



Semnan University

# Applied Chemistry Today

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

ISSN: 2981-2437



Research Article

## Study on the Salting Effect of Choline Chloride on Aqueous Solutions of Imidazolium-Based Ionic Liquids via the Isopiestic Measurements

Bakhtyar Rostamzadeh, Nosaibah Ebrahimi\*<sup>ORCID</sup>, Rahmat Sadeghi<sup>ORCID</sup>

Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

### PAPER INFO

#### Article history:

Received: 21/Sep/2022

Revised: 23/Jan/2023

Accepted: 13/Feb/2023

#### Keywords:

Choline Chloride, Imidazolium-based Ionic Liquids, Isopiestic, Salting-in Effect

### ABSTRACT

In this work, the vapor-liquid equilibrium behavior of aqueous ternary systems composed of choline chloride (ChCl) and imidazolium-based ionic liquids has been investigated using the isopiestic method at 25 °C. The ionic liquids used are 1-butyl-3-methylimidazolium bromide ([C<sub>4</sub>mim][Br]) and 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethane sulfonate ([C<sub>4</sub>mim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]). The effect of ionic liquid anion on water activity, vapor pressure, and isopiestic equilibrium concentrations has been evaluated. The deviation of water iso-activity curves from the linear isopiestic relation has been used as a benchmark to unveil the salting-out or salting-in effect of ChCl on the aqueous solution of ionic liquids. The results show that ChCl plays the role of co-solvent in the studied systems and increases the solubility of the ionic liquids in water, indicating the occurrence of the salting-in phenomenon.

DOI: <https://doi.org/10.22075/CHEM.2023.28379.2099>

© 2024 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

\*.Corresponding author: Assistant professor of physical chemistry. E-mail address: n.ebrahimi@uok.ac.ir

**How to cite this article:** Rostamzadeh, B., Ebrahimi, N. & Sadeghi, R. (2024). Study on the Salting Effect of Choline Chloride on Aqueous Solutions of Imidazolium-Based Ionic Liquids via the Isopiestic Measurements. *Applied Chemistry*, 19(70), 29-44. (in Persian)

## مطالعه اثر نمک کولین کلرید بر محلول آبی مایعات یونی مبتنی بر ایمیدازولیوم با

## اندازه گیری های ایزوپستیکی

بختیار رستمزاده، نوسیبه ابراهیمی\*، رحمت صادقی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۰۷/۰۲	در این کار، رفتار تعادل مایع-بخار سیستم‌های سه‌تایی آبی شامل کولین کلرید ( $ChCl$ ) و مایعات یونی مبتنی بر ایمیدازولیوم، به روش ایزوپستیکی، در دمای $25^{\circ}C$ مورد بررسی قرار گرفته است. مایعات یونی مورد استفاده ۱- بوتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم بر مید $[C_{4mim}][Br]$ و ۱- بوتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم تری فلورومتان سولفونات $[C_{4mim}][CF_3SO_3]$ هستند. اثر آنیون مایع یونی بر فعالیت آب، فشار بخار، و غلظت‌های تعادلی ایزوپستیکی ارزیابی شده است. انحراف منحنی‌های هم‌فعالیت آب از رابطه خطی ایزوپستیکی به عنوان معیاری برای پی بردن به اثر نمک‌زدایی یا نمک‌افزونی $ChCl$ بر محلول آبی مایعات یونی به کار رفته است. نتایج نشان می‌دهد که $ChCl$ نقش کمک-حلال را در سیستم‌های مورد بررسی ایفا می‌کند و موجب افزایش حلالیت مایعات یونی در آب می‌شود که متناظر با وقوع پدیده نمک‌افزونی است.
بازنگری مقاله: ۱۴۰۱/۱۱/۰۹	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۱۲/۰۵	
<b>کلمات کلیدی:</b>	
کولین کلرید، مایعات یونی مبتنی بر ایمیدازولیوم، ایزوپستیکی، اثر نمک-افزونی	
DOI: <a href="https://doi.org/10.22075/CHEM.2023.28379.2099">https://doi.org/10.22075/CHEM.2023.28379.2099</a>	
This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. ( <a href="https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/</a> )	

## ۱- مقدمه

کولینیوم کلرید یا کولین کلرید ( $ChCl$ ) که با نام شیمیایی "۲-هیدروکسی اتیل تری متیل آمونیوم کلرید" شناخته می‌شود، به دلیل نقش مهمی که در عملکردهای بیولوژیکی دارد، یک ماده مغذی اساسی به حساب می‌آید. کولین پیش‌ماده‌ای برای سنتز آنزیم‌ها و ویتامین‌ها است و به متابولیسم کربوهیدرات کمک می‌کند [۱-۳].  $ChCl$  نمونه‌ای برجسته از نمک‌های چهارتایی مبتنی بر آمونیوم است که دارای دمای ذوب  $302^{\circ}C$  و حلالیت بالا در آب (۲۱/۱۲۱ مول کولین کلرید در یک کیلوگرم آب) می‌باشد. این نمک به عنوان یک ماده اولیه ارزان قیمت و قابل تجدید برای تولید مایعات یونی مبتنی بر کولینیوم مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴ و ۵]. برخلاف مایعات یونی مبتنی بر پیریدینیوم، پیرولیدینیوم، فسفونیوم و ایمیدازولیوم که اغلب زیست تخریب پذیری ضعیفی دارند و نسبتاً سمی هستند، مایعات یونی مبتنی بر کاتیون کولینیوم سازگاری خوبی با محیط زیست و مواد زیستی دارند و به‌عنوان جایگزین مناسب برای مایعات یونی سنتی استفاده می‌شوند [۶-۸].  $ChCl$  و مایعات یونی مبتنی بر کولینیوم مواد نوید بخشی در زمینه حفظ ساختار سه‌بعدی طبیعی پروتئین‌ها و افزایش فعالیت آنزیم‌ها می‌باشند [۲ و ۱].  $ChCl$  یک نمک آلی کریستالی تک‌ظرفیتی است که می‌تواند به عنوان یکی از اجزای سازنده فاز در تشکیل

سیستم‌های دوفازی آبی به کار رود. پژوهش‌های قبلی نشان داده است که  $\text{ChCl}$  از قدرت آب‌دوستی کافی برای ایفای نقش به عنوان عامل نمک‌زدا در محلول آبی پلیمرها برخوردار است و می‌تواند پلیمرهایی چون پلی اتیلن گلیکول [۱۰ و ۹ و ۴]، پلی پروپیلن گلیکول [۱۲ و ۱۱] و پلی اتیلن گلیکول دی‌متیل اتر [۱۳] را از محلول آبی نمک‌زدایی نموده و منجر به تشکیل سیستم دوفازی آبی پلیمر-نمک شود. از طرف دیگر برخی مطالعات حاکی از آن است که  $\text{ChCl}$  توسط حل شونده‌های با قدرت آب‌دوستی بالاتر مانند نمک چند ظرفیتی پتاسیم سیترات، نمک‌زدایی شده و تشکیل سیستم دوفازی آبی نمک-نمک می‌دهد [۵]. سیستم‌های دوفازی آبی نوع جالبی از سیستم‌های دوفازی هستند که در آن‌ها دو فاز ماکروسکوپی در تعادل با هم، دارای اجزای یکسان با نسبت‌های متفاوت هستند و در هر دو فاز آب نقش حلال را دارد. این نوع سیستم‌های دوفازی وقتی تشکیل می‌شوند که در محلول سه‌تایی آب + حل شونده ۱ + حل شونده ۲، حل شونده‌های ۱ و ۲ هر دو محلول در آب ولی ناسازگار با هم باشند، در این شرایط بالاتر از غلظت‌های بحرانی دو فاز ماکروسکوپی از هم جدا می‌شوند که یکی از فازها محلول آبی غنی از حل شونده ۱ است و مقدار ناچیزی از حل شونده ۲ در آن وجود دارد، و فاز دیگر محلول آبی غنی از حل شونده ۲ است و مقدار حل شونده ۱ در آن ناچیز است. سیستم‌های دوفازی آبی به دلیل ماهیت آبی و زیست‌سازگارشان به عنوان جایگزین سبز و کارآمد برای سیستم‌های دوفازی سنتی شامل حلال‌های آلی فرار و خطرناک شناخته شده‌اند و به‌طور موفقیت‌آمیزی در استخراج مواد مختلف از جمله آمینواسیدها، پروتئین‌ها، داروها، آنتی‌اکسیدان‌ها و یون‌های فلزی به کار رفته‌اند [۱۴-۱۸]. در این کار پژوهشی به منظور مطالعه اثر نمک  $\text{ChCl}$  بر محلول آبی مایعات یونی مبتنی بر کاتیون ایمیدازولیوم و تحقیق امکان تشکیل سیستم دوفازی آبی  $\text{ChCl}$ -مایع یونی، رفتار تعادل مایع-بخار سیستم‌های سه‌تایی  $\{\text{ChCl} + [\text{C}_4\text{mim}][\text{Br}]\}$  و  $\{\text{ChCl} + [\text{C}_4\text{mim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]\}$  + آب به روش ایزوپستیک بررسی شد. فعالیت آب و فشار بخار سیستم‌های مورد بررسی در دمای  $25^\circ\text{C}$  تعیین شد. انحراف منحنی‌های هم‌فعالیت آب از رفتار شبه‌ایده‌ال به‌عنوان مبنایی برای پی بردن به اثر نمک‌زدایی یا نمک‌افزونی حاکم بر رفتار فازی این سیستم‌ها به کار رفت. لازم به ذکر است که بررسی مقالات منتشر شده تا دسامبر ۲۰۲۲ نشان می‌دهد که هیچ اطلاعاتی در زمینه تعادل ایزوپستیکی در سیستم‌های سه‌تایی آبی  $\text{ChCl}$  + مایع یونی ایمیدازولیومی، و اثر نمک‌زدایی یا نمک‌افزونی در این سیستم‌ها، در دسترس نیست. در این کار پژوهشی برای نخستین بار به این موضوع پرداخته شده است.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد مورد استفاده

در انجام این کار پژوهشی از  $\text{ChCl}$ ، دو مایع یونی مبتنی بر ایمیدازولیوم، نمک مرجع سدیم کلرید، و آب دو بار تقطیر (با رسانایی ویژه برابر با  $1/2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  در دمای  $25^\circ\text{C}$ ) استفاده شد. مایعات یونی و نمک  $\text{ChCl}$  هر بار قبل از استفاده به مدت

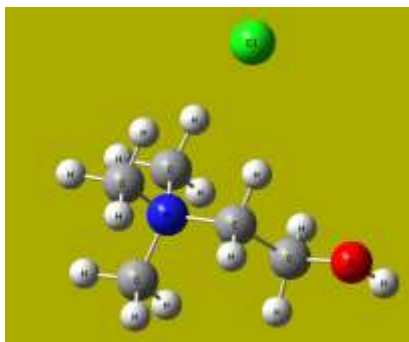
۳ ساعت با استفاده از روتاری در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  خشک شدند. سدیم کلرید به مدت ۲۴ ساعت در اون الکتریکی در دمای  $^{\circ}\text{C}$  ۱۱۰ خشک شد. مشخصات مواد استفاده شده در جدول ۱ آورده شده است. در شکل ۱ ساختار مواد رسم شده است.

جدول ۱- مشخصات مواد به کار رفته در انجام این کار پژوهشی.

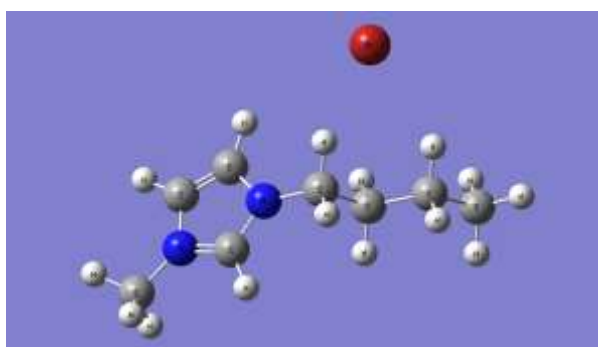
اسم ماده	علامت اختصاری	جرم مولی ( $\text{g.mol}^{-1}$ )	شرکت سازنده	درصد خلوص
کولین کلرید	ChCl	۱۳۹/۶۲	آلدریچ	$< 98\%$
۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم برمید	$[\text{C}_4\text{mim}][\text{Br}]$	۲۱۹/۱۲	مرک	$< 98.5\%$
۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تری فلئورومتان سولفونات	$[\text{C}_4\text{mim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$	۲۸۸/۲۹	آلدریچ	$< 98\%$
سدیم کلرید	NaCl	۵۸/۴۴	مرک	$< 99.5\%$

## ۲-۲- روش کار

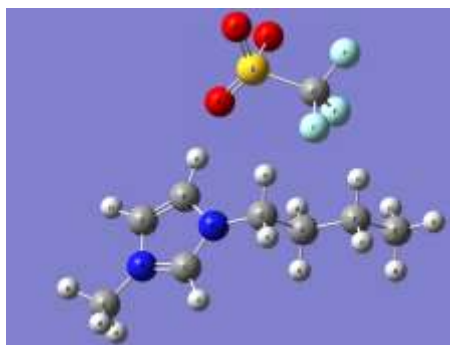
در این کار پژوهشی، از روش ایزوپیسستیک برای مطالعه تعادل فاز مایع-بخار بهره برده شد. ایزوپیسستیک روشی ساده و دقیق برای تعیین فعالیت حلال در محلول‌هایی است که حاوی یک حلال فرار و یک یا چند حل‌شونده غیرفرار هستند. در این روش تعدادی محلول در یک سیستم بسته از طریق فاز بخار به هم متصل هستند. همه محلول‌ها یک حلال مشترک دارند و حلال که تنها گونه فرار موجود در سیستم است، با تبخیر و تراکم پی‌درپی بین محلول‌ها منتقل می‌شود. در هنگام تعادل، پتانسیل شیمیایی حلال و در نتیجه فعالیت حلال در همه محلول‌هایی که در یک سیستم ایزوپیسستیک قرار دارند برابر است. بنابراین اگر یکی از محلول‌ها شامل حل‌شونده‌ی استاندارد (مرجع) باشد که رابطه فعالیت حلال با غلظت حل‌شونده مرجع در منابع موجود باشد، می‌توان با تعیین غلظت محلول حاوی ماده مرجع، به فعالیت حلال در کل سیستم ایزوپیسستیک پی برد. در محلول‌های آبی غالباً از نمک سدیم کلرید به عنوان ماده مرجع استفاده می‌شود؛ چراکه وابستگی ضریب اسمزی محلول‌های آبی سدیم کلرید به مولالیت سدیم کلرید، در دماهای مختلف، در منابع موجود است [۱۹]. تصویری از دستگاه چند شاخه ایزوپیسستیک در شکل ۲ آورده شده است. در قسمت بالای دستگاه یک شیر خلأ تعبیه شده است. هر بار پس از بستن شاخه، فضای بخار خلأ داده می‌شود تا تنها بخاری که در تعادل با محلول‌هاست، بخار حلال مورد نظر باشد. در قسمت پایین دستگاه، به هر شاخه یک حباب شیشه‌ای (حاوی نمونه مورد نظر که با دقت توزین شده) وصل می‌شود؛ طوری که محل اتصال حباب و شاخه با استفاده از گریس سیلیکون به خوبی آب‌بندی شده باشد.



کولین کلرید (ChCl)

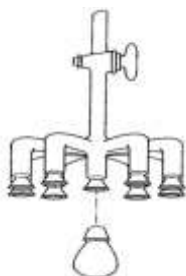


۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم برمید  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Br}]$



۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تری فلوروسولفات  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$

شکل ۱- ساختار مواد به کار رفته در انجام این کار پژوهشی.



شکل ۲- تصویری از دستگاه ایزوپستیک (تصویری که مشاهده می کنید مربوط به ۹ شاخه است. به عنوان نمونه یک حباب به همراه شاخه نشان داده شده است).

در انجام این کار از ۷ شاخه ایزوپستیکی استفاده شد. ابتدا حباب‌های خالی در حالتی که کاملاً تمیز و خشک بودند، با ترازوی Sartorius- CP124S ساخت آلمان با دقت  $\pm 0.0001$  گرم وزن شدند. سپس، در هر حباب، مقدار مشخصی از مواد مورد نظر اضافه شد طوری که در دو حباب سدیم کلرید (نمک مرجع)، در یک حباب ChCl خالص، در یک حباب مایع یونی خالص ([C<sub>4</sub>mim][Br]) یا ([C<sub>4</sub>mim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>])، در دو حباب مخلوط‌هایی با نسبت‌های متفاوت از ChCl و مایع یونی، و در حباب مرکزی آب خالص (حلال) باشد. بعد از اتصال حباب‌ها به ۷ شاخه ایزوپستیکی و خلأ دادن، دستگاه ایزوپستیکی در حمام آبی که دمای آن با استفاده از ترموستات با دقت  $\pm 0.1$  کلوین در  $25^\circ\text{C}$  کنترل می‌شود، قرار داده شد. پس از اینکه آب داخل حباب مرکزی به‌طور کامل تبخیر شد، حدود ۷ تا ۲۱ روز (بسته به ناحیه غلظتی، مدت زمان بیشتر برای ناحیه رقیق‌تر) زمان داده شد تا بخار آب، بسته به درجه آب‌دوستی محتوی حباب‌ها، بر روی آن‌ها متراکم شود و در نهایت تعادل ترمودینامیکی برقرار گردد. سپس دستگاه از حمام آب خارج شده و بعد از خشک کردن جدار خارجی حباب‌ها، جرم پس از تعادل هر حباب که در واقع جرم حباب + محلول آبی حاوی حل‌شونده(ها) است، با دقت اندازه‌گیری شد. از روی اختلاف جرم اولیه (حباب خالی) و نهایی حباب‌ها، و جرم حل‌شونده(ها)یی که ابتدا در هر حباب ریخته شده، غلظت محلول‌ها (غلظت‌های تعادلی ایزوپستیکی) تعیین شد. در نهایت، فعالیت آب ( $a_w$ ) در محلول مرجع که در واقع برابر با فعالیت آب در همه محلول‌های تحت تعادل ایزوپستیکی است از رابطه زیر به‌دست آمد [۲۰]:

$$a_w = \exp(-0.001v_{\text{NaCl}}m_{\text{NaCl}}\varphi_{\text{NaCl}}M_w) \quad (1)$$

در این رابطه،  $v_{\text{NaCl}}$  عدد استوکیومتری (مجموع کاتیون و آنیون در واحد فرمولی) سدیم کلرید است که برابر با ۲ می‌باشد.  $M_w$  جرم مولی آب است (۱۸/۰۱۵ گرم بر مول).  $\varphi_{\text{NaCl}}$  ضریب اسمزی محلول آبی سدیم کلرید با مولالیته  $m_{\text{NaCl}}$  است که مقادیر آن با استفاده از رابطه کلارک و گلو [۱۹] به‌دست آمد. هنگامی که  $m_{\text{NaCl}}$  در دو حباب حاوی نمک مرجع کمتر از ۰/۱ درصد اختلاف داشت، داده‌های تعادل ایزوپستیکی پذیرفته و گزارش شدند. در غیر این صورت مدت زمان بیشتری به سیستم اجازه داده شد تا به تعادل برسد. عدم قطعیت استاندارد در مقادیر  $a_w$  به‌دست آمده در این کار حدود ۰/۰۰۰۸ است. این عدد در واقع میانگین "انحراف استاندارد از مقدار میانگین" برای فعالیت آب به‌دست آمده از دو حباب نمک مرجع در هر اندازه‌گیری است.

### ۳- بحث و نتیجه‌گیری

با اندازه‌گیری‌های ایزوپستیکی، غلظت حل‌شونده‌ها در محلول‌های آبی سه‌تایی متشکل از ChCl + مایع یونی + آب که فعالیت آب برابری با محلول‌های دوجزئی ChCl + آب و مایع یونی + آب دارند، به‌دست آمد. مقادیر غلظت‌های تعادلی ایزوپستیکی (مولالیته کولین کلرید ( $m_{\text{ChCl}}$ ) و مولالیته مایع یونی ( $m_{\text{IL}}$ ))، فعالیت آب ( $a_w$ )، فشار بخار ( $p$ )، و انحراف‌ها از رابطه خطی

ایزوپستیکی ( $\Delta_0$ ) برای سیستم‌های مورد بررسی در جدول‌های ۲ و ۳ گزارش شده است. مقادیر فشار بخار با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد [۲۰]:

$$\ln(a_w) = \ln\left(\frac{p}{p^*}\right) + \frac{(B - V_w^*)(p - p^*)}{RT} \quad (2)$$

که در این رابطه،  $p^*$  فشار بخار آب خالص است که مقدار آن در دمای مورد نظر ( $25^\circ\text{C}$ ) با استفاده از معادله حالت پیشنهادی ساول و وگنر محاسبه شد [۲۱].  $B$  ضریب دوم ویریال بخار آب است که با معادله رارد و پلتفورد محاسبه شد [۲۲].  $V_w^*$  حجم مولی آب مایع خالص،  $R$  ثابت جهانی گازها و  $T$  دما در مقیاس کلوین است. نحوه محاسبه مقادیر  $\Delta_0$  در معادله (۴) آمده است.

جدول ۲- غلظت‌های تعادلی ایزوپوستیکی ( $m_{\text{ChCl}}$  و  $m_{\text{IL}}$ )، فعالیت آب ( $a_w$ )، فشار بخار ( $p$ ) و انحراف‌ها از رابطه خطی ایزوپوستیکی ( $\Delta_0$ )، برای سیستم سه‌تایی  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Br}] + \text{ChCl}$  + آب، در دمای  $25^\circ\text{C}$ .

$\Delta_0$	$p / (\text{kPa})$	$a_w$	$m_{\text{ChCl}} / (\text{mol. kg}^{-1})$	$m_{\text{IL}} / (\text{mol. kg}^{-1})$
	۲/۸۱۰	۰/۸۸۶۸	۰/۰۰۰۰	۴/۶۰۷۷
۰/۰۹۳۷			۱/۴۶۴۸	۳/۱۱۳۰
۰/۰۹۷۳			۲/۵۰۳۱	۱/۷۶۴۵
			۳/۵۰۳۸	۰/۰۰۰۰
	۲/۹۰۵	۰/۹۱۶۹	۰/۰۰۰۰	۳/۶۲۹۶
۰/۰۵۳۰			۱/۱۰۰۵	۲/۳۴۸۸
۰/۰۸۰۶			۱/۸۹۰۰	۱/۳۹۱۹
			۲/۷۱۱۳	۰/۰۰۰۰
	۲/۹۵۵	۰/۹۳۲۷	۰/۰۰۰۰	۲/۷۸۵۲
۰/۰۴۲۷			۰/۸۳۴۰	۱/۸۱۵۴
۰/۰۴۸۸			۱/۴۳۰۴	۱/۰۵۳۸
			۲/۱۳۳۴	۰/۰۰۰۰
	۲/۹۹۴	۰/۹۴۵۰	۰/۰۰۰۰	۲/۱۹۶۳
۰/۰۴۲۷			۰/۶۶۱۶	۱/۴۴۰۷
۰/۰۳۷۸			۱/۱۲۸۳	۰/۸۳۰۸
			۱/۷۱۰۷	۰/۰۰۰۰

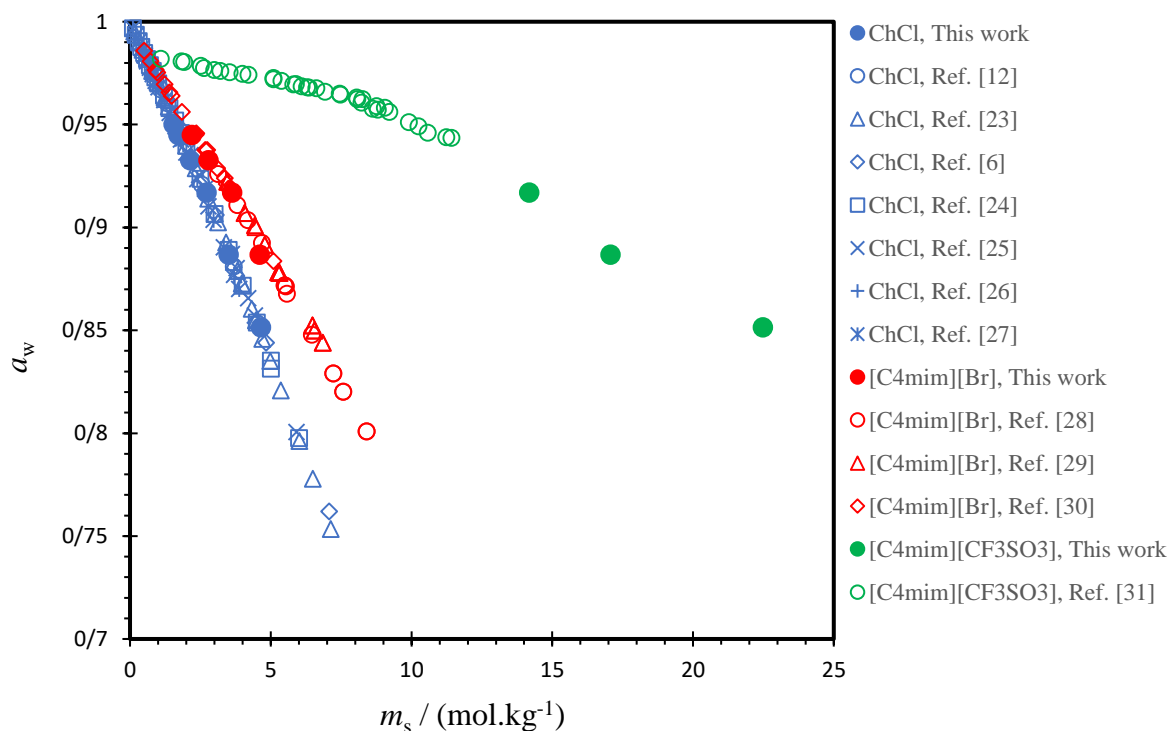
جدول ۳- غلظت‌های تعادلی ایزوپروپیلستیک (m<sub>ChCl</sub> و m<sub>IL</sub>)، فعالیت آب (a<sub>w</sub>)، فشار بخار (p) و انحراف‌ها از رابطه خطی ایزوپروپیلستیک (Δ<sub>0</sub>)، برای سیستم سه‌تایی [C<sub>4</sub>mim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] + ChCl + آب، در دمای ۲۵ °C.

Δ <sub>0</sub>	p / (kPa)	a <sub>w</sub>	m <sub>ChCl</sub> / (mol. kg <sup>-1</sup> )	m <sub>IL</sub> / (mol. kg <sup>-1</sup> )
	۲/۶۹۸	۰/۸۵۱۵	۰/۰۰۰۰	۲۲/۴۷۵۴
۰/۱۰۲۲			۱/۷۶۸۳	۱۶/۲۱۲۰
۰/۰۹۷۵			۳/۳۴۴۵	۸/۴۷۷۲
			۴/۶۴۳۰	۰/۰۰۰۰
	۲/۸۱۰	۰/۸۸۶۸	۰/۰۰۰۰	۱۷/۰۶۸۴
۰/۰۸۱۲			۱/۳۱۴۴	۱۲/۰۵۰۹
۰/۰۷۵۶			۲/۴۷۸۶	۶/۲۸۳۶
			۳/۵۰۳۸	۰/۰۰۰۰
	۲/۹۰۵	۰/۹۱۶۹	۰/۰۰۰۰	۱۴/۱۷۴۹
۰/۰۴۶۹			۱/۰۳۰۷	۹/۴۵۰۸
۰/۰۳۶۵			۱/۸۹۲۵	۴/۷۹۸۵
			۲/۷۱۱۳	۰/۰۰۰۰

### ۳-۱- بررسی فعالیت آب محلول‌های دوتایی آبی

در شکل ۳ نمودار فعالیت آب برحسب مولالیته حل‌شونده برای محلول‌های دوتایی ChCl + آب، [C<sub>4</sub>mim][Br] + آب، و [C<sub>4</sub>mim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] + آب رسم شده است. همچنین در این شکل داده‌های فعالیت آب به دست آمده در این کار با داده‌های موجود در منابع مقایسه شده است (برای ChCl از منابع [۲۳-۲۷ و ۱۲ و ۶] و برای مایعات یونی از منابع [۲۸-۳۱] استفاده شد). چنان‌که قابل مشاهده است، توافق خوبی بین داده‌های a<sub>w</sub> به دست آمده در این کار با داده‌های منابع وجود دارد و در مولالیته یکسان، فعالیت آب از ترتیب [C<sub>4</sub>mim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] < [C<sub>4</sub>mim][Br] < ChCl پیروی می‌کند. رسم نمودار فشار بخار برحسب مولالیته نیز روند مشابهی را نشان می‌دهد. بر اساس این روند می‌توان نتیجه گرفت که ChCl نسبت به مایعات یونی ایمیدازولیومی مورد بررسی، خصلت آب‌دوستی بیشتری دارد. منطقی است که ChCl با فرمول مولکولی C<sub>5</sub>H<sub>14</sub>NOCl، با برخورداری از یک گروه آب‌دوست هیدروکسیل و سهم هیدروکربنی کمتر در ساختار خود، نسبت به [C<sub>4</sub>mim][Br] با فرمول مولکولی C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>Br آب‌پوشی مطلوب‌تری داشته باشد (برای اطلاع از ساختار مواد به شکل ۱ توجه کنید). مطالعات قبلی نشان داده است که فلوتوردار کردن آنیون مایعات یونی، برهمکنش مایع یونی با آب و لذا درجه آب‌دوستی مایع یونی را کاهش می‌دهد [۳۲]. از این رو است که فعالیت آب در محلول‌های آبی [C<sub>4</sub>mim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] بیشتر از محلول‌های آبی [C<sub>4</sub>mim][Br] است.





شکل ۳- نمودار فعالیت آب ( $a_w$ ) برحسب مولالیتة حل‌شونده ( $m_s$ ) برای محلول‌های دوتایی ChCl + آب، [C4mim][Br] + آب، و [C4mim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] + آب، در دمای ۲۵ °C.

### ۳-۲- بررسی منحنی‌های هم‌فعالیت آب محلول‌های سه‌تایی آبی

اگر محلول سه‌تایی متشکل از حل‌شونده ۱ + حل‌شونده ۲ + آب رفتار شبه ایده‌ال داشته باشد؛ رابطه خطی زیر بین غلظت‌های تعادلی ایزوپستیکی اجزا در محلول سه‌تایی ( $m_1$  و  $m_2$ ) و محلول‌های دوتایی متناظرش ( $m_1^0$  و  $m_2^0$ ) برقرار است [۳۳ و ۳۴]:

$$\frac{m_1}{m_1^0} + \frac{m_2}{m_2^0} = 1 \quad \left( a_w = \text{ثابت} , \quad 0 \leq \frac{m_i}{m_i^0} \leq 1 \right) \quad (3)$$

رابطه (۳) که به رابطه خطی ایزوپستیکی یا معادله زدانووسکی-استوکس-رابینسون مشهور است، ابتدا به صورت تجربی توسط زدانووسکی پیشنهاد شد [۳۳] و سپس توسط استوکس و رابینسون، بر اساس مدل آب پوشی شبه‌ایده‌ال، به صورت تئوری به دست آمد [۳۴]. هنگامی غلظت‌های تعادلی ایزوپستیکی از رابطه (۳) پیروی می‌کنند که حل‌شونده (۱) و حل‌شونده (۲) به یکدیگر شبیه باشند؛ طوری که افزودن حل‌شونده ۲، تأثیری بر برهم‌کنش‌های حل‌شونده ۱ با آب نداشته باشد و به طور مشابه برهم‌کنش‌های حل‌شونده ۲-آب نیز در حضور حل‌شونده ۱ تغییر نکند. به عبارت دیگر اگر در فعالیت آب یکسان (تعادل ایزوپستیکی)، عدد آب پوشی متوسط هر حل‌شونده در محلول سه‌تایی آبی با عدد آب پوشی آن در محلول دوتایی آبی برابر باشد؛ آن‌گاه می‌توان گفت که سیستم سه‌تایی حل‌شونده ۱ + حل‌شونده ۲ + آب رفتار شبه‌ایده‌ال دارد و غلظت‌های تعادلی ایزوپستیکی از رابطه (۳) پیروی می‌کنند. انحراف منحنی‌های هم‌فعالیت آب از رابطه (۳) می‌تواند به عنوان ملاکی برای نابرابری برهم‌کنش‌های آب پوشی حل‌شونده‌ها در محلول‌های آبی سه‌تایی و دوتایی تحت تعادل ایزوپستیکی به کار گرفته

شود، و در پی بردن به برهم کنش‌های ترجیحی حاکم بر رفتار تعادل فاز سه ستم و در نتیجه اثرات نمک‌زدایی یا نمک‌افزونی راه‌گشا باشد. انحراف‌های مثبت از رابطه (۳) به این معنی است که غلظت‌های تعادلی ایزوپرسیستیکی در محلول سه‌تایی حل‌شونده ۱ + حل‌شونده ۲ + آب بیشتر از مقدار مورد انتظار بر اساس رفتار شبه‌ایده‌ال است که منجر به منحنی‌های هم‌فعالیت آب محذب می‌شود. در این حالت برهم‌کنش‌های مطلوب بین حل‌شونده‌های ۱ و ۲، برهم‌کنش هر یک از حل‌شونده‌ها با آب را کاهش می‌دهد و در نتیجه مقدار آب آزاد محلول سه‌تایی در مقایسه با محلول‌های دوتایی آبی متناظرش افزایش می‌یابد، بنابراین برای رسیدن به تعادل ایزوپرسیستیکی و فعالیت آب برابر، لازم است که غلظت حل‌شونده‌ها در محلول سه‌تایی بیشتر از مقدار پیش‌بینی شده بر اساس رفتار شبه‌ایده‌ال باشد. از طرف دیگر، اگر برهم‌کنش حل‌شونده ۱ - حل‌شونده ۲ نامطلوب باشد، برهم‌کنش‌های حل‌شونده ۱ - آب و حل‌شونده ۲ - آب، در محلول سه‌تایی تقویت می‌شود و مقدار آب آزاد سیستم سه‌تایی حل‌شونده ۱ + حل‌شونده ۲ + آب در مقایسه با محلول‌های دوتایی متناظرش کم می‌شود. در واقع، در این حالت ناسازگاری حل‌شونده‌ها با یکدیگر موجب می‌شود که هر یک از حل‌شونده‌ها ترجیحاً با آب برهم‌کنش داشته باشند. بنابراین برای اینکه محلول سه‌تایی آبی و محلول‌های دوتایی آبی متناظرش به فعالیت آب برابر برسند، غلظت حل‌شونده‌ها در محلول سه‌تایی در مقایسه با مقدار مورد انتظار بر اساس مدل شبه‌ایده‌ال کاهش می‌یابد که منجر به منحنی‌های مقعر هم‌فعالیت آب و انحراف‌های منفی از رفتار شبه‌ایده‌ال می‌شود. ناسازگاری حل‌شونده‌های ۱ و ۲، بالاتر از غلظت‌های بحرانی (منحنی باینودال) منجر به تشکیل سیستم دوفازی آبی می‌شود. در چنین مواردی، در ناحیه دوفازی آب‌زدایی جزئی حل‌شونده‌ها اتفاق می‌افتد که موجب انحراف مثبت غلظت‌های تعادلی ایزوپرسیستیکی از رفتار شبه‌ایده‌ال می‌شود و منحنی‌های هم‌فعالیت آب به صورت محذب درمی‌آیند [۳۵].

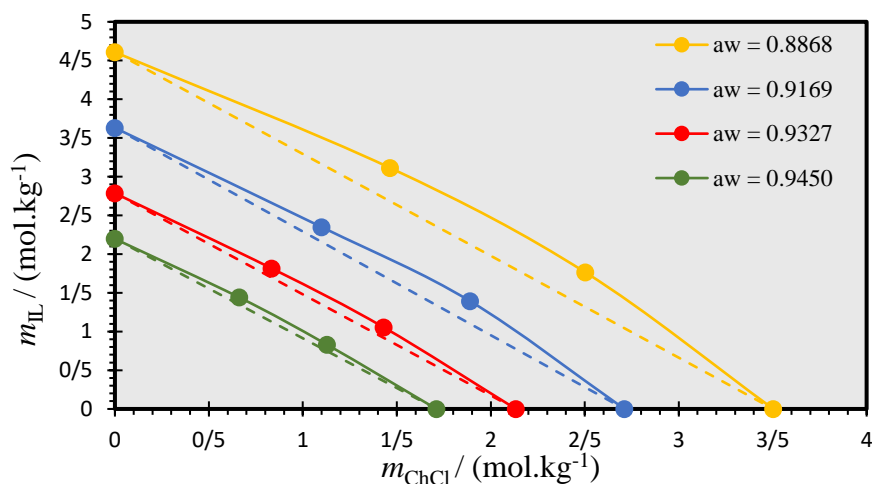
شکل‌های ۴ و ۵ به ترتیب منحنی‌های هم‌فعالیت آب به دست آمده برای سیستم‌های سه‌تایی  $\{ \text{C}_4\text{mim} \} [\text{Br}] + \text{ChCl} + \text{آب}$  و  $\{ \text{C}_4\text{mim} \} [\text{CF}_3\text{SO}_3] + \text{ChCl} + \text{آب}$  را نشان می‌دهند. خط‌چین‌هایی که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود، در واقع پیش‌بینی غلظت‌های تعادلی ایزوپرسیستیکی بر اساس مدل شبه‌ایده‌ال (رابطه (۳)) است. به منظور محاسبه میزان انحراف از رفتار شبه‌ایده‌ال، مقادیر  $\Delta_0$  با استفاده از رابطه زیر محاسبه شد:

$$\Delta_0 = \left( \frac{m_{\text{ChCl}}}{m_{\text{ChCl}}^0} + \frac{m_{\text{IL}}}{m_{\text{IL}}^0} \right) - 1 \quad (4)$$

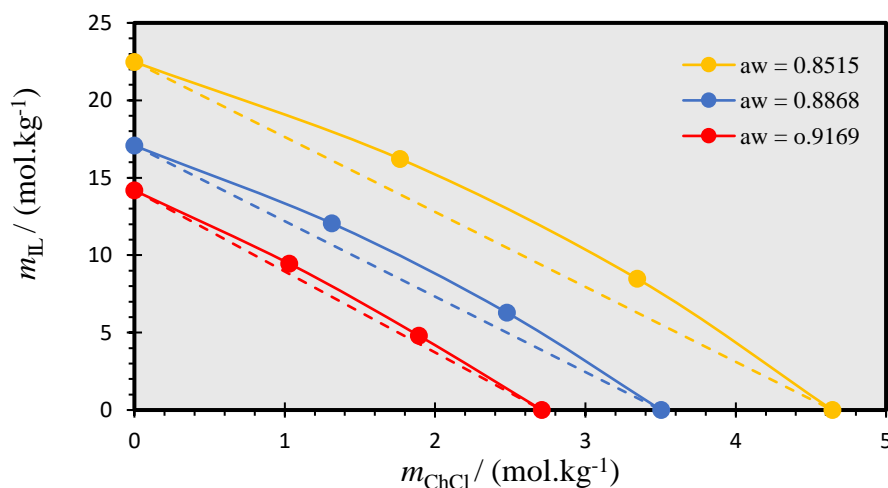
که در این رابطه  $m_{\text{ChCl}}$  و  $m_{\text{IL}}$  به ترتیب مولالیته کولین کلرید و مایع یونی در محلول سه‌تایی کولین کلرید + مایع یونی + آب است که در تعادل ایزوپرسیستیکی با محلول‌های دوتایی کولین کلرید + آب (با مولالیته  $m_{\text{ChCl}}^0$ ) و مایع یونی + آب (با مولالیته  $m_{\text{IL}}^0$ ) قرار دارد. همان‌طور که از شکل‌های ۴ و ۵ قابل مشاهده است، منحنی‌های هم‌فعالیت آب برای هر دو سیستم مورد مطالعه در این کار پژوهشی انحراف مثبت از رفتار شبه‌ایده‌ال نشان می‌دهند. از جدول‌های ۲ و ۳ نیز پیدا است که مقادیر  $\Delta_0$

بزرگتر از صفر هستند که مؤید انحراف مثبت در این سیستم‌هاست. با توجه به بحث‌های بالا، انحراف مثبت داده‌های ایزوپرسیستیکی به این معنی است که  $\text{ChCl}$  برهمکنش‌های مطلوبی با مایعات یونی مورد بررسی در این کار دارد. به دلیل برهمکنش‌های مطلوب  $\text{ChCl}$  - مایع یونی، آب‌پوشی  $\text{ChCl}$  و مایعات یونی در محلول سه‌تایی کمتر از محلول‌های دوتایی  $\text{ChCl}$  + آب و مایع یونی + آب است؛ از این رو برقراری تعادل ایزوپرسیستیکی مستلزم غلظت بیشتر حل‌شونده‌ها در محلول سه‌تایی است (بیشتر از مقدار پیش‌بینی شده با رابطه (۳)). در این حالت که منحنی‌های هم‌فعالیت محدب هستند و انحراف مثبت از رفتار شبه‌ایده‌ال مشاهده می‌شود، می‌توان نتیجه گرفت که حلالیت هر یک از حل‌شونده‌ها در آب، در حضور حل‌شونده دیگری افزایش یافته است (پدیده نمک‌افزونی (salting-in)) [۳۵]. این شواهد نشان می‌دهد که  $\text{ChCl}$  و مایعات یونی نقش کمک-حلال را برای هم ایفا می‌کنند و به دلیل رفتار دوستانه‌ایی که با هم دارند، آب را به حلال بهتری برای یکدیگر تبدیل می‌کنند. شکل‌های ۴ و ۵ نشان می‌دهند که انحراف مثبت از رفتار شبه‌ایده‌ال، در نواحی غلیظ‌تر، بیشتر است. همچنین، از مقادیر  $\Delta_0$  گزارش شده در جدول‌های ۲ و ۳ پیداست که انحراف مثبت در فعالیتهای آب کمتر (که متناظر با نواحی غلیظ‌تر است) بیشتر می‌باشد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که شدت اثر نمک‌افزونی با افزایش غلظت حل‌شونده‌ها، افزایش می‌یابد. شکل ۶ میزان انحراف مثبت منحنی‌های هم‌فعالیت آب را برای دو مایع یونی مورد بررسی مقایسه می‌کند. چنان‌که قابل مشاهده است، در فعالیتهای آب یکسان، میزان انحراف مثبت منحنی‌ها برای  $\{\text{ChCl} + [\text{C}_4\text{mim}][\text{Br}] + \text{آب}\}$  بیشتر از  $\{\text{ChCl} + [\text{C}_4\text{mim}][\text{CF}_3\text{SO}_3] + \text{آب}\}$  است که نشان‌دهنده برهم‌کنش‌های مطلوب‌تر  $\text{ChCl}$  -  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Br}]$  در مقایسه با  $\text{ChCl}$  -  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  است. چنان‌که از شکل ۳ برمی‌آید، اختلاف درجه آب‌دوستی  $\text{ChCl}$  و  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  بیشتر از اختلاف درجه آب‌دوستی  $\text{ChCl}$  و  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Br}]$  است. می‌توان چنین استدلال نمود که  $\text{ChCl}$  و  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Br}]$  رفتار دو ستانه‌تری دارند، چرا که اختلاف کمتر در ماهیت آب‌دوستی حل‌شونده‌ها موجب شده است که کره‌های آب‌پوشی آن‌ها راحت‌تر به هم نزدیک شوند و در هم ادغام شوند. در حالی که آنیون آب‌گریزتر تری‌فلوئورومتان سولفونات ( $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^{-1}$ ) تا حد زیادی از نزدیک شدن به کره‌های آب‌پوشی یون آب‌دوست کولینیوم محروم است. مطالعات قبلی نشان داده  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  به قدری آب‌گریز است که توسط آمینواسیدها (گلیسین، آلانین، سرین، و پرولین) از محلول آبی نمک‌زدایی می‌شود و سیستم دوفازی آبی مایع‌یونی-آمینواسید تشکیل می‌شود. در واقع منحنی‌های هم‌فعالیت آب سیستم‌های سه‌تایی آبی آمینواسید (گلیسین، آلانین، سرین، و پرولین) +  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  + آب در ناحیه تک‌فازی انحراف‌های منفی قابل ملاحظه‌ایی از رفتار شبه‌ایده‌ال نشان می‌دهد که نشان‌دهنده برهم‌کنش‌های نامطلوب  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  - آمینواسید است [۳۱]. احتمالاً اثر نمک‌افزونی در سیستم  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$  +  $\text{ChCl}$  + آب بیشتر به دلیل برهم‌کنش مطلوب آنیون کلرید نمک  $\text{ChCl}$ ، با ایمیدازولیوم باشد. در حالی که در سیستم  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Br}]$  +  $\text{ChCl}$  + آب، هم آنیون مایع یونی می‌تواند با کولینیوم برهم‌کنش مطلوب برقرار کند و هم آنیون نمک با ایمیدازولیوم در برهم‌کنش است، از

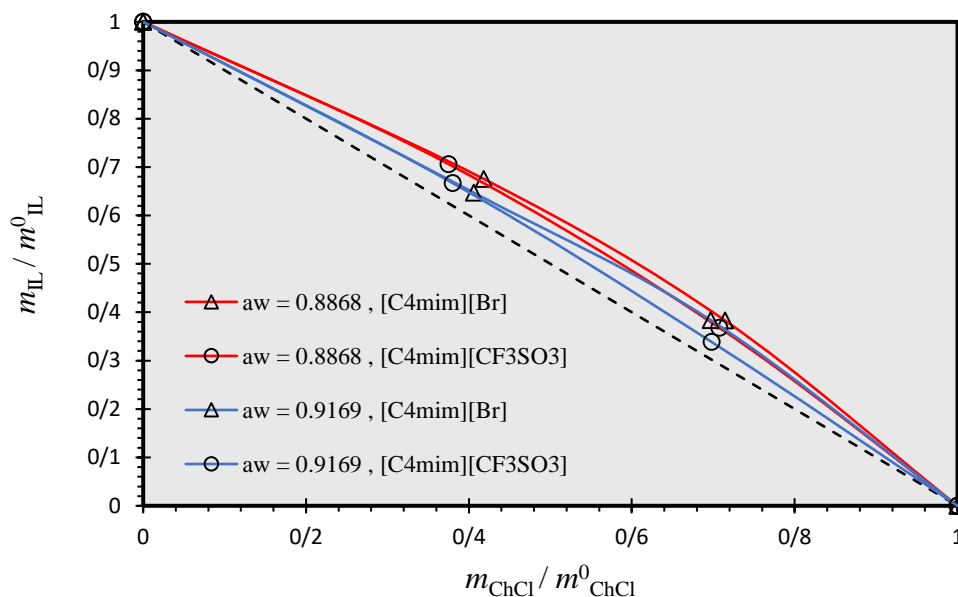
این روست که اثر نمک‌افزونی  $\text{ChCl}$  بر محلول آبی  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Br}]$  بیشتر است تا بر محلول آبی  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ . گرچه اظهار نظر قطعی در مورد نوع برهمکنش‌ها مستلزم بررسی‌های عمیق‌تر و شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی است. از آن‌جا که مایعات یونی به دلیل خواص فیزیکوشیمیایی منحصر به فرد خود (مثل فشار بخار ناچیز، محدود وسیع مایع بودن، پایداری حرارتی و رسانایی یونی بالا) در بسیاری از زمینه‌های علمی و صنعتی رواج یافته‌اند [۳۶-۳۸]، نتایج حاصل از این تحقیق می‌تواند در طراحی بهینه فرآیندهای مختلف مبتنی بر مایعات یونی حایز اهمیت باشد.



شکل ۴- نمودار خطوط هم‌فعالیت آب، به صورت مولالیته مایع یونی ( $m_{\text{H}_2\text{O}}$ ) برحسب مولالیته کولین کلرید ( $m_{\text{ChCl}}$ )، برای سیستم سه‌تایی  $\text{ChCl} + [\text{C}_4\text{mim}][\text{Br}] + \text{H}_2\text{O}$ ، در دمای  $25^\circ\text{C}$ . خطچین‌ها نشان‌گر رفتار شبه‌ایده‌ال هستند.



شکل ۵- نمودار خطوط هم‌فعالیت آب، به صورت مولالیته مایع یونی ( $m_{\text{H}_2\text{O}}$ ) برحسب مولالیته کولین کلرید ( $m_{\text{ChCl}}$ )، برای سیستم سه‌تایی  $\text{ChCl} + [\text{C}_4\text{mim}][\text{CF}_3\text{SO}_3] + \text{H}_2\text{O}$ ، در دمای  $25^\circ\text{C}$ . خطچین‌ها نشان‌گر رفتار شبه‌ایده‌ال هستند.



شکل ۶- نمودار مقایسه خطوط هم‌فعالیت آب سه سیستم‌های سه‌تایی  $\{[C_4mim][Br] + ChCl\} + \text{آب}$  و  $\{[C_4mim][CF_3SO_3] + ChCl\} + \text{آب}$ ، در دمای  $25^\circ C$ . خط چین نشان‌گر رفتار شبه‌ایدهال است.

### ۳-۳- نتیجه‌گیری

به منظور بررسی اثر نمک  $ChCl$  بر محلول آبی مایعات یونی مبتنی بر ایمیدازولیوم، رفتار تعادل فاز مایع-بخار سیستم‌های سه‌تایی  $\{[C_4mim][Br] + ChCl\} + \text{آب}$  و  $\{[C_4mim][CF_3SO_3] + ChCl\} + \text{آب}$  به روش ایزوپیسستیک مطالعه شد. مقادیر فعالیت آب، فشار بخار و غلظت‌های تعادلی ایزوپیسستیکی در دمای  $25^\circ C$  برای سیستم‌های مورد بررسی تعیین شد. داده‌های فعالیت آب سیستم‌های دوتایی آبی نشان داد که درجه آب‌دوستی حل‌شونده‌ها به ترتیب  $[C_4mim][Br] < ChCl$   $[C_4mim][CF_3SO_3]$  کاهش می‌یابد. انحراف مثبت خطوط هم‌فعالیت آب از رفتار شبه‌ایدهال (رابطه خطی ایزوپیسستیکی) اثر نمک‌افزونی ( $salting-in$ )  $ChCl$  بر محلول آبی مایعات یونی  $[C_4mim][Br]$  و  $[C_4mim][CF_3SO_3]$  را محرز نمود. نتایج این کار پژوهشی نشان می‌دهد که سیستم‌های سه‌تایی  $\{[C_4mim][Br] + ChCl\} + \text{آب}$  و  $\{[C_4mim][CF_3SO_3] + ChCl\} + \text{آب}$  پتانسیل تشکیل سیستم دوفازی آبی ندارند چرا که  $ChCl$  نقش کمک-حلال را در محلول آبی مایعات یونی مورد بررسی ایفا می‌کند و حلالیت آن‌ها را در آب افزایش می‌دهد. اثر نمک‌افزونی در سه‌سیستم آبی  $[C_4mim][Br] - ChCl$  قوی‌تر از سه‌سیستم آبی  $[C_4mim][CF_3SO_3] - ChCl$  است و در هر دو سیستم در نواحی غلیظ‌تر، اثر نمک‌افزونی شدیدتر است.

### ۴- تقدیر و تشکر

مراتب قدردانی و تشکر صمیمانه خود را از حمایت‌های مادی و معنوی مسئولین و همکاران دانشگاه کردستان اعلام می‌داریم.

### ۵- فهرست منابع و ماخذ

[1] Sindhu, A., Kumar, S., & Venkatesu, P. (2022). Contemporary Advancement of Cholinium-Based

Ionic Liquids for Protein Stability and Long-Term Storage: Past, Present, and Future Outlook. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10(14), 4323–4344.

[2] Jha, I., Rani, A., & Venkatesu, P. (2017). Sustained stability and activity of lysozyme in choline chloride against pH induced denaturation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(9), 8344–8355.

[3] Zeisel, S. H., & Da Costa, K.-A. (2009). Choline: an essential nutrient for public health. *Nutrition Reviews*, 67(11), 615–623.

[4] Pereira, J. F. B., Kurnia, K. A., Cojocaru, O. A., Gurau, G., Rebelo, L. P. N., Rogers, R. D., Freire, M. G., & Coutinho, J. A. P. (2014). Molecular interactions in aqueous biphasic systems composed of polyethylene glycol and crystalline vs. liquid cholinium-based salts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(12), 5723–5731.

[5] Shahriari, S., Tomé, L. C., Araújo, J. M. M., Rebelo, L. P. N., Coutinho, J. A. P., Marrucho, I. M., & Freire, M. G. (2013). Aqueous biphasic systems: a benign route using cholinium-based ionic liquids. *RSC Advances*, 3(6), 1835–1843.

[6] Khan, I., Kurnia, K. A., Sintra, T. E., Saraiva, J. A., Pinho, S. P., & Coutinho, J. A. P. (2014). Assessing the activity coefficients of water in cholinium-based ionic liquids: Experimental measurements and COSMO-RS modeling. *Fluid Phase Equilibria*, 361, 16–22.

[7] Abelló, S., Medina, F., Rodríguez, X., Cesteros, Y., Salagre, P., Sueiras, J. E., Tichit, D., & Coq, B. (2004). Supported choline hydroxide (ionic liquid) as heterogeneous catalyst for aldol condensation reactions. *Chemical Communications*, 9, 1096–1097.

[8] Hu, S., Jiang, T., Zhang, Z., Zhu, A., Han, B., Song, J., Xie, Y., & Li, W. (2007). Functional ionic liquid from biorenewable materials: synthesis and application as a catalyst in direct aldol reactions. *Tetrahedron Letters*, 48(32), 5613–5617.

[9] Ferreira, L. A., Uversky, V. N., & Zaslavsky, B. Y. (2018). Phase equilibria, solvent properties, and protein partitioning in aqueous polyethylene glycol-600-trimethylamine N-oxide and polyethylene glycol-600-choline chloride two-phase systems. *Journal of Chromatography A*, 1535, 154–161.

[10] Pereira, J. F. B., Vicente, F., Santos-Ebinuma, V. C., Araújo, J. M., Pessoa, A., Freire, M. G., & Coutinho, J. A. P. (2013). Extraction of tetracycline from fermentation broth using aqueous two-phase systems composed of polyethylene glycol and cholinium-based salts. *Process Biochemistry*, 48(4), 716–722.

[11] Liu, X., Li, Z., Pei, Y., Wang, H., & Wang, J. (2013). (Liquid+ liquid) equilibria for (cholinium-based ionic liquids+ polymers) aqueous two-phase systems. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 60, 1–8.

[12] Baghlani, M., & Sadeghi, R. (2018). Thermodynamics investigation of phase behavior of deep eutectic solvents-polymer aqueous biphasic systems. *Polymer*, 143, 115–128.

[13] Zafarani-Moattar, M. T., Shekaari, H., & Jafari, P. (2017). Aqueous two-phase system based on cholinium chloride and polyethylene glycol di-methyl ether 250 and its use for acetaminophen

- separation. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 107, 85–94.
- [14] Ebrahimi, N., & Sadeghi, R. (2021). Carbohydrate-based aqueous biphasic systems for biomolecules extraction. *Separation and Purification Technology*, 277, 119460.
- [15] Quental, M. V., Pereira, M. M., Ferreira, A. M., Pedro, S., Shahriari, S., MOHAMADOU, A., Coutinho, J. A. P., & Freire, M. G. (2018). Enhanced Separation Performance of Aqueous Biphasic Systems formed by Carbohydrates and Tetralkylphosphonium-or Tetralkylammonium-based Ionic Liquids. *Green Chemistry*.
- [16] Iqbal, M., Tao, Y., Xie, S., Zhu, Y., Chen, D., Wang, X., Huang, L., Peng, D., Sattar, A., & Shabbir, M. A. B. (2016). Aqueous two-phase system (ATPS): an overview and advances in its applications. *Biological Procedures Online*, 18(1), 1–18.
- [17] Khan, B. M., Cheong, K.-L., & Liu, Y. (2019). ATPS: “Aqueous two-phase system” as the “answer to protein separation” for protein-processing food industry. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 59(19), 3165–3178.
- [18] Freire, M. G., Claudio, A. F. M., Araujo, J. M. M., Coutinho, J. A. P., Marrucho, I. M., Lopes, J. N. C., & Rebelo, L. P. N. (2012). Aqueous biphasic systems: a boost brought about by using ionic liquids. *Chemical Society Reviews*, 41(14), 4966–4995.
- [19] Clarke, E. C. W., & Glew, D. N. (1985). Evaluation of the thermodynamic functions for aqueous sodium chloride from equilibrium and calorimetric measurements below 154 C. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 14(2), 489–610.
- [20] Zafarani-Moattar, M. T., Shekaari, H., & Ghaffari, F. (2020). The study of extent of interactions between components of natural deep eutectic solvents in the presence of water through isopiestic investigations. *Journal of Molecular Liquids*, 311, 113347.
- [21] Saul, A., & Wagner, W. (1987). International equations for the saturation properties of ordinary water substance. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 16(4), 893–901.
- [22] Rard, J. A., Platford, R. F., & Pitzer, K. S. (1991). Activity coefficients in electrolyte solutions. *CRC Press, Boca Raton, FL*, 71, 209–227.
- [23] Macaskill, J. B., Mohan, M. S., & Bates, R. G. (1977). Activity coefficients and osmotic coefficients in aqueous solutions of choline chloride at 25. degree. C. *Analytical Chemistry*, 49(2), 209–212.
- [24] Boyd, G. E., Schwarz, A., & Lindenbaum, S. (1966). Structural effects on the osmotic and activity coefficients of the quaternary ammonium halides in aqueous solutions at 25. *The Journal of Physical Chemistry*, 70(3), 821–825.
- [25] Zafarani-Moattar, M. T., Asadzadeh, B., & Shekaari, H. (2016). Phase equilibrium of aqueous glycine+ choline chloride ionic liquid solutions. *Journal of Solution Chemistry*, 45(12), 1842–1856.
- [26] Zafarani-Moattar, M. T., Shekaari, H., & Ghaffari, F. (2019). Vapor–Liquid Equilibria Study of the Aqueous Systems Containing {Choline Chloride+ Glucose or Urea} and Their Deep Eutectic

- Solvents at 298.15 K and 85 kPa. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64(11), 4754–4762.
- [27] Fleming, R. (1961). 594. The activity coefficients of aqueous solutions of choline chloride at 25°. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 3100–3102.
- [28] Shokri, S., & Sadeghi, R. (2020). Soluting Effect in Ternary Aqueous Solutions of Ionic Liquids by Isopiestic Equilibrium Studies and Applying the Linear Isopiestic Relations for Estimating Their Speed of Sound, Density, and Surface Tension Data. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 65(9), 4435–4442.
- [29] Shokri, S., & Sadeghi, R. (2021). Isopiestic Studies on Mixed Ionic Liquid Aqueous Solutions at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 66(3), 1376–1384.
- [30] Jamehbozorg, B., & Sadeghi, R. (2018). Evaluation of the effect of ionic-liquids as soluting-out agents on the solubility of carbohydrates in aqueous solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 459, 73–84.
- [31] Noshadi, S., & Sadeghi, R. (2017). Evaluation of the Capability of Ionic Liquid–Amino Acid Aqueous Systems for the Formation of Aqueous Biphasic Systems and Their Applications in Extraction. *The Journal of Physical Chemistry B*, 121(12), 2650–2664.
- [32] Khan, I., Kurnia, K. A., Mutelet, F., Pinho, S. P., & Coutinho, J. A. P. (2014). Probing the interactions between ionic liquids and water: experimental and quantum chemical approach. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(7), 1848–1860.
- [33] Zdanovskii, A. B. (1936). Regularities in the property variations of mixed solutions. *Tr. Solyanoi Lab. Akad. Nauk SSSR*, 6, 5–70.
- [34] Stokes, R. H., & Robinson, R. A. (1966). Interactions in aqueous nonelectrolyte solutions. I. Solute-solvent equilibria. *The Journal of Physical Chemistry*, 70(7), 2126–2131.
- [35] Ebrahimi, N., & Sadeghi, R. (2014). *Salt Effect: Thermodynamics and Applications*, 1<sup>st</sup> ed., University of Kurdistan. (in persian).
- [36] Mokhtarpor, M., Shekaari, H., & Zafarani Moatar, M. T. (2020). Measurements of the naproxen solubility in some choline-based deep eutectic solvents as novel green solvents in the pharmaceutical industry and the performance of the UNIIFAC model in this systems. *Applied Chemistry*, 15(54), 289–298. (in persian)
- [37] Shekaari, H., Zafarani Moatar, M. T., & Ghaffari, F. (2018). Volumetric and acoustic studies of cefazolin sodium and ceftriaxone sodium in aqueous ionic liquid, 1-octyl-3-methylimidazolium bromide at T= 298.15 K. *Applied Chemistry*, 13(46), 123–138. (in persian)
- [38] Nazarzadeh Zare, E., Mansour Lakouraj, M., & Ashna, A. (2018). Construction, characterization and properties investigation of polyaniline different nanostructures in acidic ionic liquids media based on imidazole and pyridine. *Applied Chemistry*, 13(48), 251–268. (in persian)