O a 298 K, respectivos comprimento (TLL) e declive (TLS) das linhas de equilíbrio.

IL	Composição em fração mássica /% (m/m)						TLS	TLL
	[IL] _T	[K ₂ CO ₃] _T	[IL] _M	[K ₂ CO ₃] _M	[IL] _B	[K ₂ CO ₃] _B		
[C ₂ C ₁ im]Cl	32,26	12,58	30,02	14,05	22,18	19,17	-1,53	12,04
	35,66	10,79	30,01	15,04	10,66	29,58	-1,33	31,28
	37,54	9,89	29,92	15,95	6,99	34,18	-1,26	39,03
	39,46	9,04	29,92	16,97	4,65	37,97	-1,20	45,26
	40,84	8,47	30,00	18,05	2,78	42,11	-1,13	50,80
[C ₃ C ₁ im]Cl	44,12	5,09	30,06	15,48	5,93	33,31	-1,35	47,48
	48,99	3,54	30,02	18,02	2,86	38,76	-1,31	58,04
	46,44	4,30	30,17	16,68	3,84	36,71	-1,31	53,53
	38,28	7,55	30,09	13,56	10,34	28,04	-1,36	34,65
	41,29	6,20	30,19	14,50	7,01	31,85	-1,34	42,82
[C ₄ C ₁ im]Cl	43,13	4,90	29,87	14,42	2,69	33,91	-1,39	49,77
	44,45	4,47	29,82	14,91	2,44	34,46	-1,40	51,62
	46,95	3,74	29,82	16,02	1,78	36,13	-1,39	55,58
	49,70	3,04	29,76	17,93	0,86	39,53	-1,34	60,97
	48,34	3,37	29,96	16,99	1,11	38,38	-1,35	58,79
[C ₅ C ₁ im]Cl	41,16	5,98	29,90	13,44	6,23	29,10	-1,51	41,89
	32,51	9,65	28,16	12,53	12,02	23,21	-1,51	24,57
	35,13	8,41	28,13	13,09	9,36	25,66	-1,49	31,01
	45,31	4,65	30,03	14,61	4,78	31,06	-1,54	48,37
	46,83	4,23	30,04	16,02	2,40	35,44	-1,42	54,30
[C ₆ C ₁ im]Cl	46,84	4,40	29,88	15,01	2,46	32,15	-1,60	52,34
	49,59	3,73	29,88	16,20	1,68	34,04	-1,58	56,69
	54,13	2,81	29,84	17,95	1,12	35,87	-1,60	62,48
	40,55	6,27	29,43	13,52	3,32	30,54	-1,53	44,44
	51,96	3,22	29,82	16,91	1,56	34,38	-1,62	59,25
[C ₇ C ₁ im]Cl	41,97	6,30	30,03	14,09	4,68	30,63	-1,53	44,53
	46,66	5,07	29,87	15,98	3,17	33,36	-1,54	51,88
	49,78	4,37	30,02	17,13	2,48	34,92	-1,55	56,31
	43,21	5,95	29,90	15,00	3,31	33,07	-1,47	48,25
	50,67	4,19	29,99	18,05	1,75	36,97	-1,49	58,88
[C ₈ C ₁ im]Cl	43,49	6,57	29,91	14,50	6,34	28,27	-1,71	43,02
	45,44	5,97	30,03	15,00	5,37	29,44	-1,71	46,44
	48,06	5,24	29,91	16,08	3,79	31,68	-1,67	51,56
	50,08	4,72	29,92	16,93	2,87	33,32	-1,65	55,19
	52,35	4,19	29,88	17,97	2,10	35,01	-1,63	58,95
[C ₉ C ₁ im]Cl	47,57	5,86	26,93	17,94	5,79	30,32	-1,71	48,41
	43,51	7,18	26,99	16,99	7,14	28,79	-1,68	42,31
	40,88	8,14	30,03	14,46	9,74	26,26	-1,72	36,03
	44,64	6,79	26,88	17,44	6,19	29,85	-1,67	44,84
	35,87	10,23	27,02	15,51	11,51	24,75	-1,68	28,35
[C ₁₀ C ₁ im]Cl	43,87	6,86	29,98	14,76	6,85	27,90	-1,76	42,58
	38,57	8,94	26,66	15,88	8,15	26,66	-1,72	35,21
	38,25	9,08	27,95	15,05	8,52	26,33	-1,72	34,38
	39,67	8,49	27,19	15,65	8,37	26,46	-1,74	36,09
	40,77	8,04	26,71	16,15	7,55	27,21	-1,73	38,35
[C ₁₁ C ₁ im]Cl	30,54	12,83	25,69	16,76	2,01	35,94	-1,23	36,71
	20,80	18,28	10,98	25,31	8,41	27,15	-1,40	15,24
	49,04	5,12	22,44	24,29	0,85	39,85	-1,39	59,40
[C ₁₂ C ₁ im]Cl	33,16	10,81	27,73	14,41	3,50	30,47	-1,51	35,58
	32,00	11,36	25,96	15,21	4,90	28,63	-1,57	32,13
	30,44	12,13	24,84	15,66	5,79	27,66	-1,59	29,14

Tabela 3. Composição, em fração massica (% m/m), da fase superior, *Top* (T), da mistura inicial (M) e da fase inferior, *Bottom* (B) do sistemas ternários compostos por IL + K₃PO₄ + H₂O a 298 K, respectivos comprimento (TLL) e declive (TLS) das linhas de equilíbrio.

IL	Composição em fração mássica /% (m/m)						TLS	TLL
	[IL] _T	[K ₃ PO ₄] _T	[IL] _M	[K ₃ PO ₄] _M	[IL] _B	[K ₃ PO ₄] _B		
[C ₂ C ₁ im]Cl	37,41	4,44	29,87	11,18	2,79	35,43	-1,12	46,46
	43,54	2,50	25,14	19,06	1,15	40,65	-1,11	57,03
	32,40	6,69	25,06	13,49	3,93	33,05	-1,08	38,80
	39,57	3,66	25,15	16,48	2,24	36,84	-1,12	49,95
	41,14	3,16	30,11	13,20	1,49	39,24	-1,10	53,61
[C ₃ C ₁ im]Cl	36,95	3,34	26,15	14,20	0,85	39,67	-0,99	51,22
	41,10	1,91	26,00	17,10	0,39	42,87	-0,99	57,76
	34,54	4,42	23,89	15,09	1,29	37,72	-1,00	47,05
	26,89	9,22	22,66	13,87	1,42	37,22	-0,91	37,85
	43,17	1,38	26,09	19,19	0,15	46,26	-0,96	62,16
[C ₄ C ₁ im]Cl	36,51	4,67	24,47	15,10	1,48	35,02	-1,15	46,34
	31,10	6,99	20,78	14,73	7,60	24,61	-1,33	29,38
	33,52	5,86	24,45	13,30	3,27	30,68	-1,22	39,13
	38,75	3,90	24,54	16,55	0,84	37,67	-1,12	50,77
	40,21	3,45	24,51	17,50	0,64	38,86	-1,12	53,11
[C ₅ C ₁ im]Cl	37,73	4,88	24,13	15,04	2,54	31,19	-1,34	43,94
	34,32	6,09	24,26	13,72	3,36	29,56	-1,32	38,85
	42,32	3,55	24,20	17,01	1,53	33,84	-1,35	50,80
	40,70	3,98	23,99	16,51	1,75	33,17	-1,33	48,67
	44,06	3,13	24,03	17,81	1,35	34,43	-1,36	52,95
[C ₆ C ₁ im]Cl	43,39	3,57	23,03	17,65	1,57	32,49	-1,45	50,85
	40,56	4,35	25,13	14,89	2,43	30,40	-1,46	46,18
	32,81	7,14	24,91	13,03	2,94	29,41	-1,34	37,26
	49,02	2,33	25,16	18,14	1,09	34,10	-1,51	57,49
	53,47	1,61	25,00	20,07	0,71	35,83	-1,54	62,89
[C ₇ C ₁ im]Cl	37,44	6,28	29,98	11,05	4,73	27,22	-1,56	38,84
	46,95	3,32	29,94	15,13	0,87	35,30	-1,44	56,09
	39,04	5,68	29,92	11,99	2,32	31,06	-1,45	44,63
	42,06	4,67	30,03	13,04	1,58	32,84	-1,44	49,32
	44,89	3,85	29,96	14,05	1,32	33,63	-1,46	52,78
[C ₈ C ₁ im]Cl	35,97	7,30	30,01	11,12	4,31	27,61	-1,56	37,62
	38,59	6,29	30,22	11,65	3,49	28,78	-1,56	41,69
	44,94	4,26	29,88	13,94	1,81	32,00	-1,55	51,28
	44,09	4,49	30,14	13,12	2,72	30,06	-1,62	48,63
	46,65	3,80	30,05	14,39	1,60	32,53	-1,57	53,42
[C ₉ C ₁ im]Cl	43,12	6,32	29,98	14,00	4,48	28,89	-1,71	44,75
	46,67	5,27	29,96	14,98	3,45	30,40	-1,72	50,00
	57,01	2,95	29,88	17,98	1,88	33,48	-1,81	63,02
	50,38	4,32	29,95	16,01	2,77	31,57	-1,75	54,86
	53,20	3,69	29,96	17,05	2,03	33,10	-1,74	59,02
[C ₁₀ C ₁ im]Cl	26,16	13,57	10,08	25,04	5,00	28,67	-1,40	25,99
	32,32	10,64	10,18	25,97	3,73	30,44	-1,44	34,78
	39,95	7,62	10,56	26,75	2,99	31,67	-1,54	44,09
	40,65	7,38	9,91	28,90	1,63	34,70	-1,43	47,63
	35,45	8,36	22,97	16,06	7,83	25,40	-1,62	32,45
[C ₁₁ C ₁ im]Cl	30,82	10,49	23,01	15,48	8,56	24,71	-1,57	26,41
	41,75	5,93	22,94	17,47	5,00	28,48	-1,63	43,11
	43,56	5,33	23,03	18,04	4,02	29,81	-1,62	46,50
	29,63	11,00	9,93	25,38	3,90	29,78	-1,37	31,85
[C ₁₂ C ₁ im]Cl	36,02	7,54	9,89	26,55	2,63	31,82	-1,37	41,29
	38,01	6,57	10,15	27,02	2,09	32,93	-1,36	44,56

Com a informação proveniente das linhas de equilíbrio de cada sistema prosseguiu-se com a quantificação dos coeficientes de Setschenow (ou de *salting-out*). O efeito *salting-out* é geralmente quantificado através do ajuste dos dados de solubilidade usando a equação empírica de Setschenow (SETSCHENOW, 1889):

$$\ln \frac{S_0}{S} = k_s C_s \quad (12)$$

onde S_0 e S correspondem à solubilidade de um determinado soluto em água pura e numa solução salina, respectivamente, e C_s é a concentração de sal. k_s é definido como a constante Setschenow para um par particular soluto-sal.

Em estudos anteriores, o comportamento do tipo Setschenow foi avaliado em diagramas de fases compostos por polímeros e sais (ANANTHAPADMANABHAN *et al.*, 1987; ZASLAVSKY *et al.*, 1990), porém com pouco sucesso. Por consequência, Hey *et al.*, (2005) propuseram uma nova equação derivada da Eq. 12, a qual mostrou poder ser aplicável na descrição dos ABS baseados em polímeros. Mais tarde, Zafarani-Moattar e Hamzehzadeh mostraram que a equação proposta também descrevia bem ABS compostos por IL-sal (ZAFARANI-MOATTAR & HAMZEZHARDEH, 2009; ZAFARANI-MOATTAR & HAMZEZHARDEH, 2010), sendo, neste caso, proposta a seguinte equação:

$$\ln \frac{[IL]_T}{[IL]_B} = k_{IL}([IL]_B - [IL]_T) + k_s([Sal]_B - [Sal]_T) \quad (13)$$

onde $[IL]$ e $[Sal]$ representam a molalidade de IL e sal, T e B designam as fases superior e inferior, respectivamente, e k_{IL} e k_s são parâmetros relativos ao coeficiente de atividade do IL para a sua concentração e o coeficiente *salting-out*, respectivamente.

A constante de Setschenow foi determinada através da avaliação de cinco pontos de mistura, ou seja, foram feitas cinco TLs para cada sistema (IL, sal, e água). Portanto, a partir das composições das TLs descritas na Tabelas 2 e 3 e a respectiva conversão a unidades de molalidade, calculou-se o logaritmo da razão entre a molalidade do IL na fase superior e na fase inferior, como uma função linear da diferença entre a molalidade do sal na fase inferior e na fase superior. Os gráficos do tipo Setschenow obtidos estão reportados em Anexo nas Figuras C3-C4. Os declives provenientes dos ajustes feitos através da Eq. 13 fornecem os coeficiente de *salting-out* (k_s). Os valores de k_s , a respectiva ordenada na origem, e os coeficientes de correlação estão reportados nas Tabelas 4 e 5. Com base nos coeficientes de correlação obtidos, é possível concluir que as composições

de equilíbrio dos sistemas investigados podem ser satisfatoriamente caracterizadas pelo comportamento do tipo Setschenow. Quando analisado o número de carbonos da cadeia alquílica em função do coeficiente de *salting-out* nos sistemas ternários compostos por IL + K₂CO₃ + H₂O, é possível observar o efeito par/ímpar, ou seja, verificar a presença de duas tendências distintas para as cadeias pares e ímpares, como apresentado na Figura 8. Relativamente às cadeias alquílicas pares, observa-se um valor crescente da constante k_s , [C₂C₁im]Cl a [C₆C₁im]Cl, o que diz respeito à decrescente solubilidade desses compostos em água. Por outro lado, a partir de [C₆C₁im]Cl o comportamento oposto é observado, sendo este justificado em termos da presença crescente do fenômeno de auto-agregação dos ILs em água. O aumento do comprimento da cadeia alquílica do cátion do IL aumenta a hidrofobicidade “global” do fluido, enquanto diminui a entropia da solução (FREIRE *et al.*, 2012). O [C₂C₁im]Cl pode ser identificado no entanto como uma exceção à primeira tendência. Pensamos que este fato deve-se à elevada densidade de carga do [C₂C₁im]⁺, quando comparada com séries homólogas com cadeias alifáticas mais longas.

Tabela 4. Parâmetros obtidos a partir do ajuste da Eq. 13 e os respectivos coeficientes de correlação (R²).

IL	K_s / (kg.mol ⁻¹)	K_{IL} ([IL] _B - [IL] _T)	R ²
[C ₂ C ₁ im]Cl	0,6823	0,0564	1,000
[C ₃ C ₁ im]Cl	0,8648	-0,2599	0,9995
[C ₄ C ₁ im]Cl	1,2210	-0,7654	1,0000
[C ₅ C ₁ im]Cl	1,0419	-0,2352	0,9995
[C ₆ C ₁ im]Cl	1,4521	-0,9362	0,9995
[C ₇ C ₁ im]Cl	1,1249	-0,3525	0,9994
[C ₈ C ₁ im]Cl	1,2116	-0,4143	0,9998
[C ₉ C ₁ im]Cl	1,0658	-0,2037	0,9993
[C ₁₀ C ₁ im]Cl	1,1640	-0,2769	0,9998
[C ₁₁ C ₁ im]Cl	1,1009	-0,1639	0,9999
[C ₁₂ C ₁ im]Cl	1,2413	-0,23410	0,9997

Ao analisarmos as cadeias alquílicas ímpares, observa-se também duas claras tendências. Nestes sistemas há um aumento do valor da contante k_s de [C₃C₁im]Cl a [C₇C₁im]Cl, havendo a partir da cadeia de sete carbonos uma mudança de comportamento. Porém, neste caso os valores da constante K_s são mais baixos quando comparado com os encontrados para os ILs de cadeia alquílica par (Figura 9).

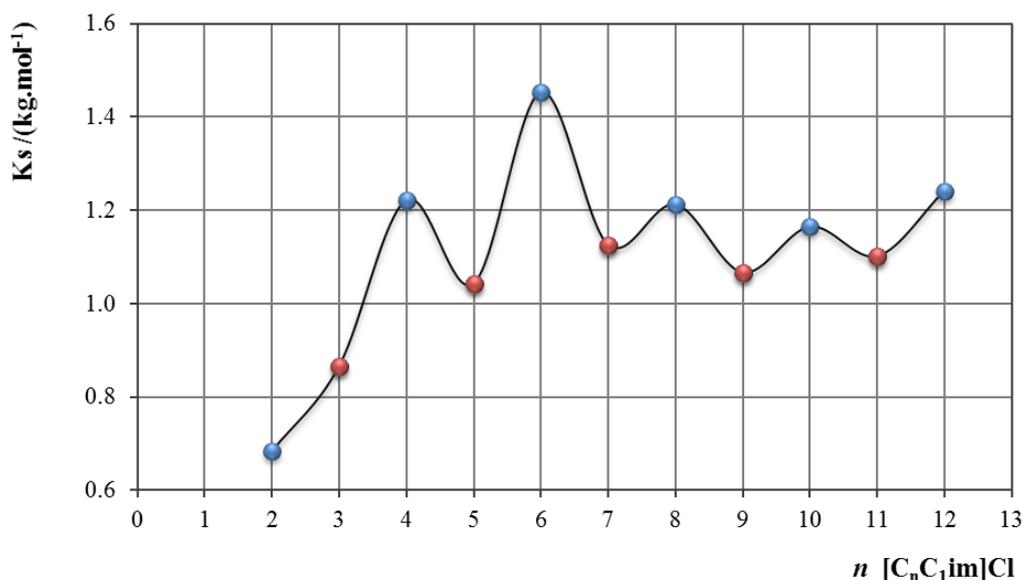


Figura 8. Coeficiente de *salting-out*, k_s , em função do comprimento da cadeia alquílica, n , no $[C_nC_1im]Cl$ com o sal K_2CO_3 . Cadeia catiônica par (●) e ímpar (●).

Quando analisado o número de carbonos da cadeia alquílica em função do coeficiente de *salting-out* nos sistemas ternários compostos por IL + K_3PO_4 + H_2O , verifica-se que o efeito par/ímpar é menos evidente, como se pode observar na Figura 9. O sal K_3PO_4 é uma espécie *salting-out* muito forte, o que é verificado pelos altos valores de k_s , dificultando por isso a visualização do efeito par/ímpar.

Tabela 5. Parâmetros obtidos a partir do ajuste da Eq. 12 e as respectivos coeficientes de correlação (R^2).

IL	K_s / (kg.mol ⁻¹)	K_{IL} ($[IL]_B - [IL]_T$)	R^2
$[C_2C_1im]Cl$	1,5444	-0,6148	0,9998
$[C_3C_1im]Cl$	1,8814	-0,6783	0,9996
$[C_4C_1im]Cl$	1,8814	-1,2066	0,9999
$[C_5C_1im]Cl$	2,0255	-0,6822	0,9997
$[C_6C_1im]Cl$	2,4062	-1,0970	0,9990
$[C_7C_1im]Cl$	2,1451	-0,6262	0,9992
$[C_8C_1im]Cl$	2,2560	-0,7288	0,9998
$[C_9C_1im]Cl$	2,2085	-0,7527	0,9996
$[C_{10}C_1im]Cl$	1,9450	-0,4077	0,9990
$[C_{11}C_1im]Cl$	1,7887	-0,2250	0,9995
$[C_{12}C_1im]Cl$	1,7911	-0,2005	0,9994

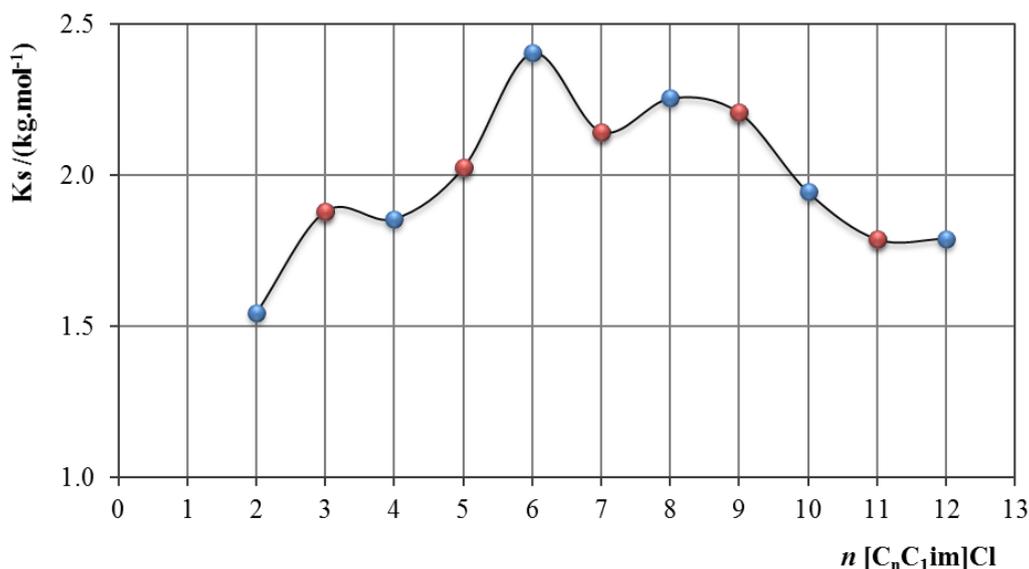


Figura 9. Coeficiente de *salting-out*, k_s , em função do comprimento da cadeia alquílica, n , no $[C_nC_1im]Cl$ com o sal K_3PO_4 . Cadeia catiônica par (●) e ímpar (●).

Com o intuito de tentar perceber melhor o comportamento dos ILs de cadeia alquílica longa, nomeadamente com $n = 7$ a 14, na formação dos ABS, e ainda de tentar clarificar o efeito par/ímpar, foram determinadas as respectivas concentrações micelares críticas. Uma vez que os ILs são, tal como o próprio nome indica, compostos por íons, foi possível fazer a determinação das suas CMCs por condutividade elétrica. Para todas as soluções aquosas de ILs com natureza tensoativa estudadas foi possível observar a alteração do declive da reta de condutividade em função da concentração, sendo possível dessa forma determinar a respectiva CMC, tal como indicado na Figura 10. A condutividade abaixo da CMC deve-se à soma da contribuição dos íons Cl^- e $[C_nC_1im]^+$ livres. Acima da CMC, o declive é menor porque as micelas têm uma menor mobilidade que o íon $[C_nC_1im]^+$ livre, e uma fração dos íons Cl^- estão emparelhados com as micelas (BAI *et al.*, 2008). Tal como expectável, os valores das cmc diminuem significativamente com o aumento da cadeia alquílica, indicando que a auto-agregação é facilitada à medida que o carácter tensoativo dos ILs é mais pronunciado, o que se justifica pelo facto das interações hidrofóbicas se tornarem mais fortes à medida que a cadeia alquílica aumenta (BAI *et al.*, 2008).

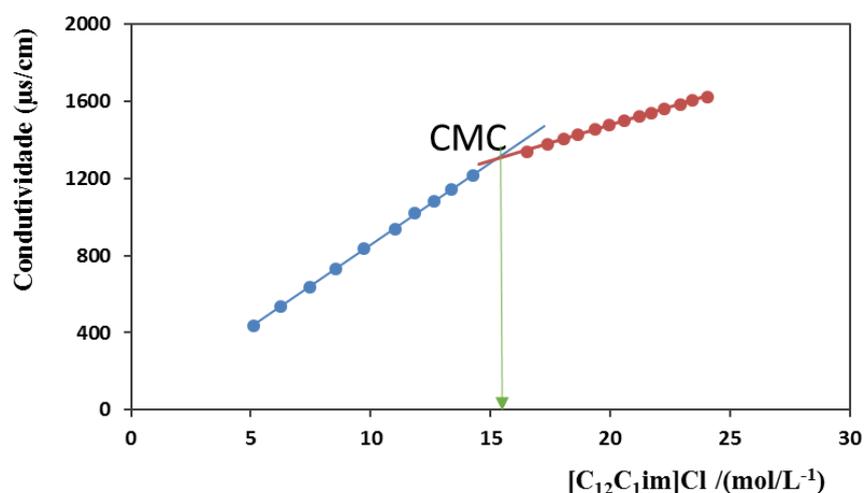


Figura 10. Condutividade em função da concentração e concentração micelar crítica (CMC) do IL [C₁₂C₁im]Cl.

Apenas através da análise das CMC não foi possível observar o efeito par/ímpar na formação dos ABS, tal como se pode constatar na Figura 11. No entanto, a partir dos valores de condutividade elétrica obtidos para os diferentes ILs, foi possível realizar o estudo de alguns parâmetros termodinâmicos, tal como reportado na Tabela 6, com o intuito de perceber tal efeito. Neste sentido, foi calculado o grau de ionização (α), a condutividade molar de micelas (Λ^M), a condutividade molar a diluição infinita (Λ^∞) e a energia livre de Gibbs padrão de formação de micelas (ΔG_m°).

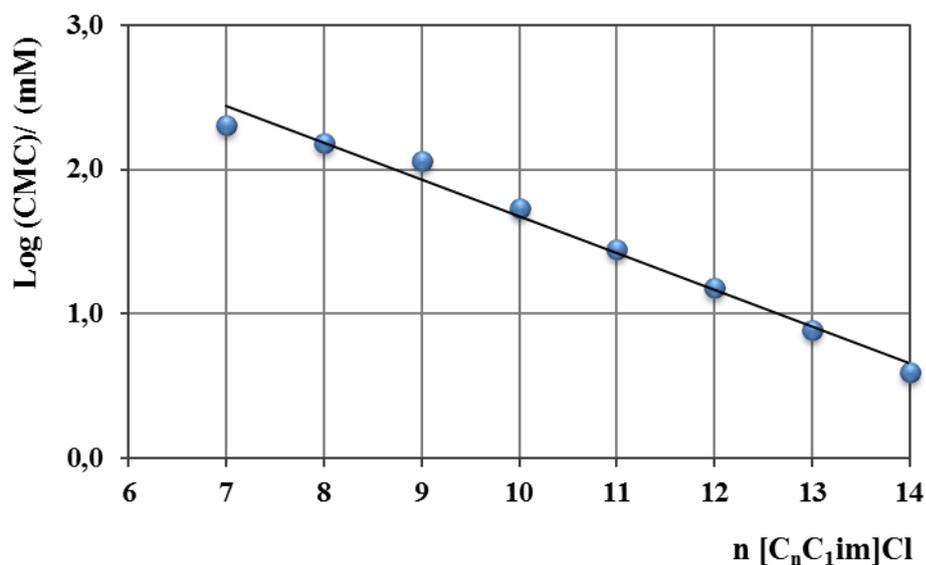


Figura 11. Logaritmo da Concentração Micelar Crítica (CMC) em função de n para os ILs [C_nC₁im]Cl ($n = 7 - 14$).

Tabela 6. Parâmetros obtidos a partir da condutividade elétrica para os ILs $[C_nC_{1im}]Cl$.

$[C_nC_{1im}]Cl$	CMC (mM)	α	$\Lambda^M/$ ($S\ cm^2/mol^{-1}$)	$\Lambda^\infty/$ ($S\ cm^2/mol^{-1}$)	ΔG_m^o (kJ/mol^{-1})
7	202.7 ± 6.5	0.66 ± 0.006	43.75 ± 1.2	90.76 ± 0.4	-5.88 ± 1.35
8	154.1 ± 7.8	0.67 ± 0.005	45.61 ± 0.5	90.18 ± 0.6	-6.61 ± 1.59
9	114.8 ± 3.3	0.54 ± 0.007	40.31 ± 1.7	94.40 ± 0.3	-8.19 ± 0.60
10	53.4 ± 2.2	0.57 ± 0.010	41.62 ± 1.8	92.13 ± 0.6	-10.56 ± 0.41
11	27.7 ± 1.1	0.52 ± 0.012	37.10 ± 2.7	94.17 ± 1.0	-13.17 ± 0.20
12	15.1 ± 0.2	0.43 ± 0.005	36.14 ± 1.6	85.27 ± 0.9	-16.27 ± 0.04
13	7.7 ± 0.1	0.41 ± 0.005	33.80 ± 1.2	89.03 ± 3.3	-19.13 ± 0.02
14	3.9 ± 0.1	0.45 ± 0.007	34.51 ± 1.4	79.75 ± 0.2	-21.2 ± 0.01

O grau de ionização das micelas de $[C_nC_{1im}]Cl$, com $n = 7-14$ foi calculado pela razão entre os declives das retas acima e abaixo da CMC (ZANA, 1980). De uma forma geral, os resultados obtidos indicam uma diminuição do grau de ionização com o aumento da cadeia alquílica do IL (Figura 12), ou seja, o aumento da cadeia alquílica provoca um maior grau de compactação dos agregados, diminuindo o grau de ionização das micelas. Este resultado pode ser justificado pela alteração da densidade de carga na superfície da micela à medida que a cadeia alquílica do cátion aumenta, perfil que vai de encontro ao reportado em literatura (BAI *et al.*, 2008). Além disso, é possível observar que o facto da cadeia alquílica lateral ser par ou ímpar parece ter impacto no grau de ionização.

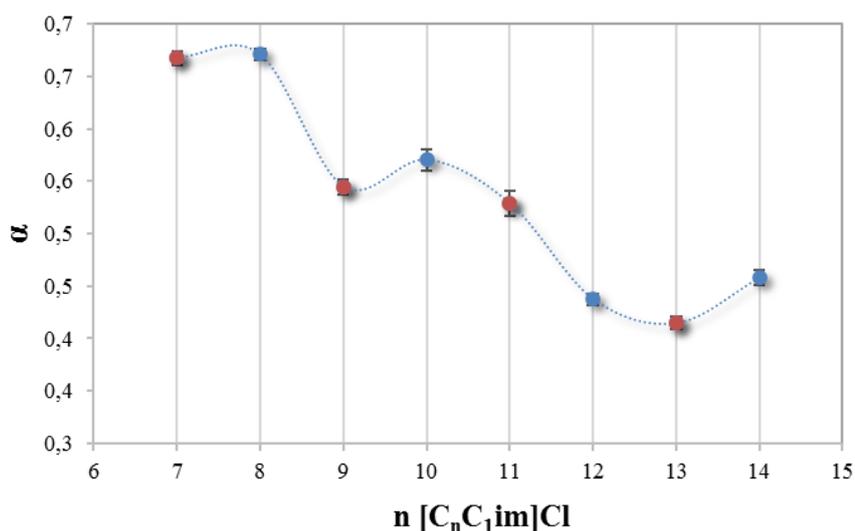


Figura 12. Grau de ionização α em função de n para os ILs $[C_nC_{1im}]Cl$ ($n = 7 - 14$). Cadeia catiônica par (●) e ímpar (●).

Com o intuito de tentar perceber melhor o fenômeno de auto-agregação dos ILs de cadeia longa ($n \geq 7$), foi idealizado o tratamento dos dados experimentais de condutividade elétrica, tendo em conta diferentes metodologias propostas na literatura

(SIRIEIX-PLÉNET *et al.*, 2004; RODRIGUEZ *et al.*, 2006; VANYÚR *et al.*, 2007). Primeiramente foi calculada a derivada da condutividade em função da concentração de IL (dk/dC), a qual foi representada graficamente em função do parâmetro $C^{1/2}$, para posterior determinação gráfica das condutividades molares das espécies micelares, Λ^M . A título de exemplo, a curva diferencial do $[C_{13}C_{1im}]Cl$ encontra-se representada na Figura 13. Através da análise da Figura 14, pode concluir-se que os valores de Λ^M diminuem à medida que o comprimento da cadeia alquílica do cátion aumenta, o que vai ao encontro do perfil já reportado na literatura (BAI *et al.*, 2008). Mais ainda se adianta que, quando analisados os resultados obtidos para os vários ILs tensoativos estudados neste trabalho e os valores de Λ^M é possível observar um efeito par/ímpar, embora subtil.

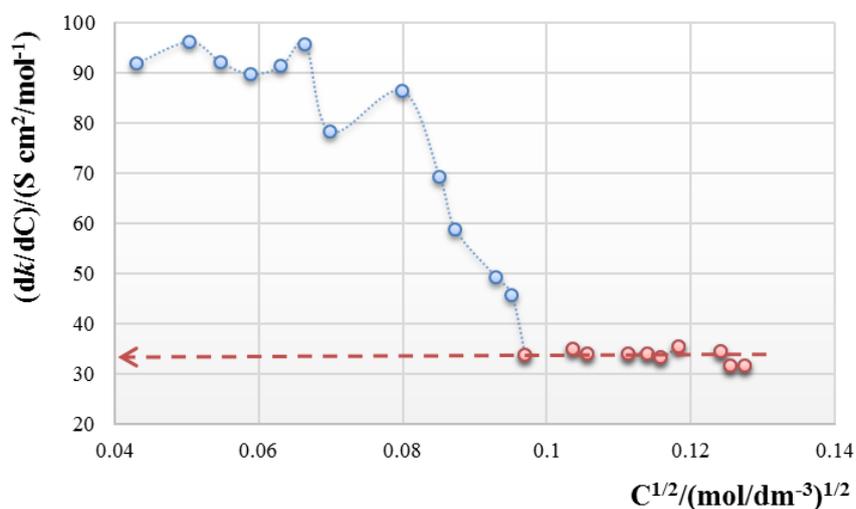


Figura 13: Condutividade diferencial em função da raiz quadrada da concentração de $[C_{13}C_{1im}]Cl$, $C^{1/2}$. A seta indica a forma como a condutividade molar de micelas, Λ^M , foi determinada.

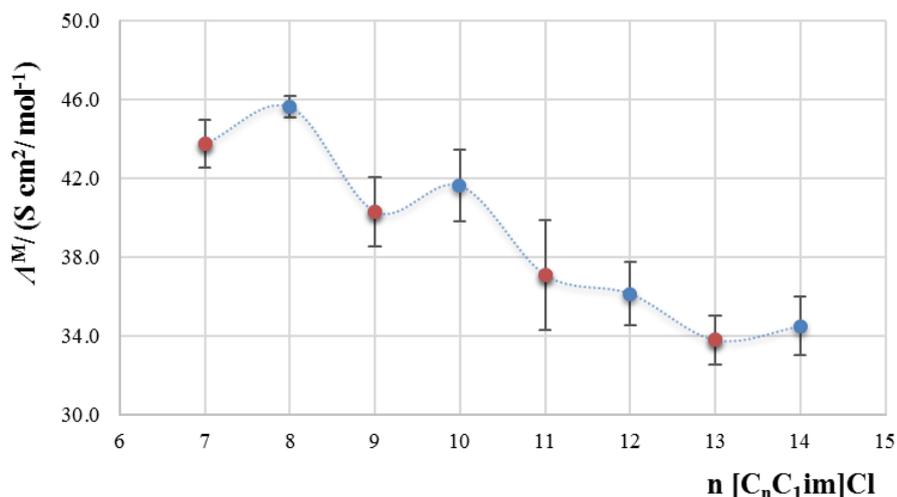


Figura 14. Condutividade molar de micelas, Λ^M , em função do número de carbonos da cadeia alquílica, n , em ILs $[C_nC_{1im}]Cl$

Posteriormente, a condutividade (k) foi convertida em condutividade molar ($\Lambda = k/C$) e plotada de acordo com a Eq. 14 (BLANCHARD *et al.*, 1999):

$$\Lambda = \Lambda^\infty - bC^{1/2} \quad (14)$$

onde Λ^∞ é a condutividade molar a diluição infinita, e b é uma constante empírica.

Na Figura 15 está representada a Λ em função da $C^{1/2}$ para o IL $[C_{11}C_{1im}]Cl$. As condutividades molares a diluição infinita, Λ^∞ , foram determinadas pela extrapolação dos valores de Λ na região a diluição infinita (Figura 16). Verifica-se que a condutividade molar a diluição infinita diminui de forma mais pronunciada a partir do $[C_{12}C_{1im}]Cl$. Além disso, parece que o facto do número de carbonos da cadeia alquílica do cátion ser par ou ímpar tem um impacto acentuado na condutividade molar a diluição infinita.

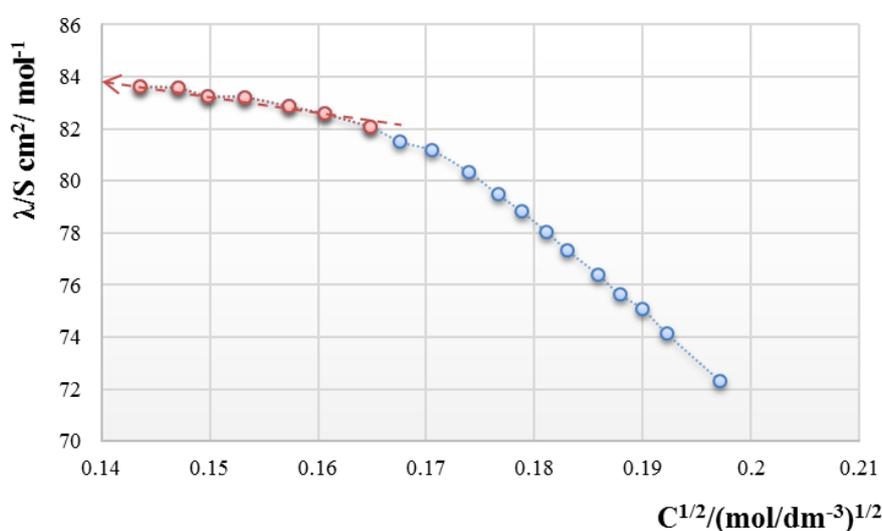


Figura 15: Condutividade molar em função da raiz quadrada da concentração, $C^{1/2}$, do $[C_{11}C_{1im}]Cl$. A seta indica a forma como a condutividade molar a diluição infinita, Λ^∞ , foi determinada.

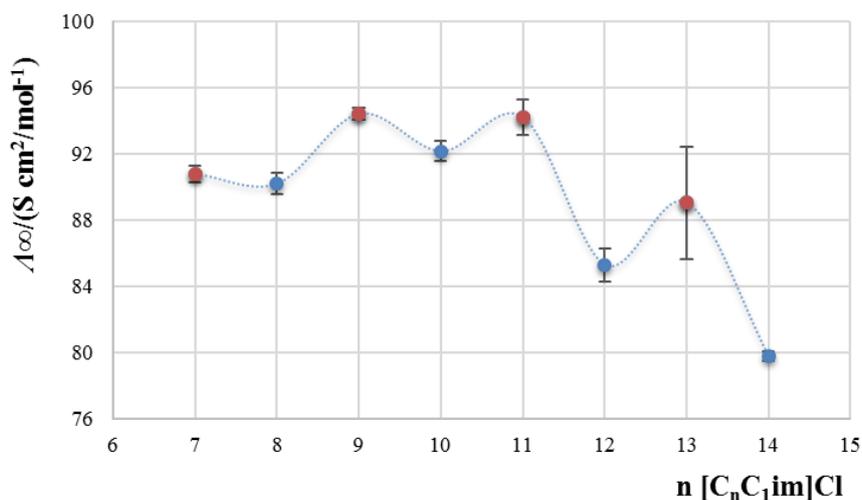


Figura 16. Condutividade molar a diluição infinita, Λ^∞ , em função do número de carbonos da cadeia alquílica, n , em ILs $[C_nC_{1im}]Cl$.

A energia livre de Gibbs de formação de micelas (ΔG_m^o), isto é, a alteração da energia livre de Gibbs para que seja transferida uma mole de surfactante (IL) da fase aquosa para a pseudofase micelar, foi obtida usando a seguinte Eq. 15 (ROSEN, 2004; EARLE *et al.*, 2006):

$$\Delta G_m^o = (1 + \beta) RT \ln X_{cmc} \quad (15)$$

onde R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura em K, X_{cmc} é a CMC em fração molar e β é o grau de ligação do contra-ion.

Os valores calculados de ΔG_m^o em função do número de carbonos da cadeia alquílica do cátion estão apresentados na Tabela 6 e representados na Figura 17.

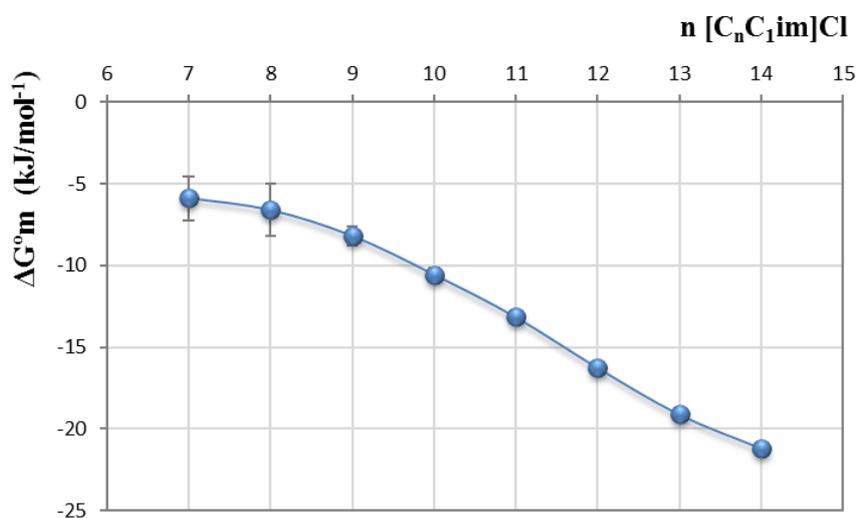


Figura 17: Energia livre de Gibbs da formação micelar, ΔG_m^o , em função do número de carbonos da cadeia alquílica do cátion, n , em ILs $[C_n C_1 im]Cl$.

O grau de ligação (β) do contra-ion foi calculado tendo em conta que $\beta = (1 - \alpha)$, onde o α foi obtido pela razão entre os declives das rectas da condutividade em função da concentração depois e antes da CMC, como mencionado anteriormente (UNDERWOOD *et al.*, 1984). O aumento dos valores negativos de ΔG_m^o para os ILs investigados indica que a micelização dos ILs é dirigida por efeitos hidrofóbicos (SINGH *et al.*, 2016) (Figura 17), ou seja, os contra-ions mais hidrofóbicos são menos hidratados e por isso interagem mais intensamente com as micelas que vão sendo formadas. Este parâmetro termodinâmico parece não ser influenciado pelo efeito par/ímpar da cadeia alquílica do $[C_n C_1 im]Cl$.

5 CONCLUSÃO

Os sistemas aquosos bifásicos (ABS) baseados em líquidos iônicos (ILs) têm-se mostrado como promissoras plataformas de extração e purificação para diversas biomoléculas de valor acrescentado. Existem vários estudos que abordam o impacto da estrutura química do cátion/anion do IL na formação dos ABS; contudo, nunca antes foi estudado se a paridade, ou não, da cadeia alquílica do IL têm impacto na formação das duas fases. No presente trabalho estudou-se o impacto do número de carbonos (efeito par/ímpar) da cadeia alquílica do cátion da família imidazólio, nomeadamente de ILs da série cloreto de 1-alkil-3-metilimidazólio ($[C_nC_{1im}]Cl$, $n = 2-12$) na formação de ABS. Para tal, foram determinados os diagramas de fase e respetivas linhas de equilíbrio dos sistemas ternários compostos por $[C_nC_{1im}]Cl$, água e dois sais distintos (K_3PO_4 ou K_2CO_3). Posteriormente, determinaram-se os coeficientes de Setschenow (coeficiente de *salting-out*) para cada sistema. Através da análise dos diagramas de fase não foi possível observar qualquer efeito par/ímpar impostos pelo tamanho da cadeia alquílica. Contudo, quando o número de carbonos da cadeia alquílica do catião em função do coeficiente de *salting-out* (constante de Setschenow) é analisado, foi possível observar o efeito par/ímpar nos sistemas ternários compostos por $IL + K_2CO_3 + H_2O$, ou seja, verificar a presença de duas tendências distintas para as cadeias pares e ímpares. Por outro lado, nos sistemas compostos por K_3PO_4 , o efeito par/ímpar é mais subtil, o que pode ser justificado pelo facto do K_3PO_4 ser uma espécie *salting-out* muito forte.

A capacidade de auto-agregação dos ILs com cadeia alquílica longa ($n \geq 7$) foi também estudada com o intuito de perceber qual o seu impacto na formação dos ABS e eventual efeito par/ímpar. Para tal, foram determinadas as concentrações micelares críticas (cmc), assim como outros parâmetros, tais como o grau de ionização micelar (α), a condutividade molar de micelas (A^M), condutividade molar a diluição infinita (A^∞) e energia livre de Gibbs da formação de micelas (ΔG_m^o). Observou-se uma diminuição da cmc com o aumento do comprimento da cadeia alquílica dos ILs $[C_nC_{1im}]Cl$, tal como esperado. Através da análise da cmc e da ΔG_m^o não foi possível observar o efeito par/ímpar. No entanto, a paridade ou não da cadeia alquílica da série $[C_nC_{1im}]Cl$ tem um efeito notório nos parâmetros α , A^M e A^∞ .

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBERTSSON P. A. Partition of proteins in liquid polymer-polymer two-phase systems. **Nature** 182, 709–711. 1958.
- ALBERTSSON P.A., Partitioning of Cell Particles and Macromolecules, third ed. Wiley, New York, 1986.
- ANANTHAPADMANABHAN, K. P.; GODDARD, E. D. Aqueous biphasic formation in polyethylene oxide/inorganic salt systems. **Langmuir** 3, 25–21. 1987.
- AZEVEDO, A. M.; GOMES, G. A.; ROSA, P. A. J.; FERREIRA, I. F.; PISCO, A. M. M. O., M.; BARROS R. A. Partitioning of human antibodies in polyethylene glycol–sodium citrate aqueous two-phase systems. **Separation and Purification Technology**, v. 65, n. 1, p. 14–21, 2009.
- BAI, G.; LOPES, A.; BASTOS, M. Thermodynamics of micellization of alkylimidazolium surfactants in aqueous solution. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 40, n. 10, p. 1509–1516, 2008.
- BRIDGES, N. J.; GUTOWSKI, K. E.; ROGERS, R. D. Investigation of aqueous biphasic systems formed from solutions of chaotropic salts with kosmotropic salts (salt-salt ABS). **Green Chemistry**, v. 9, n. 2, p. 177, 2007.
- CHEN, Y.; MENG, Y.; ZHANG, S.; ZHANG, Y.; LIU, X.; YANG, J. Liquid-Liquid equilibria of aqueous biphasic systems composed of 1-butyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate + sucrose/maltose + water. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 9, p. 3612–3616, 2010.
- CLAUDIO, A. F. M.; FERREIRA, A. M.; SHAHRIARI, S.; FREIRE, M. G.; COUTINHO, J. A. P. Critical assessment of the formation of ionic-liquid-based aqueous two-phase systems in acidic media. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 38, p. 11145–11153, 2011.
- DA SILVA, L. H. M.; LOH, W. Sistemas aquosos bifásicos: Fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1345–1351, 2006.
- DEIVE, F. J.; RIVAS, M. A.; RODRIGUEZ, A. Sodium carbonate as phase promoter in aqueous solutions of imidazolium and pyridinium ionic liquids. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 43, n. 8, p. 1153–1158, 2011.
- DENG, Y.; LONG, T.; ZHANG, D.; CHEN, J.; GAN, S. Phase diagram of [Amim]Cl + salt aqueous biphasic systems and its application for [Amim]Cl recovery. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 54, n. 9, p. 2470–2473, 2009.
- DENG, Y.; CHEN, J.; ZHANG, D. Phase diagram data for several salt + salt aqueous biphasic systems at 298.15 K. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 52, n. 4, p. 1332–1335, 2007.
- DOMINGUEZ-PEREZ, M.; TOME, L. I. N.; FREIRE, M. G.; MARRUCHO, I. M.; CABEZA, O.; COUTINHO, J. A. P. (Extraction of biomolecules using) aqueous biphasic systems formed by ionic liquids and amino acids. **Separation and Purification Technology**, v. 72, n. 1, p. 85–91, 2010.
- DREYER, S.; KRAGL, U. Ionic liquids for aqueous two-phase extraction and stabilization of enzymes. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 99, n. 6, p. 1416–1424, 2008.

- DU, Z.; YU, Y. L.; WANG, J. H. Extraction of proteins from biological fluids by use of an ionic liquid/aqueous two-phase system. **Chemistry - A European Journal**, v. 13, n. 7, p. 2130–2137, 2007.
- EARLE, M. J.; ESPERANÇA, J.M.S.S.; GILEA, MANUELA A.; CANONGIA, L. J. N.; REBELO, L. P.N.; MAGEE, J.W.; SEDDON, K. R.; WIDEGREN, J. A. The distillation and volatility of ionic liquids. **Nature**, v. 439, n. 7078, p. 831–834, 2006.
- FERREIRA, A. M.; MARA G. FREIRE. Extração e purificação de produtos de valor acrescentado utilizando sistemas aquosos bifásicos constituídos por líquidos iónicos. Extraction and purification of value-added compounds using aqueous biphasic systems composed of ionic liquids. **Sociedade Portuguesa de Química**, v. 139, 2015.
- FREIRE, M. G.; CARVALHO, P. J.; SILVA, A. M S.; SANTOS, L.M N B F.; REBELO, L.P N.; MARRUCHO, I. M.; COUTINHO, J. A P. Ion specific effects on the mutual solubilities of water and hydrophobic ionic liquids. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 1, p. 202–211, 2009.
- FREIRE, M. G.; NEVES, CATARINA M S S.; SILVA, A. M S.; SANTOS, L. M N B F.; MARRUCHO, I. M.; REBELO, L. P N.; SHAH, J. K.; MAGINN, E. J.; COUTINHO, J. A P. ¹H NMR and molecular dynamics evidence for an unexpected interaction on the origin of Salting-In/Salting-Out phenomena. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 5, p. 2004–2014, 2010.
- FREIRE, M. G.; LOUROS, C. L. S.; REBELO, L. P. N.; COUTINHO, J.A. P. Aqueous biphasic systems composed of a water-stable ionic liquid + carbohydrates and their applications. **Green Chemistry**, v. 13, n. 6, p. 1536, 2011.
- FREIRE, M. G.; CLÁUDIO, A. F. M.; ARAÚJO, J. M. M.; COUTINHO, J. A. P.; MARRUCHO, I. M.; LOPES, JOSÉ N. C.; REBELO, L. P. N. Aqueous biphasic systems: a boost brought about by using ionic liquids. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 14, p. 4966, 2012a.
- FREIRE, M. G.; NEVES, C. M. S. S.; CANONGIA, L. J. N.; MARRUCHO, I. M.; COUTINHO, J. A. P.; REBELO, L. P. N. Impact of Self-Aggregation on the Formation of Ionic-Liquid-Based Aqueous Biphasic Systems. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n. 26, p. 7660–7668, 2012b.
- GARZA-MADRID, M.; PALOMARES, R. M.; SALDÍVAR, S. S. O.; BENAVIDES, J. Potential of Aqueous Two-Phase Systems constructed on flexible devices: Human serum albumin as proof of concept. **Process Biochemistry**, v. 45, n. 7, p. 1082–1087, 2010.
- GUTOWSKI, K. E.; BROKER, G.A.; WILLAUER, H. D.; HUDDLESTON, J. G.; SWATLOSKI, R. P.; HOLBREY, J. D.; ROGERS, R. D. Controlling the aqueous miscibility of ionic liquids: Aqueous biphasic systems of water-miscible ionic liquids and water-structuring salts for recycle, metathesis, and separations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 22, p. 6632–6633, 2003.
- HAMZEHZADEH, S.; VASIRESH, M. Ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bromide as a promoter for the formation and extraction capability of poly(ethylene glycol)-potassium citrate aqueous biphasic system at T=298.15K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 382, p. 80–88, 2014.
- HAN, J.; WANG, Y.; KANG, W.; LI, C.; YAN, Y.; PAN, J.; XIE, X. Phase equilibrium and macrolide antibiotics partitioning in real water samples using a two-phase system composed of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and an aqueous solution of an inorganic salt. **Microchimica Acta**, v. 169, n. 1, p. 15–22, 2010a.

- HAN, J.; WANG, Y.; XIE, X.; YAN, Y.; YIN, G.; GUAN, W. Liquid-liquid equilibria of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and sodium citrate/tartrate/acetate aqueous two-phase systems at 298.15 K: Experiment and correlation. **Fluid Phase Equilibria**, v. 295, n. 1, p. 98–103, 2010b.
- HAN, J.; WANG, Y.; LI, Y.; YAN, Y. Equilibrium phase behavior of aqueous two-phase systems containing 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and ammonium tartrate at different temperatures: Experimental determination and correlation. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, n. 9, p. 3679–3687, 2011a.
- HAN, J.; WANG, Y.; YU, C.L.; YAN, Y.S; XIE, X.Q. Extraction and determination of chloramphenicol in feed water, milk, and honey samples using an ionic liquid/sodium citrate aqueous two-phase system coupled with high-performance liquid chromatography. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 399, n. 3, p. 1295–1304, 2011b.
- HATTI-KAUL, R. Aqueous Two-Phase Systems. **Molecular Biotechnology**, v. 19, n. 3, p. 697–713, 2001.
- HE, C.; LI, SHEHONG.; LIU, HUWEI.; LI, KEAN.; LIU, FENG. Extraction of testosterone and epitestosterone in human urine using aqueous two-phase systems of ionic liquid and salt. **Journal of Chromatography A**, v. 1082, n. 2, p. 143–149, 2005.
- HEY, M. J.; JACKSON, D. P.; YAN, H. The salting-out effect and phase separation in aqueous solutions of electrolytes and poly(ethylene glycol). **Polymer**, v. 46, n. 8, p. 2567–2572, 2005.
- KULA, M.R.; KRONER, K.; HUSTEDT, H. Purification of enzymes by liquid-liquid extraction. **Reaction Engineering**, p. 73–118, 1982.
- LEE, S. Y.; VICENTE, F.A.; SILVA, F. A.; SINTRA, T. E.; TAHA, M.; KHOIROH, I.; COUTINHO, J.A. P.; SHOW, P. L.; VENTURA, S. P. M. Evaluating Self-buffering Ionic Liquids for Biotechnological Applications. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, p. acssuschemeng.5b01155, 2015.
- LI, C.; HAN, J.; WANG, Y.; YAN, Y.; PAN, J.; XU, X.; ZHANG, Z. Phase behavior for the aqueous two-phase systems containing the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and kosmotropic salts. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 55, n. 3, p. 1087–1092, 2010a.
- LI, Z. PEI, Y.; LIU LI.; JIANJI W. (Liquid+liquid) equilibria for (acetate-based ionic liquids+inorganic salts) aqueous two-phase systems. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 42, n. 7, p. 932–937, jul. 2010b.
- LOUROS, C. L. S.; CLAUDIO, A. F.M; NEVES, C. M S S; FREIRE, M. G.; MARRUCHO, I.M.; PAULY, J.; COUTINHO, J. A P.Extraction of biomolecules using phosphonium-based ionic liquids + K₃PO₄ aqueous biphasic systems. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 11, n. 4, p. 1777–1791, 2010.
- LU, Y. LU, W.; GUO, Q. YANG.Y. Thermodynamic studies of partitioning behavior of cytochrome c in ionic liquid-based aqueous two-phase system. **Talanta**, v. 85, n. 3, p. 1621–1626, 2011.
- LUÍS, A.; DINIS, T. B.V.; PASSOS, H.; TAHA, M.; FREIRE, M.G. Good's buffers as novel phase-forming components of ionic-liquid-based aqueous biphasic systems. **Biochemical Engineering Journal**, v. 101, p. 142–149, 2015.

- MARSH, K. N.; BOXALL, J. A.; LICHTENTHALER, R. Room temperature ionic liquids and their mixtures - A review. **Fluid Phase Equilibria**, v. 219, n. 1, p. 93–98, 2004.
- MARTÍNEZ-ARAGÓN, M.; BURGHOFF, S.; GOETHEER, E.L.V.; HAAN, A.B. Guidelines for solvent selection for carrier mediated extraction of proteins. **Separation and Purification Technology**, v. 65, n. 1, p. 65–72, 2009.
- MERCHUK, J. C.; ANDREWS, B. A.; ASENJO, J. A. Aqueous two-phase systems for protein separation. **Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications**, v. 711, n. 1-2, p. 285–293, 1998.
- MOURÃO, T.; CLÁUDIO, A.F.M.; PALHEIROS, I.B.; 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 of Chemical Thermodynamics**, v. 54, p. 398–405, 2012.
- NAJDANOVIC-VISAK, V.; Canongia, L. José N.; Visak, Z, P.; Trindade, J.; Rebelo, L, P N. Salting-out in aqueous solutions of ionic liquids and K₃PO₄: Aqueous biphasic systems and salt precipitation. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 8, n. 8, p. 736–748, 2007.
- NEVES, C. M. S. S.; VENTURA, S. P M; FREIRE, MARA G.; MARRUCHO, I. M.; COUTINHO, J. A P. Evaluation of cation influence on the formation and extraction capability of ionic-liquid-based aqueous biphasic systems. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 15, p. 5194–5199, 2009.
- PASSOS, H; FERREIRA, A.R.; CLAUDIO, A. F.M; COUTINHO, J. A P; FREIRE, M.G. Characterization of aqueous biphasic systems composed of ionic liquids and a citrate-based biodegradable salt. **Biochemical Engineering Journal**, v. 67, p. 68–76, 2012.
- PASSOS, H.; FREIRE, M. G.; COUTINHO, J. A. P. Ionic liquid solutions as extractive solvents for value-added compounds from biomass. **Green chemistry : an international journal and green chemistry resource : GC**, v. 16, n. 12, p. 4786–4815, 2014.
- PEI, Y.; WANG, JIANJI; LIU, LI; WU, KUN; ZHAO, YANG. Liquid–liquid equilibria of aqueous biphasic systems containing selected imidazolium ionic liquids and salts. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 52, p. 2026–2031, 2007.
- PEREIRA, J. F. B.; LIMA, Á. S.; FREIRE, MARA G.; COUTINHO, JOÃO A. P. Ionic liquids as adjuvants for the tailored extraction of biomolecules in aqueous biphasic systems. **Green Chemistry**, v. 12, n. 9, p. 1661, 2010.
- PLECHKOVA, N. V; SEDDON, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. **Chemical Society reviews**, v. 37, p. 123–150, 2008.
- RODRIGUEZ, A.; MUNOZ, M.; GRACIANI, M. M.; MOYÁ, L.M. Role of the counterion in the effects of added ethylene glycol to aqueous alkyltrimethylammonium micellar solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, n. 2, p. 942–951, 2006.
- SADEGHI, R.; GOLABIAZAR, R.; SHEKAARI, H. The salting-out effect and phase separation in aqueous solutions of tri-sodium citrate and 1-butyl-3-methylimidazolium bromide. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 42, n. 4, p. 441–453, 2010.
- SANTOS, L. M. N. B. F.; LOPES, J. N. CANONGIA; COUTINHO, J. A. P.;

- ESPERANÇA, J. M. S. S.; GOMES, L. R.; MARRUCHO, I. M.; REBELO, L. P. N. Ionic Liquids : First Direct Determination of their Cohesive Energy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 2, p. 284–285, 2007.
- SEDDON, K. R. K. Ionic liquids for clean technology. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 68, n. Iii, p. 351–356, 1997.
- SHAHRIARI, S.; NEVES, C. M S S; FREIRE, M.G.; COUTINHO, J. A P. Role of the Hofmeister Series in the Formation of Ionic-Liquid-Based. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 116, n. 24, p. 7252–7258, 2012.
- SHILL, K.; PADMANABHAN, S.; XIN, QIN; PRAUSNITZ, J. M.; CLARK, D. S.; BLANCH, H. W. Ionic liquid pretreatment of cellulosic biomass: Enzymatic hydrolysis and ionic liquid recycle. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 108, n. 3, p. 511–520, 2011.
- SINGH, G.; SINGH, G.; KANG, T. S. Micellization Behavior of Surface Active Ionic Liquids Having Aromatic Counterions in Aqueous Media. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 120, n. 6, p. 1092–1105, 2016.
- SINTRA, T. E.; CRUZ, R.; VENTURA, S. P.M.; COUTINHO, J.A.P. Phase diagrams of ionic liquids-based aqueous biphasic systems as a platform for extraction processes. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 77, p. 206–213, 2014.
- SIRIEIX-PLÉNET, J.; GAILLON, L.; LETELLIER, P. Behaviour of a binary solvent mixture constituted by an amphiphilic ionic liquid, 1-decyl-3-methylimidazolium bromide and water: Potentiometric and conductimetric studies. **Talanta**, v. 63, n. 4, p. 979–986, 2004.
- SUTHERLAND, I.; HEWITSON, P.; SIEBERS, R.; VAN DEN HEUVEL, R.; ARBENZ, L.; KINKEL, J.; FISHER, D. Scale-up of protein purifications using aqueous two-phase systems: Comparing multilayer toroidal coil chromatography with centrifugal partition chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 32, p. 5527–5530, 2011.
- TAHA, M.; ALMEIDA, M. R.; SILVA, F. A E; DOMINGUES, P.; VENTURA, S. P M; COUTINHO, J. A P; FREIRE, M. G. Novel biocompatible and self-buffering ionic liquids for biopharmaceutical applications. **Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)**, v. 21, n. 12, p. 4781–4788, 2015.
- TOMÉ, L. I. N.; VARANDA, F. R.; FREIRE, M. G.; MARRUCHO, I. M.; COUTINHO, J. A P. Towards an understanding of the mutual solubilities of water and hydrophobic ionic liquids in the presence of salts: The anion effect. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 9, p. 2815–2825, 2009.
- TRINDADE, J. R.; VISAK, Z. P.; BLESIC, M ; MARRUCHO I. M; COUTINHO J A. P.; CANONGIA, JOSÉ N. LOPES; REBELO, LUIS P. N. Salting-Out Effects in Aqueous Ionic Liquid Solutions : Cloud-Point Temperature Shifts, **Journal of Physical Chemistry B**, v.111, pp 4737–4741, 2007.
- VAN BERLO, M.; LUYBEN, K. C. A. M.; VAN DER WIELEN, L. A. M. Poly(ethylene glycol)-salt aqueous two-phase systems with easily recyclable volatile salts. **Journal of Chromatography B: Biomedical Applications**, v. 711, n. 1-2, p. 61–68, 1998.
- VANYÚR, R.; BICZÓK, L.; MISKOLCZY, Z. Micelle formation of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquids in aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 299, n. 1-3, p. 256–261, 2007.
- VENTURA, S. P. M.; NEVES, CATARINA M. S. S.; FREIRE, MARA G;

- MARRUCHO, ISABEL M; OLIVEIRA, J.; COUTINHO, J. A. P. Evaluation of Anion Influence on the Formation and Extraction Capacity of Ionic-Liquid-Based Aqueous Biphasic Systems. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 27, p. 9304–9310, 9 jul. 2009.
- VENTURA, S. P. M.; SOUSA, SILVIA G.; FREIRE, M. G.; SERAFIM, L. S.; LIMA, AVARO S.; COUTINHO, J.A.P. Design of ionic liquids for lipase purification. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 879, n. 26, p. 2679–2687, 2011b.
- VENTURA, S. P. M.; SOUSA, SILVIA G.; FREIRE, M. G.; SERAFIM, L. S.; LIMA, AVARO S.; COUTINHO, J.A.P. Ionic liquid based aqueous biphasic systems with controlled pH: The ionic liquid cation effect. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, n. 11, p. 4253–4260, 2011a.
- WANG, Y.; XU, XIAOHUI; YAN, YONGSHENG; HAN, JUAN; ZHANG, ZULEI. Phase behavior for the [Bmim]BF₄ aqueous two-phase systems containing ammonium sulfate/sodium carbonate salts at different temperatures: Experimental and correlation. **Thermochimica Acta**, v. 501, n. 1-2, p. 112–118, 2010.
- WU, B.; ZHANG, Y. M.; WANG, H. P. Phase behavior for ternary systems composed of ionic liquid plus saccharides plus water. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 20, p. 6426–6429, 2008.
- YU, C.; HAN, JUAN; HU, SHIPING; YAN, YONGSHENG; LI, YANFANG. Phase Diagrams for Aqueous Two-Phase Systems Containing the 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate/ 1-Propyl-3- methylimidazolium Tetrafluoroborate and Trisodium Phosphate/ Sodium Sulfite/ Sodium Dihydrogen Phosphate at 298.15 K: Experiment and Cor. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, p. 3577–3584, 2011.
- ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; HAMZEZHARDEH, S. Phase Diagrams for the Aqueous Two-Phase Ternary System Containing the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Bromide and Tri-potassium Citrate at T (278 . 15 , 298 . 15 , and 318 . 15) K. **Engineering**, p. 833–841, 2009.
- ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; HAMZEZHARDEH, S. Salting-out effect, preferential exclusion, and phase separation in aqueous solutions of chaotropic water-miscible ionic liquids and kosmotropic salts: Effects of temperature, anions, and cations. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 55, n. 4, p. 1598–1610, 2010.
- ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; HAMZEZHARDEH, 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=298.15K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 304, n. 1-2, p. 110–120, 2011.
- ZAFARANI-MOATTAR, M. T.; HAMZEZHARDEH, S.; NASIRI, S. A new aqueous biphasic system containing polypropylene glycol and a water-miscible ionic liquid. **Biotechnology Progress**, v. 28, n. 1, p. 146–156, 2012.
- ZHANG, J.; ZHANG, YANQIANG; CHEN, YUHUAN; ZHANG SUOJIANG. Mutual coexistence curve measurement of aqueous biphasic systems composed of [bmim][BF₄] and glycine, L-serine, and L-proline, respectively. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 52, n. 6, p. 2488–2490, 2007a.
- ZHANG, Y.; ZHANG, YANQIANG; CHEN, YUHUAN; ZHANG SUOJIANG. Aqueous biphasic systems composed of ionic liquid and fructose. **Fluid Phase Equilibria**, v. 257, n. 2, p. 173–176, 2007b.

ZHAO, H.; XIA, S.; MA, P. Use of ionic liquids as “green” solvents for extractions. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 80, n. 10, p. 1089–1096, 2005.

7 ANEXOS

As Tabelas A1 a A11 apresentam os resultados para as curvas binodais (em fração mássica) dos sistemas ternários compostos por $[C_nC_{1im}]Cl$, K_3PO_4 e água, à temperatura de 298 K.

Tabela A1: Dados experimentais da fração mássica para a curva binodal do sistema composto por $[C_2C_{1im}]Cl$ (1) + K_3PO_4 (2) + H_2O (3), a 298 K e pressão atmosférica.

[C ₂ C _{1im}]Cl/ Fração mássica (% m/m)			
w ₁	w ₂	w ₁	w ₂
42,4736	2,05007	19,4197	15,8780
41,0152	3,35377	19,2282	15,7214
39,1197	3,19878	18,3988	16,7694
37,5334	4,69181	18,1922	16,5811
36,6881	4,58615	17,2631	17,778
36,0857	5,16789	17,0889	17,5986
35,3781	5,06655	16,2416	18,7101
34,7276	5,70917	16,0796	18,5234
33,9474	5,5809	15,2522	19,6293
32,7198	6,82621	15,1051	19,4400
32,1609	6,70962	14,3758	20,4335
31,3242	7,57618	14,2473	20,2510
30,8572	7,46324	13,5164	21,265
30,3353	8,01386	13,4067	21,0924
29,8057	7,87396	12,8178	21,9236
29,0326	8,70772	12,7132	21,7446
28,5809	8,57225	12,1283	22,5854
27,4303	9,83809	12,0365	22,4145
26,9569	9,66828	11,5721	23,0936
25,7608	11,0148	11,4940	22,9377
25,5355	10,9185	10,8873	23,8391
24,9237	11,6157	10,8160	23,6830
24,5372	11,4355	10,3676	24,3602
23,5496	12,5859	10,2968	24,1938
23,1775	12,3871	9,79722	24,9615
22,1961	13,5570	9,72862	24,7867
21,8787	13,3632	9,17092	25,6598
20,6823	14,8207	9,11614	25,5065
20,421	14,6334		

Tabela A2: Dados experimentais da fração mássica para a curva binodal do sistema composto por $[C_3C_{1im}]Cl$ (1) + K_3PO_4 (2) + H_2O (3), a 298 K e pressão atmosférica,

[C₃C_{1im}]Cl / Fração mássica (% m/m)			
w₁	w₂	w₁	w₂
43,3495	0,82545	21,6837	13,2749
42,6209	1,51494	21,4557	13,1354
41,6988	1,48216	20,7872	14,0302
40,9814	2,17678	20,5775	13,8887
40,2235	2,13652	19,8404	14,8904
39,6205	2,73187	19,6413	14,741
38,8345	2,67767	18,9674	15,6711
38,2324	3,28499	18,7725	15,5100
37,5450	3,22592	18,3695	16,0754
37,0519	3,73313	18,1987	15,9260
36,4334	3,67081	17,7405	16,5787
35,9154	4,21372	17,5856	16,4340
35,2484	4,13547	16,9357	17,3734
34,7961	4,61944	16,7954	17,2295
34,1754	4,53703	16,2309	18,0569
33,4884	5,28711	16,0962	17,9071
32,9580	5,20338	15,6823	18,5227
32,1974	6,04918	15,5647	18,3837
31,6796	5,95189	15,0050	19,2275
31,0529	6,66199	14,8852	19,0740
30,6009	6,56500	14,4043	19,8099
30,0720	7,17485	14,2909	19,6540
29,6072	7,06396	13,9089	20,2474
28,9397	7,84827	13,8089	20,1019
28,5506	7,74274	13,2356	21,0050
27,6105	8,86583	13,0582	20,7234
27,2135	8,73833	12,5717	21,5104
26,7350	9,32061	12,4950	21,3791
26,3781	9,19619	12,1381	21,9639
25,6050	10,1533	12,0661	21,8336
25,3101	10,0363	11,7380	22,3779
24,6101	10,9163	11,6620	22,2329
24,3612	10,8059	10,9589	23,4157
23,6618	11,6972	10,7781	23,0293
23,3696	11,5528	10,2133	24,0156
22,6064	12,5424	10,1091	23,7707
22,3483	12,3992		

Tabela A3: Dados experimentais da fração mássica para a curva binodal do sistema composto por $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}]\text{Cl}$ (1) + K_3PO_4 (2) + H_2O (3), a 298 K e pressão atmosférica,

[C ₄ C _{1im}]Cl / Fração mássica (% m/m)			
w1	w2	w1	w2
45,4838	2,06911	21,4720	12,9265
44,2928	2,01493	21,2000	12,7628
43,4337	2,75198	20,6923	13,4154
42,5105	2,69348	20,4660	13,2686
41,7515	3,35993	19,7927	14,1485
40,7745	3,28131	19,5783	13,9952
40,2710	3,73489	19,2128	14,481
39,3321	3,64782	19,0004	14,3209
38,6885	4,24295	18,3656	15,1795
37,8662	4,15276	18,1579	15,0078
37,2518	4,73464	17,6382	15,7236
36,4533	4,63315	17,4601	15,5648
35,8451	5,22344	16,9586	16,2670
35,0993	5,11477	16,8001	16,1149
34,7256	5,48637	16,4532	16,6083
34,0362	5,37744	16,3014	16,4551
33,1147	6,31531	15,8647	17,0863
32,5569	6,20895	15,7115	16,9213
32,1651	6,61588	15,3124	17,5079
31,5758	6,49468	15,1950	17,3736
30,8873	7,22566	14,7910	17,9755
30,3392	7,09743	14,6574	17,8131
29,6905	7,80129	14,2231	18,4711
29,1877	7,66918	14,1151	18,3309
28,4895	8,44295	13,6583	19,0327
28,0004	8,29799	13,5533	18,8863
27,1204	9,29483	13,2525	19,3552
26,7059	9,15276	13,1427	19,1948
26,1492	9,79614	12,8327	19,6860
25,8222	9,67364	12,7406	19,5448
25,0601	10,5692	12,4769	19,9685
24,7000	10,4173	12,3849	19,8211
24,1660	11,0572	12,0400	20,3835
23,8122	10,8954	11,9580	20,2448
23,2397	11,5956	11,7630	20,5673
22,9239	11,4380	11,6789	20,4204
22,0918	12,4754	11,4189	20,8567

21,9106

12,3731

11,3377

20,7084

Tabela A4: Dados experimentais da fração mássica para a curva binodal do sistema composto por $[C_5C_{1i}m]Cl$ (1) + K_3PO_4 (2) + H_2O (3), a 298 K e pressão atmosférica,

$[C_5C_{1i}m]Cl$ / Fração mássica (% m/m)			
w1	w2	w1	w2
38,7523	4,35077	16,6690	15,8680
37,9796	5,06084	16,2347	16,4958
36,9105	4,91839	16,0528	16,3110
36,1046	5,68355	15,5687	17,0243
35,5649	5,59859	15,4069	16,8474
34,8241	6,31433	14,9767	17,4927
33,8089	6,13025	14,8058	17,2931
33,0787	6,86096	14,3861	17,9357
32,4247	6,72532	14,2350	17,7473
31,7625	7,40409	13,8997	18,2706
31,1494	7,26116	13,7495	18,0732
30,5007	7,94223	13,3672	18,6818
29,9155	7,78986	13,2414	18,5059
29,3309	8,41854	12,8696	19,1083
28,7605	8,25482	12,7675	18,9567
28,2198	8,85094	12,4687	19,4484
27,7258	8,69601	12,3550	19,2712
26,7452	9,80189	12,0667	19,7540
26,2724	9,62862	11,9614	19,5817
25,7740	10,2040	11,6756	20,0687
25,2931	10,0137	11,5743	19,8947
24,5433	10,9015	11,2823	20,4010
24,1746	10,7377	11,1933	20,2401
23,4193	11,6508	10,9640	20,6443
23,0604	11,4722	10,8827	20,4912
22,3921	12,2979	10,6168	20,9669
22,0581	12,1145	10,5456	20,8262
21,5580	12,7458	10,3350	21,2084
21,2550	12,5667	10,2615	21,0576
20,5504	13,4749	10,0765	21,3984
20,2626	13,2862	10,0088	21,2547
19,7254	13,9935	9,72815	21,7793
19,4909	13,8272	9,66271	21,6328
18,9229	14,5888	9,51922	21,9050
18,7053	14,4211	9,45135	21,7488
18,1404	15,1924	9,24734	22,1420

17,9297	15,0159	9,18553	21,9940
17,5912	15,4869	8,93345	22,4871
17,3929	15,3124	8,88846	22,3738
16,8675	16,0570		

Tabela A5: Dados experimentais da fração mássica para a curva binodal do sistema composto por $[\text{C}_6\text{C}_{1\text{im}}]\text{Cl}$ (1) + K_3PO_4 (2) + H_2O (3), a 298 K e pressão atmosférica,

[C ₆ C _{1im}]Cl / Fração mássica (% m/m)			
w ₁	w ₂	w ₁	w ₂
45,8041	3,05468	8,96025	22,3152
44,7653	2,98540	8,91872	22,2118
43,8694	3,72775	8,86242	22,3246
42,8674	3,64261	8,82338	22,2262
41,9299	4,43954	8,68612	22,5040
40,2029	4,25669	8,64541	22,3985
39,2098	5,14167	8,51128	22,6729
37,5579	4,92506	8,46736	22,5559
36,1663	6,22768	8,34686	22,8053
34,7293	5,98022	8,31390	22,7152
33,4020	7,28346	8,19569	22,9622
32,1938	7,02000	8,16218	22,8683
30,9441	8,30337	8,03455	23,1374
29,9245	8,02976	7,99611	23,0267
28,8745	9,15438	7,89928	23,2333
28,4310	9,01377	7,85866	23,1138
27,5821	9,94133	7,73737	23,3757
26,8026	9,66038	7,70084	23,2653
26,0533	10,5109	7,58680	23,5143
25,7275	10,3794	7,55978	23,4306
25,3543	10,8103	7,45007	23,6722
24,5954	10,4867	7,41866	23,5724
23,3520	11,9828	7,31257	23,8085
23,0620	11,8340	7,28270	23,7112
22,7530	12,2125	7,18691	23,9266
22,4164	12,0319	7,15011	23,8041
21,7811	12,8268	7,05645	24,0173
21,5303	12,6791	7,02420	23,9075
20,9806	13,3789	6,93109	24,1219
20,7656	13,2417	6,89980	24,0130
20,2254	13,9400	6,81323	24,2146
20,0067	13,7893	6,78936	24,1298
19,5404	14,4021	6,70301	24,3327

19,3356	14,2511	6,67332	24,2249
18,9178	14,8093	6,58793	24,4278
18,7349	14,6661	6,55467	24,3045
18,3398	15,2020	6,41613	24,6380
18,1488	15,0437	6,39167	24,5441
17,7891	15,5399	6,25980	24,8646
17,6203	15,3925	6,23259	24,7566
17,2437	15,9202	6,10902	25,0604
17,0535	15,7446	6,06188	24,8670
16,7397	16,1924	5,94393	25,1630
16,5963	16,0538	5,93167	25,1111
16,2905	16,4965	5,86147	25,2883
16,1421	16,3461	5,84131	25,2013
15,8367	16,7952	5,77665	25,3660
15,7217	16,6732	5,75799	25,2841
15,4386	17,0948	5,68909	25,4612
15,3056	16,9476	5,67136	25,3818
14,9076	17,5491	5,61145	25,5371
14,7955	17,4171	5,59039	25,4413
14,5444	17,8017	5,50785	25,6574
14,4349	17,6676	5,48553	25,5535
14,2042	18,0259	5,40986	25,7539
14,1082	17,9042	5,39094	25,6639
13,7538	18,4614	5,31514	25,8666
13,5631	18,2053	5,29352	25,7614
13,1493	18,8727	5,22624	25,9434
13,0667	18,7542	5,20954	25,8605
12,8684	19,0780	5,14119	26,0471
12,7765	18,9417	5,12199	25,9498
12,5888	19,2522	5,05562	26,1330
12,5079	19,1284	5,04423	26,0741
12,2425	19,5729	4,98249	26,2455
12,1712	19,4589	4,96883	26,1736
12,0162	19,7216	4,90549	26,3509
11,9400	19,5966	4,87487	26,1864
11,6974	20,0127	4,76938	26,4871
11,6331	19,9026	4,73992	26,3235
11,4778	20,1719	4,63719	26,6216
11,4134	20,0587	4,60978	26,4643
11,2812	20,2906	4,49798	26,7945
11,2202	20,1808	4,47263	26,6435
10,9931	20,5836	4,36582	26,9644
10,9364	20,4776	4,34278	26,8221
10,8017	20,7190	4,23864	27,1401

10,7494	20,6187	4,21543	26,9914
10,6127	20,8662	4,12646	27,2677
10,5522	20,7473	4,10404	27,1196
10,3582	21,1026	4,01748	27,3929
10,3083	21,0009	4,00599	27,3146
10,1171	21,3549	3,92256	27,5805
10,0642	21,2432	3,90484	27,4558
9,87611	21,5952	3,82550	27,7124
9,82099	21,4747	3,79491	27,4908
9,70604	21,6925	3,68145	27,8672
9,65384	21,5758	3,6642	27,7367
9,49229	21,8855	3,58517	28,0029
9,44169	21,7688	3,57069	27,8898
9,32223	22,0005	3,49288	28,1555
9,27937	21,8994	3,47229	27,9895
9,17055	22,1126	3,39285	28,2662
9,12176	21,9949	3,37962	28,1560

Tabela A6: Dados experimentais da fração mássica para a curva binodal do sistema composto por [C₇C₁im]Cl (1) + K₃PO₄ (2) + H₂O (3), a 298 K e pressão atmosférica.,

[C ₇ C ₁ im]Cl / Fração mássica (% m/m)			
w ₁	w ₂	w ₁	w ₂
47,0911	3,49038	20,7483	14,6479
44,8285	3,32267	20,4531	14,4395
43,5153	4,39759	19,8522	15,1909
42,5440	4,29944	19,6005	14,9983
41,6869	5,01900	18,9327	15,8507
41,0910	4,94725	18,7293	15,6804
40,4257	5,51509	18,3417	16,1840
39,4013	5,37534	18,1496	16,0145
38,1574	6,46900	17,7539	16,5377
37,3901	6,33892	17,5651	16,3619
36,7570	6,90923	17,0143	17,1035
35,8791	6,74421	16,8355	16,9238
34,9661	7,59085	16,3621	17,5732
34,2743	7,44066	16,2154	17,4157
33,4045	8,26735	15,8908	17,8681
32,7262	8,09946	15,7161	17,6717
31,8310	8,97253	15,3283	18,2230
31,2053	8,79615	15,1804	18,0472
30,5264	9,47537	14,8697	18,4969
29,8999	9,28092	14,7358	18,3303

28,9085	10,3001	14,3019	18,9689
28,3355	10,0960	14,1557	18,7751
27,5601	10,9147	13,7904	19,3231
27,0967	10,7312	13,6674	19,1508
26,3241	11,5662	13,3938	19,5686
25,8557	11,3604	13,2764	19,3971
25,0129	12,2944	12,9426	19,9155
24,5794	12,0813	12,8240	19,7330
23,6914	13,0906	12,5112	20,2279
23,3943	12,9265	12,4038	20,0543
22,7869	13,630	12,1026	20,5390
22,5712	13,5009	11,9991	20,3634
22,3211	13,7948	11,6459	20,9418
22,0463	13,6249	11,5614	20,7898
21,5086	14,2686	11,2997	21,2249
21,2168	14,0750	11,2130	21,0620

Tabela A7: Dados experimentais da fração mássica para a curva binodal do sistema composto por $[\text{CsC}_{11}\text{m}]\text{Cl}$ (1) + K_3PO_4 (2) + H_2O (3), a 298 K e pressão atmosférica,

[CsC ₁₁ m]Cl / Fração mássica (% m/m)			
w ₁	w ₂	w ₁	w ₂
55,4815	1,8885	24,8996	12,5330
54,2291	1,8459	24,4824	12,3230
53,2271	2,5512	23,8129	13,0803
51,7761	2,4817	23,4980	12,9074
50,9985	3,0454	22,8651	13,6376
49,9138	2,9807	22,5587	13,4549
49,1947	3,5143	21,8570	14,2811
47,7980	3,4145	21,5915	14,1076
47,0433	3,9924	21,0341	14,7765
45,9758	3,9018	20,9053	14,6861
45,1795	4,5273	20,6763	14,9635
44,0626	4,4154	20,4303	14,7855
43,2352	5,0840	19,9868	15,3331
42,2641	4,9698	19,7678	15,1650
41,4909	5,6110	19,0826	16,0264
40,4499	5,4702	18,8424	15,8247
39,2889	6,4617	18,4865	16,2817
38,4392	6,3220	18,3199	16,1349
37,8833	6,8092	17,7985	16,8147
37,4769	6,7361	17,6210	16,6470

36,9596	7,1955	17,2504	17,1385
36,2131	7,0502	17,0290	16,9186
35,5314	7,6708	16,5758	17,5334
34,7612	7,5045	16,4013	17,3489
33,6098	8,5814	15,9285	18,0023
32,7320	8,3573	15,7792	17,8336
31,9323	9,1307	15,5313	18,1822
31,3946	8,9770	15,4002	18,0288
30,6397	9,7234	15,0274	18,5611
30,0802	9,5458	14,8985	18,4018
29,4163	10,2183	14,5132	18,9608
28,9016	10,0395	14,4179	18,8362
27,9628	11,0132	14,0337	19,4006
27,4948	10,8288	13,9148	19,2362
26,6112	11,7668	13,7148	19,5349
26,3026	11,6304	13,6077	19,3823
25,7619	12,2139	13,2873	19,8681
25,3609	12,0238	13,1493	19,6618

Tabela A8: Dados experimentais da fração mássica para a curva binodal do sistema composto por [C₉C₁₁m]Cl (1) + K₃PO₄ (2) + H₂O (3), a 298 K e pressão atmosférica,

[C ₉ C ₁₁ m]Cl / Fração mássica (% m/m)			
w ₁	w ₂	w ₁	w ₂
54,3451	3,7098	20,0483	16,5574
52,7940	3,6039	19,6852	17,0115
52,0688	4,1262	19,4767	16,8313
50,6600	4,0146	19,1029	17,3072
49,6804	4,7419	18,9338	17,1541
48,4956	4,6288	18,4603	17,7662
47,8868	5,0933	18,2882	17,6006
46,7886	4,9765	17,9735	18,0142
46,0552	5,5510	17,8077	17,8480
44,9692	5,4201	17,2263	18,6245
43,4484	6,6447	16,9744	18,3522
42,5483	6,5070	16,4748	19,0372
41,7471	7,1684	16,3285	18,8682
40,7282	6,9934	15,9440	19,4042
40,0692	7,5539	15,7304	19,1442
39,4210	7,4317	15,3929	19,6267
38,8351	7,9399	15,2959	19,5030
38,1026	7,7902	14,9850	19,9527
37,3904	8,4227	14,8891	19,8250

36,3696	8,1927	14,5659	20,2982
35,2041	9,2642	14,4443	20,1288
34,7420	9,1426	14,1289	20,5982
34,2250	9,6260	14,0250	20,4467
33,7066	9,4802	13,7604	20,8464
32,6892	10,4505	13,6713	20,7113
32,3739	10,3497	13,3843	21,1504
31,9444	10,7646	13,2332	20,9115
31,5052	10,6166	12,9963	21,2825
30,6835	11,4255	12,9203	21,1580
30,1488	11,2264	12,7122	21,4877
29,4278	11,9534	12,5003	21,1295
29,0039	11,7812	12,1479	21,7073
28,6080	12,1886	12,0831	21,5916
28,2527	12,0372	11,8305	22,0104
27,5282	12,7960	11,7052	21,7772
27,1738	12,6312	11,4345	22,2363
26,4721	13,3800	11,3659	22,1029
26,1319	13,2080	11,2035	22,3818
25,4465	13,9535	11,1300	22,2350
25,0930	13,7596	10,9432	22,5606
24,6389	14,2639	10,8879	22,4466
24,2910	14,0625	10,7143	22,7525
23,5260	14,9306	10,6557	22,6281
23,2808	14,7750	10,4430	23,0074
22,4026	15,7879	10,4138	22,9431
21,9706	15,4835	10,3077	23,1335
21,5564	15,9763	10,2473	22,9980
21,3622	15,8324	10,0920	23,2803
20,8998	16,3908	10,0450	23,1717
20,6816	16,2196	9,8932	23,4507
20,2626	16,7344	9,8418	23,3289

Tabela A9: Dados experimentais da fração mássica para a curva binodal do sistema composto por [C₁₀C_{1im}]Cl (1) + K₃PO₄ (2) + H₂O (3), a 298 K e pressão atmosférica,

[C ₁₀ C _{1im}]Cl / Fração mássica (% m/m)			
w ₁	w ₂	w ₁	w ₂
33,3534	10,3154	19,4896	17,0487
32,8341	10,1548	19,0533	17,5754
31,0855	11,7748	18,8938	17,4282
30,1922	11,4364	18,5059	17,9034
29,5653	12,0415	18,3687	17,7707

29,1481	11,8716	17,9812	18,2518
28,3957	12,6125	17,8579	18,1266
28,0313	12,4507	17,5761	18,4808
27,4245	13,0595	17,4578	18,3564
27,0760	12,8935	17,1773	18,7133
26,4416	13,5421	17,0462	18,5704
26,1198	13,3773	16,7335	18,9741
25,4894	14,0337	16,6194	18,8447
25,4670	14,0214	16,2798	19,2888
25,3231	14,1714	16,1546	19,1405
25,0637	14,0263	15,8619	19,5288
24,5756	14,5434	15,7549	19,3970
24,3351	14,4011	15,4064	19,8655
23,8494	14,9236	15,3092	19,7403
23,6110	14,7744	15,0745	20,0598
23,1843	15,2406	14,9767	19,9297
22,9772	15,1044	14,6737	20,3472
22,5838	15,5405	14,5814	20,2192
22,3880	15,4058	14,2683	20,6563
21,9509	15,8972	14,1701	20,5141
21,7635	15,7615	13,8787	20,9266
21,3353	16,2497	13,7883	20,7903
21,1531	16,1110	13,5781	21,0918
20,7335	16,5962	13,4922	20,9583
20,5712	16,4663	13,2573	21,2997
20,2580	16,8333	13,1833	21,1808
20,0837	16,6885	12,9176	21,5718
19,6574	17,1955	12,8457	21,4517

Tabela A10: Dados experimentais da fração mássica para a curva binodal do sistema composto por [C₁₁C_{1im}]Cl (1) + K₃PO₄ (2) + H₂O (3), a 298 K e pressão atmosférica,

[C ₁₁ C _{1im}]Cl / Fração mássica (% m/m)			
w1	w2	w1	w2
33,5943	9,4366	14,4967	20,1830
32,8639	9,2315	14,3541	19,9845
31,8731	10,2082	14,0060	20,5095
31,2786	10,0178	13,8949	20,3469
30,3561	10,9501	13,5539	20,8693
29,7340	10,7257	13,4438	20,6997
28,5231	11,9842	13,1604	21,1408
28,0275	11,7759	13,0381	20,9443
27,2992	12,5516	12,6885	21,4989

26,8135	12,3283	12,5832	21,3205
25,8157	13,4187	12,3473	21,7013
25,3847	13,1948	12,2434	21,5187
24,5147	14,1693	11,8985	22,0853
24,1384	13,9518	11,8094	21,9199
23,6161	14,5508	11,5812	22,3008
23,2326	14,3144	11,4877	22,1207
22,5357	15,1337	11,1981	22,6125
22,1988	14,9075	11,1189	22,4526
21,5774	15,6556	10,8985	22,8327
21,2997	15,4541	10,8184	22,6649
20,7023	16,1881	10,5434	23,1470
20,4367	15,9804	10,4717	22,9896
19,8791	16,6802	10,2960	23,3022
19,6431	16,4822	10,2227	23,1362
19,0864	17,1949	9,9534	23,6232
18,8744	17,0039	9,8889	23,4701
18,4784	17,5206	9,6808	23,8523
18,2704	17,3234	9,6179	23,6974
17,6729	18,1182	9,4235	24,0598
17,4820	17,9224	9,3708	23,9253
17,1900	18,3184	9,1954	24,2567
17,0213	18,1386	9,1416	24,1149
16,5080	18,8469	8,9784	24,4276
16,1841	18,4771	8,9265	24,2863
15,5214	19,4251	8,7337	24,6608
15,3823	19,2511	8,6879	24,5314
14,9455	19,8864	8,5091	24,8833
14,8148	19,7125	8,4588	24,7362

Tabela A11: Dados experimentais da fração mássica para a curva binodal do sistema composto por $[C_{12}C_{1im}]Cl$ (1) + K_3PO_4 (2) + H_2O (3), a 298 K e pressão atmosférica,

$[C_{12}C_{1im}]Cl$ / Fração mássica (% m/m)			
w1	w2	w1	w2
31,7801	10,7845	9,0276	24,2042
29,7533	10,0967	8,8047	24,6018
26,4938	13,4059	8,7493	24,4470
25,6153	12,9614	8,4974	24,9035
23,6478	15,0615	8,4420	24,7409
22,4635	14,3073	8,1950	25,1962
20,0931	17,0504	8,1477	25,0506
19,8148	16,8142	7,9843	25,3564

19,1955	17,5483	7,9433	25,2260
18,9006	17,2786	7,7670	25,5605
18,3249	17,9799	7,7196	25,4045
18,1541	17,8123	7,5147	25,7999
17,6144	18,4810	7,4789	25,6769
17,4098	18,2663	7,2835	26,0591
16,9345	18,8679	7,2477	25,9312
16,7307	18,6409	7,0737	26,2762
16,2781	19,2270	7,0395	26,1491
16,0970	19,0130	6,8547	26,5207
15,4989	19,8040	6,8159	26,3705
15,3455	19,6079	6,6495	26,7106
15,0756	19,9719	6,6175	26,5821
14,9250	19,7724	6,4653	26,8977
14,3933	20,5038	6,4349	26,7711
14,2479	20,2966	6,2908	27,0740
13,7509	20,9946	6,2621	26,9504
13,6062	20,7737	6,1623	27,1632
13,2504	21,2845	6,1342	27,0394
13,1064	21,0532	6,0377	27,2480
12,6680	21,6972	6,0138	27,1400
12,5495	21,4943	5,8591	27,4786
12,2184	21,9906	5,8344	27,3627
12,1067	21,7895	5,7114	27,6354
11,7344	22,3589	5,6881	27,5227
11,6270	22,1543	5,5736	27,7801
11,3038	22,6588	5,5490	27,6575
11,2177	22,4861	5,3744	28,0553
10,8911	23,0048	5,3544	27,9509
10,8025	22,8176	5,2191	28,2630
10,5407	23,2414	5,2012	28,1658
10,4601	23,0637	5,1011	28,3992
10,2406	23,4255	5,0824	28,2951
10,1717	23,2679	4,9870	28,5206
9,9194	23,6905	4,9686	28,4153
9,8516	23,5288	4,8395	28,7241
9,5607	24,0240	4,8069	28,5305
9,4890	23,8437	4,7127	28,7613
9,2556	24,2485	4,6965	28,6625
9,2100	24,1289	4,5940	28,9167
9,0828	24,3522	4,5791	28,8233

As Tabelas B1 a B11 apresentam os dados da fracção mássica para os sistemas ternários compostos por $[C_nC_{1im}]Cl$, K_2CO_3 e água a 298 K,

Tabela B1: Dados experimentais da fracção mássica para a curva binodal do sistema composto por $[C_2C_{1im}]Cl$ (1) + K_2CO_3 (2) + H_2O (3), a 298 K e pressão atmosférica,

$[C_2C_{1im}]Cl$/ Fração mássica (% m/m)	
w1	w2
43,0915	7,8692
42,2881	7,7225
41,0621	8,6596
40,3135	8,5017
39,1928	9,3787
38,5030	9,2136
37,2907	10,1844
36,6460	10,0083
34,9798	11,3741
34,4293	11,1951
33,3388	12,1090
32,8173	11,9196
31,0267	13,4543
30,5927	13,2662
28,8768	14,7684
28,5045	14,5780
26,5449	16,3290
26,2110	16,1236
24,4297	17,7494
24,1542	17,5493
22,0988	19,4638
21,8988	19,2877
19,7710	21,3048
19,5939	21,1140
17,7782	22,8685
17,6440	22,6959
14,4015	25,8847
14,3120	25,7237
12,5048	27,5324
12,4345	27,3776

Tabela B2: Dados experimentais da fração mássica para a curva binodal do sistema composto por [C₃C_{1im}]Cl (1) + K₂CO₃ (2) + H₂O (3), a 298 K e pressão atmosférica,

[C ₃ C _{1im}]Cl / Fração mássica (% m/m)			
w ₁	w ₂	w ₁	w ₂
47,7700	48,5824	20,7406	60,3099
45,2557	50,0935	20,5632	60,6494
44,4355	50,2429	19,4025	60,5191
43,4674	51,3270	19,2066	60,9178
42,5970	51,4674	17,9633	60,7510
41,7607	52,4202	17,8113	61,0831
40,6431	52,5787	16,7123	60,9138
39,9124	53,4312	16,5775	61,2291
38,5611	53,5974	15,5935	61,0576
37,7878	54,5280	15,3604	61,6396
36,8682	54,6208	13,8520	61,3156
36,1885	55,4574	13,7559	61,5841
34,5305	55,5895	12,9442	61,3927
33,8508	56,4636	12,8654	61,6278
32,8455	56,5194	12,2005	61,4579
32,3770	57,1397	12,1343	61,6671
31,1368	57,1857	11,5374	61,5034
30,6537	57,8499	11,4691	61,7312
29,1366	57,8742	10,6069	61,4763
28,6930	58,5157	10,5546	61,6662
27,4185	58,5079	9,8924	61,4575
27,0300	59,0958	9,8401	61,6613
25,4747	59,0523	9,0814	61,4052
25,1410	59,5886	9,0382	61,5892
24,0658	59,5352	8,1061	61,2542
23,7669	60,0377	8,0156	61,6866
22,2631	59,9303	6,8126	61,1844
21,9865	60,4282	6,7899	61,3139

Tabela B3: Dados experimentais da fração mássica para a curva binodal do sistema composto por [C₄C_{1im}]Cl (1) + K₂CO₃ (2) + H₂O (3), a 298 K e pressão atmosférica,

[C ₄ C _{1im}]Cl / Fração mássica (% m/m)			
w ₁	w ₂	w ₁	w ₂
54,5741	1,8533	23,6070	14,3074
53,7998	1,8270	22,8357	15,1445
52,4237	2,8015	22,6077	14,9932

50,7062	2,7097	21,9914	15,6729
49,4096	3,6615	21,7940	15,5322
47,5657	3,5248	21,3131	16,0704
46,5475	4,3041	21,1394	15,9394
44,7617	4,1390	20,5292	16,6318
43,7324	4,9619	20,3556	16,4911
42,9127	4,8689	19,8657	17,0552
42,0677	5,5593	19,7442	16,9509
41,2525	5,4516	19,3482	17,4118
40,3847	6,1768	19,1824	17,2626
39,6717	6,0677	18,5603	17,9976
38,7247	6,8760	18,4234	17,8648
37,4876	6,6564	17,7735	18,6430
35,9931	7,9828	17,6448	18,5080
34,9844	7,7591	17,2055	19,0413
33,0447	9,5428	17,0820	18,9046
32,2216	9,3051	16,5322	19,5812
31,1033	10,3680	16,4150	19,4424
30,5658	10,1888	15,9143	20,0674
29,5447	11,1823	15,7995	19,9226
29,0468	10,9938	15,3649	20,4728
28,0283	12,0084	15,3319	20,4289
27,6792	11,8588	15,0531	20,7835
26,9632	12,5849	14,9463	20,6360
26,6599	12,4433	14,6712	20,9911
25,8478	13,2805	14,5806	20,8614
25,5324	13,1185	14,0870	21,5069
24,7693	13,9197	14,0070	21,3847
24,4923	13,7640	13,7247	21,7585
23,8473	14,4531	13,6313	21,6104

Tabela B4: Dados experimentais da fração mássica para a curva binodal do sistema composto por $[C_5C_{1im}]Cl$ (1) + K_2CO_3 (2) + H_2O (3), a 298 K e pressão atmosférica,

$[C_5C_{1im}]Cl$ / Fração mássica (% m/m)			
w1	w2	w1	w2
51,0885	3,0255	22,0858	15,5315
49,8646	3,9510	21,5562	16,1579
47,4770	3,7618	21,3548	16,0069
46,5212	4,5247	20,7122	16,7788
45,3142	4,4073	20,4998	16,6067
44,4558	5,1130	20,1192	17,0720
43,4733	5,0000	19,9357	16,9163

42,5332	5,7927	19,3555	17,6365
41,6016	5,6658	19,1880	17,4839
40,8385	6,3260	18,4950	18,3571
40,0000	6,1962	18,3398	18,2032
38,8544	7,2118	17,8665	18,8085
38,0113	7,0553	17,7170	18,6512
37,1993	7,7944	17,3049	19,1864
36,4454	7,6365	17,1530	19,0180
35,6105	8,4159	16,5866	19,7656
34,9692	8,2643	16,4533	19,6067
34,1537	9,0431	16,0348	20,1676
33,5560	8,8848	15,9060	20,0055
32,6073	9,8114	15,4972	20,5621
32,0603	9,6469	15,3625	20,3833
31,3558	10,3504	14,9307	20,9812
30,8512	10,1839	14,8201	20,8257
30,0861	10,9644	14,5177	21,2507
29,6372	10,8008	14,4121	21,0960
28,5312	11,9524	13,9557	21,7471
28,1441	11,7903	13,8385	21,5644
27,2666	12,7216	13,4546	22,1217
26,9296	12,5643	13,3582	21,9632
26,3539	13,1862	13,1039	22,3382
26,0066	13,0125	13,0144	22,1856
25,2210	13,8779	12,6231	22,7713
24,9058	13,7044	12,5545	22,6476
24,4018	14,2701	12,2535	23,1033
24,0942	14,0902	12,1718	22,9492
23,3419	14,9510	11,9008	23,3658
23,0699	14,7767	11,8141	23,1954
22,2956	15,6790	11,4640	23,7426
		11,3916	23,5926

Tabela B5: Dados experimentais da fração mássica para a curva binodal do sistema composto por [C₆C₁im]Cl (1) + K₂CO₃ (2) + H₂O (3), a 298 K e pressão atmosférica

[C ₆ C ₁ im]Cl / Fração mássica (% m/m)			
w1	w2	w1	w2
47,5454	4,1599	20,0702	15,5409
46,6657	4,0830	19,6065	16,1042
45,5645	4,9288	19,4302	15,9594
44,6427	4,8291	19,0018	16,4879
43,6001	5,6489	18,8384	16,3461

42,0540	5,4486	18,3636	16,9404
41,0974	6,2329	18,2062	16,7952
40,3988	6,1269	17,8218	17,2836
39,4346	6,9337	17,6897	17,1554
38,7811	6,8188	17,3038	17,6522
37,9569	7,5225	17,1682	17,5139
37,3624	7,4047	16,8164	17,9733
36,5946	8,0731	16,6860	17,8340
36,0544	7,9539	16,1898	18,4910
35,3631	8,5669	16,0698	18,3539
34,8348	8,4390	15,7781	18,7456
34,1627	9,0466	15,6684	18,6154
33,6510	8,9111	15,2670	19,1615
33,0675	9,4489	15,1580	19,0247
32,6275	9,3231	14,8644	19,4295
32,0288	9,8847	14,7720	19,3087
31,5964	9,7513	14,4975	19,6919
30,9337	10,3843	14,4083	19,5706
30,5543	10,2569	14,0209	20,1180
30,0214	10,7745	13,9298	19,9874
29,6454	10,6395	13,7171	20,2920
29,1380	11,1409	13,6293	20,1622
28,8012	11,0121	13,3076	20,6287
27,8911	11,9258	13,2273	20,5042
27,5664	11,7869	12,9230	20,9511
27,0937	12,2694	12,8518	20,8356
26,7675	12,1216	12,5633	21,2641
26,3362	12,5696	12,5051	21,1656
26,0366	12,4266	12,3323	21,4247
25,2937	13,2113	12,2604	21,2997
25,0152	13,0658	11,9983	21,6980
24,6539	13,4538	11,9302	21,5748
24,3959	13,3130	11,7619	21,8337
23,7343	14,0348	11,6984	21,7159
23,4872	13,8886	11,4647	22,0798
22,8530	14,5916	11,4029	21,9608
22,6362	14,4532	11,0995	22,4388
22,0844	15,0741	11,0450	22,3285
21,4303	14,6277	10,8354	22,6625
20,9167	15,2340	10,7838	22,5545
20,7307	15,0986	10,5714	22,8966
20,2471	15,6779	10,5246	22,7952

Tabela B6: Dados experimentais da fração mássica para a curva binodal do sistema composto por [C₇C_{1im}]Cl (1) + K₂CO₃ (2) + H₂O (3), a 298 K e pressão atmosférica,

[C ₇ C _{1im}]Cl / Fração mássica (% m/m)			
w ₁	w ₂	w ₁	w ₂
42,901	6,330	19,228	16,742
41,971	6,193	18,838	17,273
41,215	6,855	18,686	17,133
40,275	6,698	18,290	17,680
39,864	7,069	18,160	17,555
39,099	6,933	17,978	17,810
38,348	7,625	17,850	17,683
37,534	7,463	17,492	18,190
36,763	8,191	17,377	18,070
36,255	8,078	17,102	18,464
35,629	8,680	16,998	18,352
34,910	8,505	16,766	18,688
33,979	9,424	16,651	18,559
33,520	9,296	16,380	18,956
32,881	9,938	16,226	18,777
31,732	9,591	15,839	19,353
31,486	9,850	15,720	19,206
30,944	9,680	15,378	19,723
30,214	10,465	15,277	19,594
29,838	10,335	15,046	19,948
29,198	11,035	14,926	19,788
28,888	10,918	14,633	20,242
28,428	11,428	14,524	20,092
27,978	11,247	14,221	20,570
27,220	12,106	14,108	20,405
26,888	11,959	13,816	20,871
26,346	12,583	13,705	20,704
26,090	12,461	13,461	21,100
25,588	13,047	13,360	20,940
25,204	12,851	13,062	21,430
24,492	13,702	12,957	21,257
24,249	13,566	12,617	21,826
23,735	14,188	12,523	21,664
23,508	14,052	12,314	22,020
23,071	14,590	12,254	21,913
22,905	14,485	12,047	22,269
22,499	14,989	11,986	22,155

22,289	14,849	11,818	22,447
22,020	15,188	11,737	22,293
21,805	15,040	11,513	22,687
21,248	15,755	11,434	22,530
21,065	15,619	11,180	22,984
20,726	16,059	11,103	22,826
20,489	15,876	10,849	23,285
19,960	16,576	10,799	23,176
19,782	16,428	10,636	23,474
19,422	16,910	10,574	23,337

Tabela B7: Dados experimentais da fração mássica para a curva binodal do sistema composto por [CsC_{1im}]Cl (1) + K₂CO₃ (2) + H₂O (3), a 298 K e pressão atmosférica,

[CsC _{1im}]Cl / Fração mássica (% m/m)			
w ₁	w ₂	w ₁	w ₂
54,7046	3,9531	25,5208	14,5690
53,2303	3,8465	25,1921	14,3814
52,3119	4,5214	24,6875	14,9539
50,9409	4,4029	24,3710	14,7621
50,2819	4,9016	23,7580	15,4714
48,8638	4,7634	23,4739	15,2863
48,2457	5,2466	22,9941	15,8520
47,0369	5,1151	22,7108	15,6566
45,9359	6,0010	22,1209	16,3658
44,8156	5,8546	21,8420	16,1595
43,7297	6,7537	21,2303	16,9101
42,6712	6,5902	21,0242	16,7460
41,7430	7,3814	20,6532	17,2085
40,8350	7,2208	20,4333	17,0252
39,7874	8,1377	19,8976	17,7052
38,9417	7,9647	19,7017	17,5309
38,0809	8,7383	19,2270	18,1437
37,2527	8,5483	19,0416	17,9688
36,3331	9,3978	18,6751	18,4498
35,6748	9,2275	18,4940	18,2709
34,8806	9,9784	18,0326	18,8868
34,2870	9,8086	17,8663	18,7127
33,5231	10,5471	17,4705	19,2499
32,9637	10,3711	17,3089	19,0719
32,1527	11,1729	16,8843	19,6578
31,6394	10,9945	16,7283	19,4762
30,7302	11,9130	16,3560	19,9988

30,2414	11,7235	16,2152	19,8266
29,4755	12,5145	15,7954	20,4255
29,0993	12,3548	15,6482	20,2353
28,4615	13,0256	15,3725	20,6356
28,0962	12,8585	15,2293	20,4434
27,5499	13,4438	14,7848	21,1005
27,1405	13,2440	14,6537	20,9134
26,4723	13,9757	14,4543	21,2135
26,1887	13,8260	14,3513	21,0623

Tabela B8: Dados experimentais da fração mássica para a curva binodal do sistema composto por [C₉C_{1im}]Cl (1) + K₂CO₃ (2) + H₂O (3), a 298 K e pressão atmosférica,

[C ₉ C _{1im}]Cl / Fração mássica (% m/m)			
w ₁	w ₂	w ₁	w ₂
40,9588	8,5332	15,3074	21,7055
39,8876	8,3100	14,7460	22,4374
38,9564	9,0886	14,5968	22,2103
38,0214	8,8705	14,0024	23,0023
35,9808	10,6303	13,8476	22,7480
35,1492	10,3846	13,3025	23,4923
34,0890	11,3280	13,1819	23,2794
33,2334	11,0437	12,7104	23,9369
31,3302	12,7970	12,6149	23,7570
30,6695	12,5271	12,2068	24,3363
29,8843	13,2729	12,1151	24,1535
29,2843	13,0064	11,7698	24,6525
27,8793	14,3811	11,6943	24,4943
27,4892	14,1798	11,3294	25,0299
26,6390	15,0297	11,2416	24,8359
26,1598	14,7593	10,8577	25,4104
24,7340	16,2255	10,7808	25,2302
24,3549	15,9768	10,3904	25,8251
23,5834	16,7904	10,3223	25,6559
23,2506	16,5535	10,0200	26,1246
22,2329	17,6525	9,9495	25,9410
21,9288	17,4110	9,6290	26,4474
21,1878	18,2305	9,5677	26,2791
20,9048	17,9871	9,2322	26,8185
20,1446	18,8480	9,1812	26,6705
19,8849	18,6051	8,9143	27,1063
19,1365	19,4728	8,8717	26,9766
18,8572	19,1886	8,6286	27,3788

17,8672	20,3683	8,5811	27,2279
17,6434	20,1131	8,3551	27,6080
17,0576	20,8284	8,3113	27,4636
16,8636	20,5915	8,0725	27,8715
16,1729	21,4544	8,0310	27,7282
16,0206	21,2523	7,7924	28,1420
15,4765	21,9453	7,7608	28,0279

Tabela B9: Dados experimentais da fração mássica para a curva binodal do sistema composto por $[C_{10}C_{1im}]Cl$ (1) + K_2CO_3 (2) + H_2O (3), a 298 K e pressão atmosférica,

$[C_{10}C_{1im}]Cl$ / Fração mássica (% m/m)			
w_1	w_2	w_1	w_2
34,3936	11,1194	16,7370	20,3864
33,7351	10,9066	16,6613	20,2941
32,6246	11,8646	16,3637	20,6462
32,0151	11,6429	16,2879	20,5505
30,9436	12,5923	16,0076	20,8854
30,6796	12,4849	15,9309	20,7853
30,1487	12,9612	15,6662	21,1047
29,8763	12,8441	15,5990	21,0142
29,4048	13,2728	15,3546	21,3118
29,1621	13,1633	15,2871	21,2180
28,2639	13,9902	15,1641	21,3691
28,0435	13,8811	15,0964	21,2737
27,7056	14,1959	14,8307	21,6034
27,4889	14,0848	14,7684	21,5126
27,1117	14,4405	14,5263	21,8158
26,9171	14,3368	14,4546	21,7082
26,1026	15,1136	14,1107	22,1437
25,9808	15,0432	14,0511	22,0501
25,6193	15,3906	13,8067	22,3624
25,4307	15,2773	13,7472	22,2660
25,0699	15,6282	13,6390	22,4057
24,8803	15,5100	13,5839	22,3151
24,2207	16,1595	13,2914	22,6961
24,0502	16,0457	13,2373	22,6038
23,7419	16,3530	13,0353	22,8694
23,5799	16,2414	12,9836	22,7786
22,9960	16,8299	12,8155	23,0018
22,8423	16,7174	12,7678	22,9163
22,5681	16,9970	12,5225	23,2447
22,4208	16,8861	12,4750	23,1566

21,8683	17,4559	12,2994	23,3938
21,7307	17,3461	12,2536	23,3067
21,4653	17,6230	12,0900	23,5297
21,3379	17,5184	12,0476	23,4472
21,0963	17,7731	11,8924	23,6605
20,9668	17,6640	11,8500	23,5762
20,4964	18,1653	11,6100	23,9090
20,3729	18,0558	11,5724	23,8316
19,9323	18,5305	11,4197	24,0452
19,8167	18,4230	11,3793	23,9602
19,5858	18,6746	11,1695	24,2561
19,4785	18,5722	11,1281	24,1662
19,0830	19,0074	10,9268	24,4528
18,9631	18,8880	10,8943	24,3800
18,5842	19,3100	10,7578	24,5757
18,4820	19,2038	10,7300	24,5122
18,3021	19,4063	10,5989	24,7015
18,2099	19,3086	10,5568	24,6033
17,8954	19,6662	10,3995	24,8328
17,7996	19,5609	10,3685	24,7587
17,4975	19,9080	10,1999	25,0067
17,4068	19,8049	10,1694	24,9318
17,1145	20,1442	9,9998	25,1831
17,0292	20,0439	9,9426	25,0390

Tabela B10: Dados experimentais da fração mássica para a curva binodal do sistema composto por $[C_{11}C_{1im}]Cl$ (1) + K_2CO_3 (2) + H_2O (3), a 298 K e pressão atmosférica,

$[C_{11}C_{1im}]Cl$ / Fração mássica (% m/m)			
w1	w2	w1	w2
25,2563	15,9392	12,0411	24,2924
24,8272	15,6684	11,9427	24,0939
23,8106	16,7326	11,5704	24,6415
23,4235	16,4606	11,3938	24,2655
22,1855	17,7924	10,7303	25,2785
21,8753	17,5437	10,6512	25,0921
21,2199	18,2661	10,2868	25,6588
20,9042	17,9943	10,2161	25,4825
19,9882	19,0313	9,9528	25,8996
19,7789	18,8320	9,8878	25,7304
19,3204	19,3612	9,5780	26,2293
19,0348	19,0751	9,5116	26,0474
18,2052	20,0594	9,1715	26,6055

17,9717	19,8021	9,1075	26,4198
17,1781	20,7673	8,7937	26,9448
16,9864	20,5356	8,7311	26,7529
16,5402	21,0905	8,4267	27,2726
16,3829	20,8900	8,3743	27,1028
15,9365	21,4559	8,1318	27,5243
15,7651	21,2251	8,0788	27,3451
15,1331	22,0443	7,8130	27,8162
14,9789	21,8196	7,7659	27,6484
14,4956	22,4596	7,4906	28,1450
14,3549	22,2415	7,4478	27,9839
13,7935	23,0009	7,2372	28,3705
13,6535	22,7676	7,1970	28,2127
13,1433	23,4735	6,9842	28,6103
13,0069	23,2299	6,9444	28,4471
12,4942	23,9563	6,7066	28,8993
12,3997	23,7752	6,6785	28,7782

Tabela B11: Dados experimentais da fração mássica para a curva binodal do sistema composto por $[C_{12}C_{1im}]Cl$ (1) + K_2CO_3 (2) + H_2O (3), a 298 K e pressão atmosférica,

$[C_{12}C_{1im}]Cl$ / Fração mássica (% m/m)			
w_1	w_2	w_1	w_2
24,2306	15,4875	10,0132	23,8712
23,9094	15,2823	9,7838	24,2408
23,0490	16,1721	9,7288	24,1044
22,7365	15,9528	9,5777	24,3513
21,9168	16,8202	9,5239	24,2145
21,6668	16,6283	9,3288	24,5379
21,2770	17,0489	9,2838	24,4194
20,9938	16,8219	9,1006	24,7269
20,0424	17,8727	9,0555	24,6041
19,8315	17,6847	8,8843	24,8953
19,2611	18,3269	8,8454	24,7864
19,0597	18,1354	8,6457	25,1301
18,8194	18,4111	8,6046	25,0107
18,5837	18,1806	8,4333	25,3093
17,8540	19,0377	8,3891	25,1768
17,6609	18,8319	8,2374	25,4450
17,2491	19,3257	8,2007	25,3318
17,0665	19,1211	8,0436	25,6131
16,6700	19,6065	8,0052	25,4909
16,5441	19,4583	7,8542	25,7646

16,1373	19,9635	7,8215	25,6573
15,9989	19,7922	7,6349	25,9997
15,6250	20,2646	7,6044	25,8956
15,4970	20,0987	7,4793	26,1278
15,1492	20,5455	7,4431	26,0013
15,0303	20,3842	7,2774	26,3131
14,5552	21,0044	7,2482	26,2074
14,4292	20,8225	7,1311	26,4303
14,1288	21,2220	7,0996	26,3136
14,0041	21,0347	6,9355	26,6301
13,5698	21,6231	6,9042	26,5098
13,4624	21,4518	6,7528	26,8059
13,1960	21,8190	6,7234	26,6895
13,0902	21,6442	6,5865	26,9608
12,7216	22,1613	6,5579	26,8437
12,6243	21,9917	6,4542	27,0519
12,2658	22,5033	6,4271	26,9386
12,1785	22,3431	6,2960	27,2052
11,9616	22,6579	6,2685	27,0865
11,8754	22,4948	6,1121	27,4090
11,5526	22,9708	6,0874	27,2983
11,4762	22,8189	5,9683	27,5469
11,1997	23,2331	5,9448	27,4388
11,1197	23,0672	5,8587	27,6209
10,9424	23,3375	5,8371	27,5190
10,8849	23,2149	5,7013	27,8096
10,6232	23,6186	5,6585	27,6010
10,5588	23,4754	5,4317	28,0982
10,3923	23,7361	5,3947	27,9066
10,3340	23,6031	5,2082	28,3248
10,0739	24,0160	5,1748	28,1430

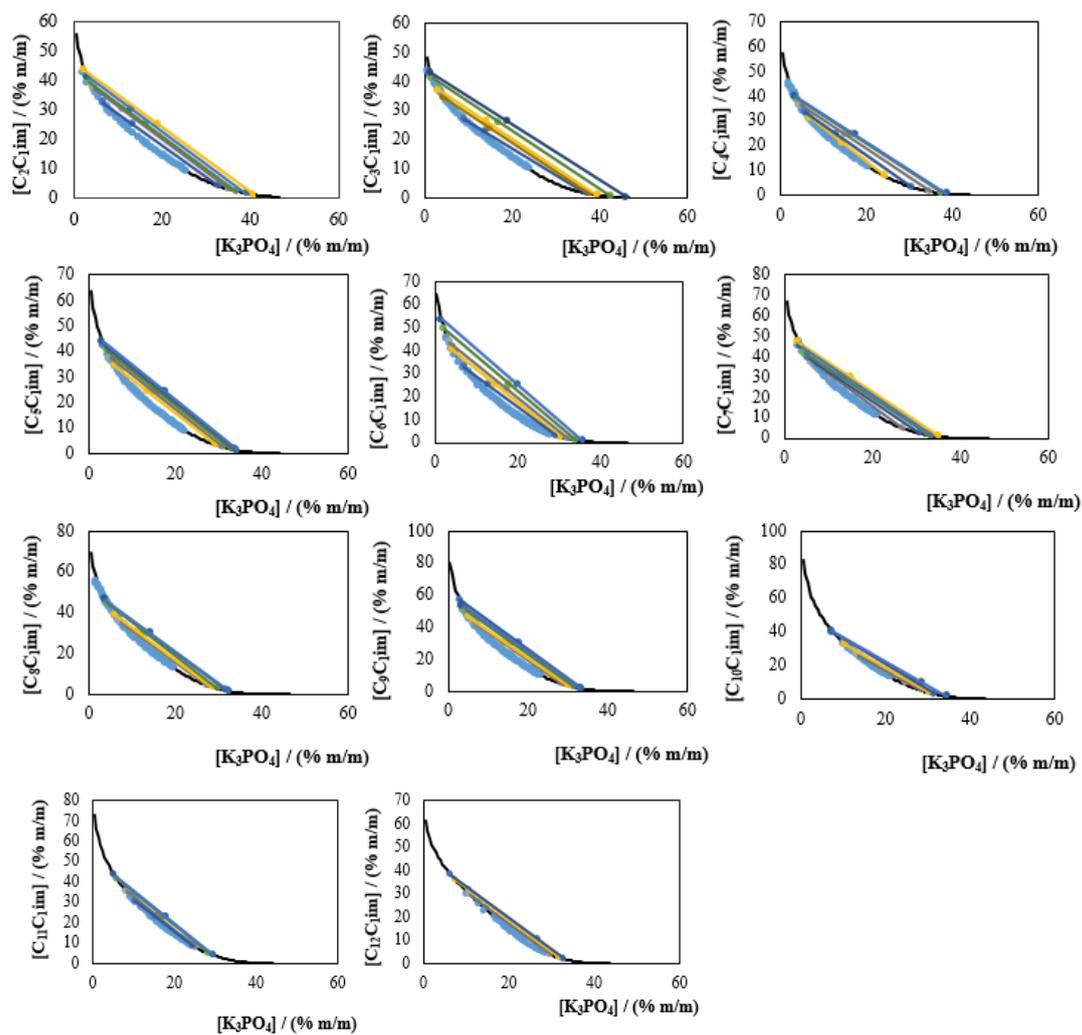


Figura C1: Curva binodal (♦) e linhas de equilíbrio (●) dos sistemas investigados com K_3PO_4 a 298 K,

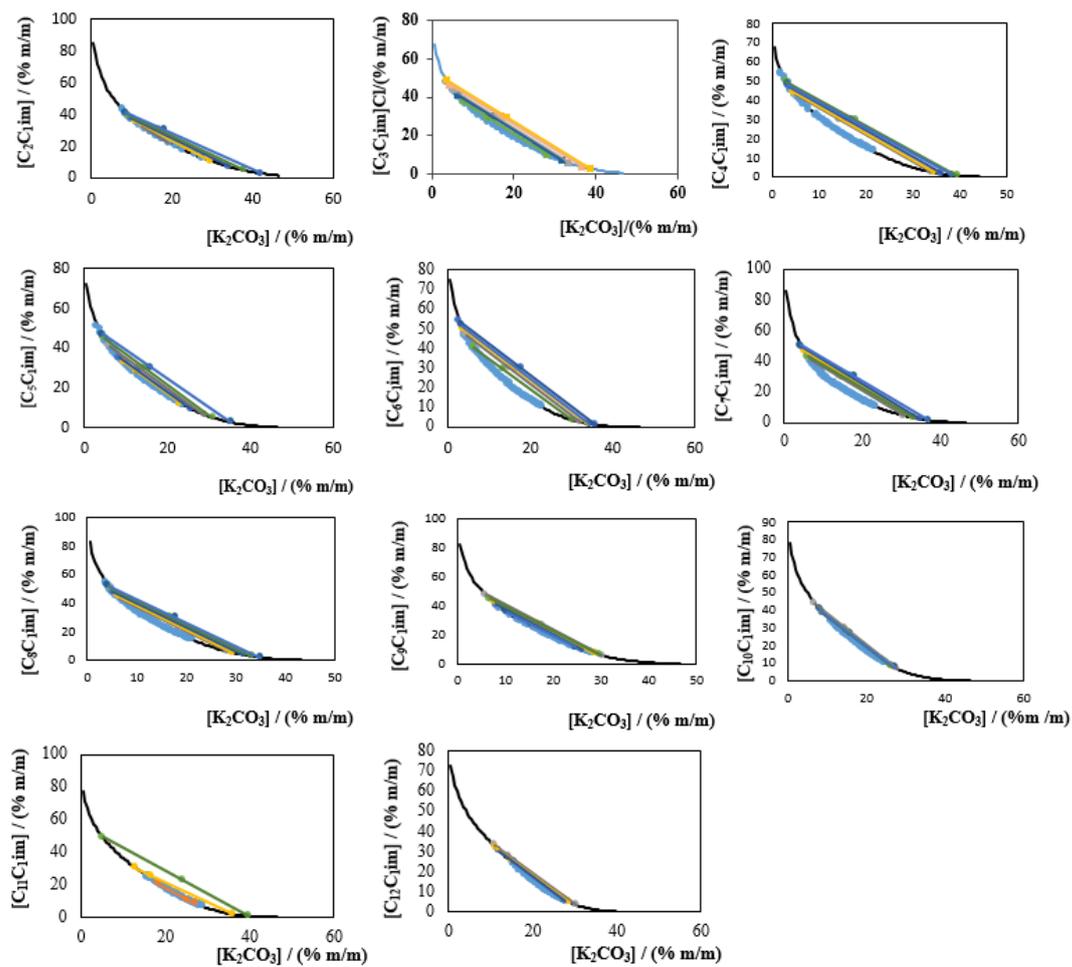


Figura C2: Curva binodal (♦) e linhas de equilíbrio (●) dos sistemas investigados com K_2CO_3 a 298 K,

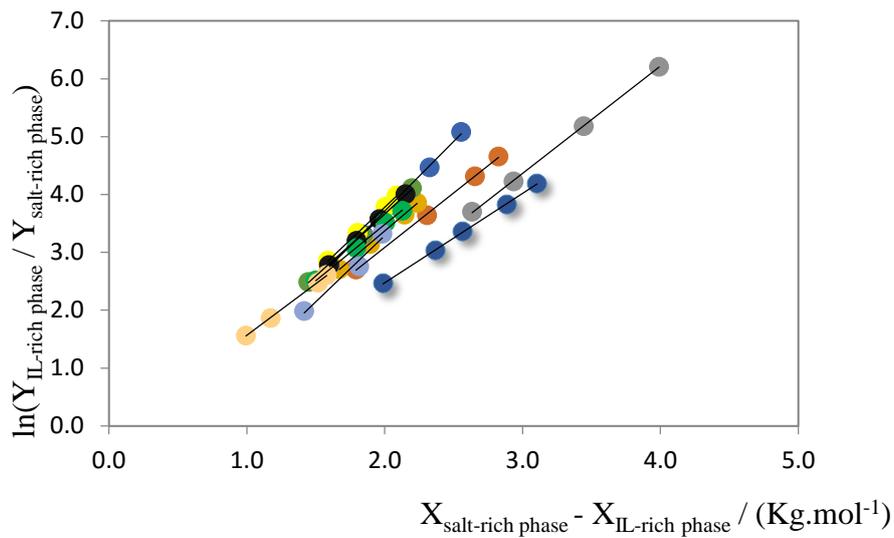


Figura C3: Correlação de Setschenow para os dados das linhas de equilíbrio dos sistemas compostos por líquido iônico, K_3PO_4 e água a 298 K: ● $[C_2C_{1im}]Cl$; ● $[C_3C_{1im}]Cl$; ● $[C_4C_{1im}]Cl$; ● $[C_5C_{1im}]Cl$; ● $[C_6C_{1im}]Cl$; ● $[C_7C_{1im}]Cl$; ● $[C_8C_{1im}]Cl$; ● $[C_9C_{1im}]Cl$; ● $[C_{10}C_{1im}]Cl$; ● $[C_{11}C_{1im}]Cl$; ● $[C_{12}C_{1im}]Cl$;

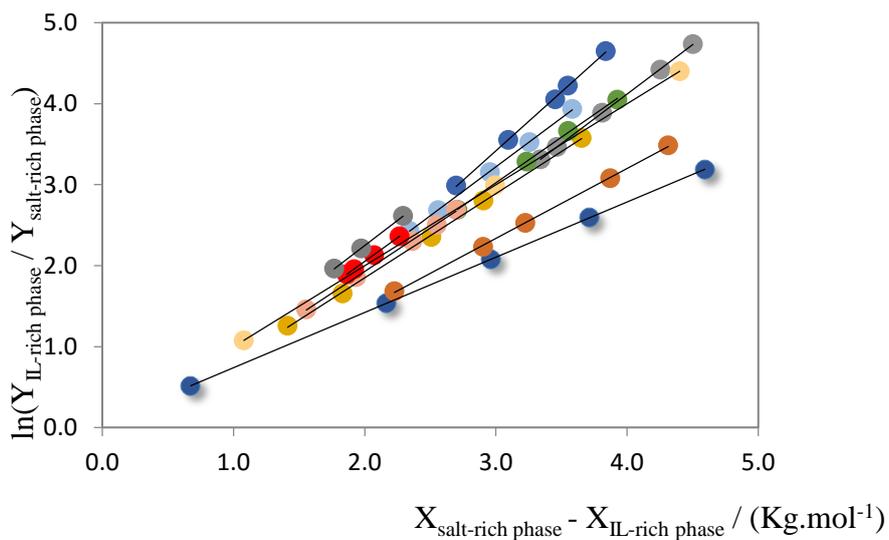


Figura C4: Correlação de Setschenow para os dados das linhas de equilíbrio dos sistemas compostos por líquido iônico, K_2CO_3 e água a 298 K: ● $[C_2C_{1im}]Cl$; ● $[C_3C_{1im}]Cl$; ● $[C_4C_{1im}]Cl$; ● $[C_5C_{1im}]Cl$; ● $[C_6C_{1im}]Cl$; ● $[C_7C_{1im}]Cl$; ● $[C_8C_{1im}]Cl$; ● $[C_9C_{1im}]Cl$; ● $[C_{10}C_{1im}]Cl$; ● $[C_{11}C_{1im}]Cl$; ● $[C_{12}C_{1im}]Cl$;

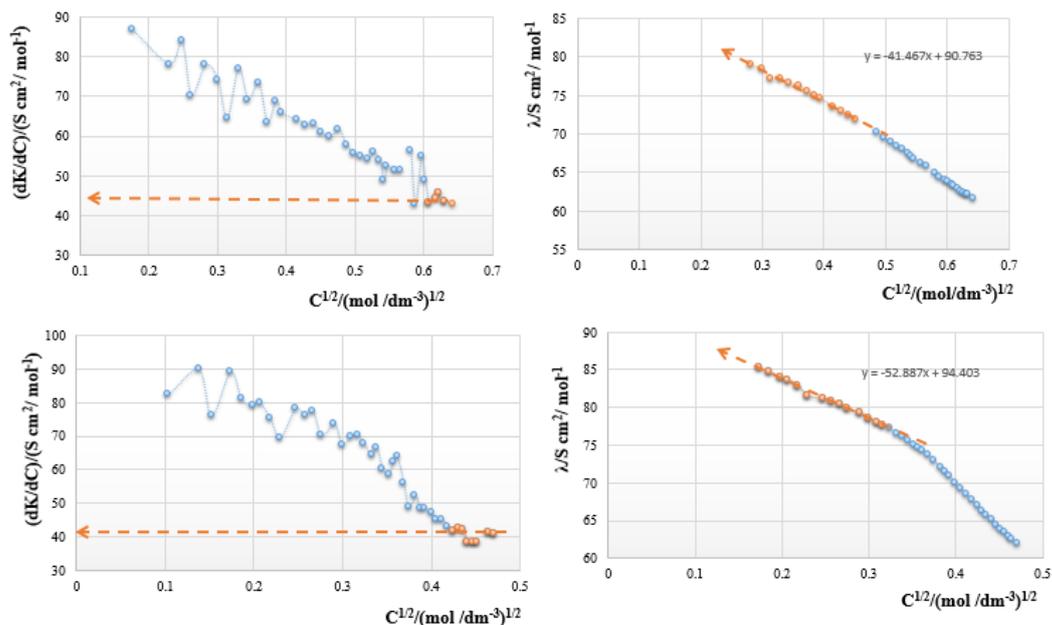


Figura C5: Condutividade diferencial e condutividade molar em função da raiz quadrada da concentração, $C^{1/2}$, de $[C_7C_{1im}]Cl$ e $[C_9C_{1im}]Cl$, respectivamente,

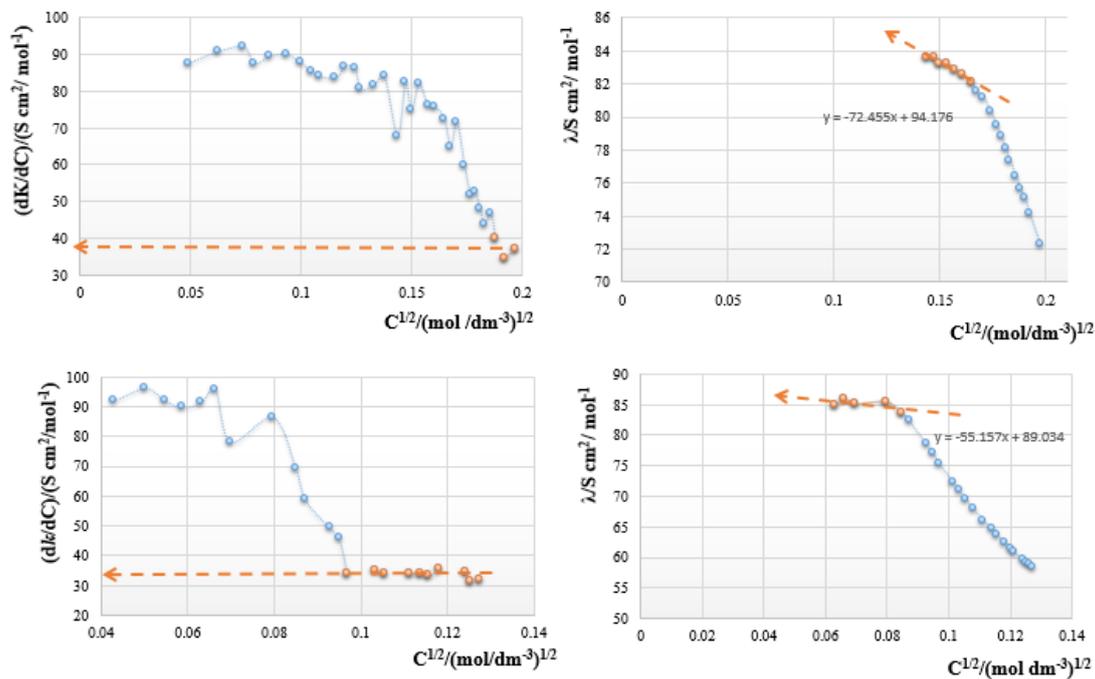


Figura C6: Condutividade diferencial e condutividade molar em função da raiz quadrada da concentração, $C^{1/2}$, de $[C_{11}C_{1im}]Cl$ e $[C_{13}C_{1im}]Cl$, respectivamente,

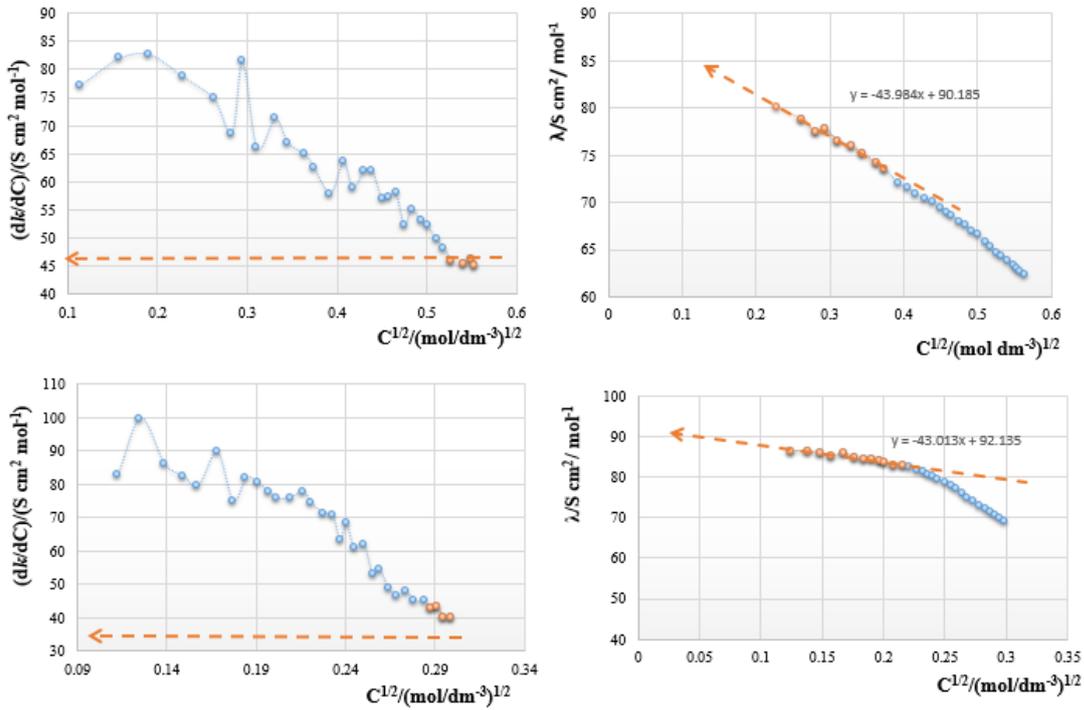


Figura C7: Condutividade diferencial e condutividade molar em função da raiz quadrada da concentração, $C^{1/2}$, de $[C_8C_{1im}]Cl$ e $[C_{10}C_{1im}]Cl$, respectivamente,

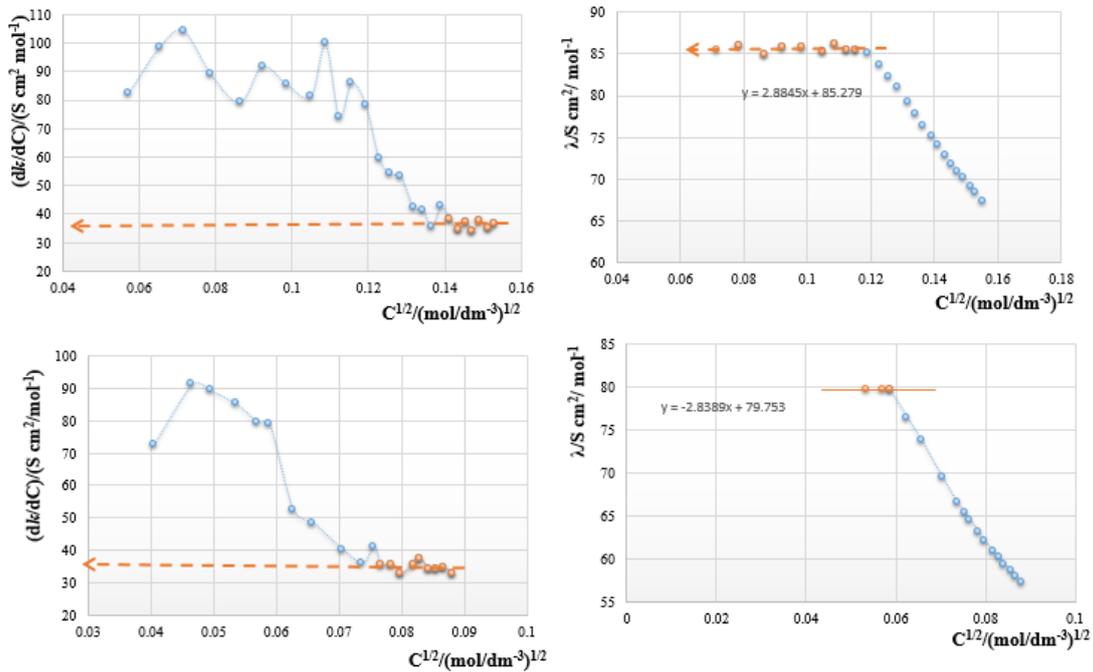


Figura C8: Condutividade diferencial e condutividade molar em função da raiz quadrada da concentração, $C^{1/2}$, de $[C_{12}C_{1im}]Cl$ e $[C_{14}C_{1im}]Cl$, respectivamente,