

Deshidratación de etanol empleando líquidos iónicos de naturaleza prótica

L. Acosta Cordero¹, O. Pérez Ones² y L. Zumalacárregui de Cárdenas³

Grupo de Análisis de Procesos, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Tecnológica de La Habana "José Antonio Echeverría" (Cujae), Cuba.

Dehydration of ethanol using protic ionic liquids

Deshidratació de l'etanol emprant líquids iònics de naturalesa pròtica

RECEIVED: 26 AUGUST 2016; REVISED: 14 DECEMBER 2016; ACCEPTED 23 DECEMBER 2016

SUMMARY

This work presents the experimental study of the dehydration of ethanol using protic ionic liquids, in order to determine an effective protic ionic liquid in this separation process. For this, three ionic liquids were obtained (2-hydroxyethylammonium formate, 2-hydroxyethylammonium lactate and 2-hydroxyethylammonium propionate). The critical properties and density were determined by group contribution methods. The nature of the ionic liquids obtained was confirmed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). Extractive distillation with ionic liquids was carried out in a simple distillation system and the distillate was analyzed by digital densimetry (to determine volume percent) and gas chromatography (to determine major components). Favorable results were showed for the three liquids used in the separation process. Increments of ethanol concentration in the vapor phase were obtained. Similar results were presented with 2-hydroxyetanolamine formate and 2-hydroxyetanolamine propionate. The least influence in the separation process was for 2-hydroxyetanolamine lactate.

Keywords: Ethanol; azeotropic point; ethanol dehydration; extractive distillation; ionic liquids.

RESUMEN

En este trabajo se presenta el estudio experimental de la deshidratación de etanol empleando líquidos iónicos de naturaleza prótica, con el objetivo de determinar un líquido iónico prótico efectivo en este proceso de separación. Para ello se sintetizaron tres líquidos iónicos (formiato de 2-hidroxietilamonio, lactato de 2-hidroxietilamonio y propionato de 2-hidroxietilamonio) y se determinaron sus propiedades críticas y densidad a partir de métodos de contribución de grupos. Además se confirmó la naturaleza de los líquidos iónicos obtenidos mediante espectrometría infrarrojo de transformada de

Fourier (FTIR). La destilación extractiva con los líquidos obtenidos se llevó a cabo en un sistema de destilación simple y se analizó el destilado por las técnicas analíticas de densimetría digital (para determinar porcentaje volumétrico) y cromatografía de gases (para determinar componentes mayoritarios). Los tres líquidos utilizados en el proceso de separación mostraron resultados favorables, o sea se obtuvo un aumento en la concentración de etanol en la fase vapor. Los líquidos iónicos formiato y propionato de 2-hidroxietilamonio presentaron comportamientos similares, pues lograron un aumento más marcado en la concentración de etanol y el lactato de 2-hidroxietilamonio es el que menos influyó en el proceso de separación.

Palabras claves: Azeótropo; deshidratación de etanol; destilación extractiva; etanol; líquidos iónicos.

RESUM

En aquest treball es presenta l'estudi experimental de la deshidratació de l'etanol emprant líquids iònics de naturalesa pròtic, amb l'objectiu de determinar un líquid iònic protèic efectiu en aquest procés de separació. Per a això es van sintetitzar tres líquids iònics (formiat de 2-hidroxietilamoni, lactat de 2-hidroxietilamoni i propionat de 2-hidroxietilamoni) i es van determinar les seves propietats crítiques i la densitat a partir de mètodes de contribució de grups. A més es va confirmar la naturalesa dels líquids iònics obtinguts mitjançant l'espectrometria d'infraroig per la transformada de Fourier (FTIR). La destil·lació extractiva amb els líquids obtinguts es va dur a terme en un sistema de destil·lació simple i es va analitzar el destil·lat per les tècniques analítiques de densimetria digital (per determinar el percentatge volumètric) i cromatografia de gasos (per determinar components majoritaris). Els tres líquids utilitzats en el procés de se-

*Corresponding autor: lide@quimica.cujae.edu.cu;
osney@quimica.cujae.edu.cu;
lourdes@quimica.cujae.edu.cu

paració van mostrar resultats favorables, és a dir es va obtenir un augment en la concentració d'etanol en la fase vapor. Els líquids iònics format i propionat de 2-hidroxi-etilamoni van presentar comportaments similars, ja que van aconseguir un augment més marcat en la concentració d'etanol, i el lactat de 2-hidroxi-etilamoni és el que menys va influir en el procés de separació.

Paraules claus: Azeòtrop; deshidratació d'etanol; destil·lació extractiva; etanol; líquids iònics.

INTRODUCCIÓ

A nivel mundial el etanol ha adquirit un gran valor per la possibilitat de su uso como combustible, principalmente mezclado con gasolina y sobre todo porque es una fuente renovable de energía¹.

Aproximadamente en el 95% de las industrias en el mundo el etanol se obtiene por la vía fermentativa de azúcares, dando esto una mezcla de etanol-agua. La separación de esta mezcla azeotrópica no puede ser por destilación simple por lo que requiere de métodos especiales tales como destilación por cambio de presión, destilación azeotrópica, adsorción con tamices moleculares, pervaporación y destilación extractiva^{2,3}.

La destilación extractiva se aplica comúnmente en la industria y se ha convertido en un método de separación importante en ingeniería química. Como agentes de separación se pueden emplear glicoles, sales, polímeros y líquidos iónicos². Los líquidos iónicos son sustancias iónicas formadas por cationes orgánicos asimétricos y voluminosos y aniones orgánicos e inorgánicos^{2,4,5,6,7,8}. Los líquidos iónicos pueden clasificarse en dos grandes categorías de compuestos, los líquidos iónicos apróticos y los líquidos iónicos próticos (PIL).

Históricamente, el esfuerzo investigador se ha orientado de forma muy importante hacia los primeros, apareciendo desde hace pocos años un creciente interés en los PIL en aplicaciones industriales^{9,10}. Los líquidos iónicos de naturaleza prótica son más baratos que los apróticos, la síntesis química es más simple, además, tienen bajo perfil toxicológico y presentan mejor biodegradabilidad¹¹.

La mayoría de los líquidos iónicos estudiados hasta el momento como agentes de separación para el sistema etanol-agua muestran un efecto de desplazamiento salino que aumenta la volatilidad relativa del etanol y puede incluso eliminar el fenómeno azeotrópico con un contenido del líquido iónico específico¹². El líquido iónico tetrafluoroborato de 1-etil-3-metil-imidazolium [EMIM][BF₄] ha sido el líquido iónico más utilizado para la separación del sistema azeotrópico etanol-agua.

En el caso de los líquidos iónicos de naturaleza prótica solo se ha empleado el acetato de 2-hidroxidietilamoni (2-HDEAA)¹³ para la separación de la mezcla etanol-agua experimentalmente.

Otras ventajas de los líquidos iónicos frente a los disolventes convencionales son: la contaminación del destilado es mínima^{14,15}, pues tienen un punto de ebullición elevado y son térmicamente estables¹⁶; se reducen las utilidades de calentamiento y enfriamiento²; pueden ofrecer selectividades y capacidades altas debido a la facilidad de

selección de diferentes líquidos iónicos^{2,14}; la destilación extractiva puede ser energéticamente eficiente por una disminución de la relación de reflujo cuando se utiliza un agente de separación favorable como los líquidos iónicos y los agentes de extracción no volátiles, tales como los líquidos iónicos, pueden regenerarse mediante extracción, evaporación, secado o cristalización¹⁴.

Es por ello que en este trabajo se tuvo como objetivo evaluar nuevos líquidos iónicos próticos que sean efectivos en el proceso de separación de la mezcla etanol-agua.

MATERIALES Y METODOS

Síntesis de los líquidos iónicos próticos

Los líquidos iónicos próticos se obtuvieron según la metodología que se describe en la literatura^{13,17,18}. Los líquidos iónicos se sintetizaron por reacción directa, en proporción estequiométrica, de compuestos de amina (etanolamina) con ácidos orgánicos (ácido fórmico, láctico, propanoico).

La etanolamina (99%) se colocó en un balón de tres bocas de vidrio de 250 mL de capacidad equipado con un condensador y un termómetro de 50°C ± 0,1°C. El ácido orgánico se colocó en un embudo separador de 250 mL de capacidad y se añadió lentamente al balón que contiene la etanolamina y se mantuvo a una temperatura de 283 K (10°C) para evitar reacciones paralelas. Se requiere un control de la temperatura debido a que la reacción entre la etanolamina y el ácido orgánico es exotérmica. La agitación se mantuvo por 48 horas. Se utilizó un agitador magnético IKA, modelo BIG SQUID (100-240 V, 50/60 Hz, 4 W). El líquido obtenido presentó un aumento gradual de viscosidad.

Para la confirmación de la naturaleza de los líquidos iónicos obtenidos (identificación de los grupos funcionales) se utilizó un espectrómetro, modelo JASCO FT / IR – 4600.

Determinación de propiedades críticas y físicas de los líquidos iónicos obtenidos

Las propiedades críticas y físicas de los líquidos iónicos se determinaron por métodos de contribución de grupos. Se utilizó el método modificado de Lydersen-Joback-Reid propuesto por Valderrama^{19,20}. En la Tabla 1 se muestran los grupos funcionales que se tienen en cuenta en el método y los valores de las contribuciones (masa molar del componente i: Mi, contribución de la temperatura, presión y volumen crítico: ΔTc, ΔPc y ΔVc, contribución de la temperatura de ebullición normal: ΔTb) para el método empleado^{19,20}.

Tabla 1. Grupos funcionales y valores de las contribuciones

Grupos funcionales	Mi	ΔTc	ΔPc	ΔVc	ΔTb
-OH	17,008	0,0723	0,1343	30,40	92,88
-CH ₂ -	14,027	0,0159	0,2165	57,11	22,88
-NH ₂	17,031	0,0364	0,1692	49,10	73,23
-OOC	44,010	0,0377	0,4139	84,76	81,10
-CH ₃	15,035	0,0275	0,3031	66,81	23,58
>CH-	13,019	0,0002	0,1140	45,70	21,74
-CHOO	45,018	0,036	0,4752	97,77	-

Las ecuaciones (1)-(7) describen el método modificado de Lydersen-Joback-Reid propuesto por Valderrama^{19,20} para el cálculo de las propiedades críticas y de la densidad.

$$T_b(K) = 198,2 + \Sigma n \Delta T_b \quad (1)$$

$$T_c(K) = \frac{T_b}{0,5703 + 1,0121 \Sigma n \Delta T_c - (\Sigma n \Delta T_c)^2} \quad (2)$$

$$P_c(kPa) = \frac{M}{(0,2573 + \Sigma n \Delta P_c)^2} \quad (3)$$

$$V_c\left(\frac{cm^3}{mol}\right) = 6,75 + \Sigma n \Delta V_c \quad (4)$$

$$\rho\left(\frac{g}{cm^3}\right) = \frac{A}{B} + \frac{2}{7} \cdot \frac{A \cdot \ln B}{B} \cdot \frac{(T - T_b)}{(T_c - T_b)} \quad (5)$$

$$A = 0,3411 + \frac{2,0443 \cdot M}{V_c} \quad (6)$$

$$B = \frac{0,5386}{V_c} + \frac{0,0393}{M} \quad V_c^{1,0476} \quad (7)$$

Siendo: T_b , la temperatura de ebullición normal (K), T_c es la temperatura crítica (K), P_c es la presión crítica (bar), V_c es el volumen crítico (cm^3/mol), ρ es la densidad (g/cm^3), n es la cantidad de grupos, T es la temperatura (K) y M es la masa molar (g/mol).

Separación de la mezcla etanol-agua

Se prepararon disoluciones de etanol de 60, 90 y 96 % v/v, de acuerdo a lo reportado en la literatura¹³ para el estudio de la separación de la mezcla etanol agua empleando los líquidos iónicos de naturaleza prótica, obtenidos anteriormente. Para la preparación de las disoluciones se utilizó etanol absoluto de pureza 99,5% (volumétrico) y agua destilada.

El equipo experimental utilizado para la separación de la mezcla etanol-agua consistió en un sistema de destilación simple conformado por un balón de destilación de 200 mL de capacidad; como medio de calentamiento se utilizó una manta eléctrica UK, EM0250/CEX1 de 115 V y 150 W. Consta además de un condensador de tubo liso que utiliza agua como medio de enfriamiento. La mezcla etanol-agua líquido iónico se alimenta antes de iniciar el calentamiento. Para el registro de la temperatura de la fase líquida se empleó un termómetro de mercurio de $150^\circ C \pm 1^\circ C$. El vapor fluye hacia el condensador, desde donde una vez completada la condensación, se recoge en un matraz de bola esmerilado.

Para la determinación del porcentaje alcohólico (% volumétrico) del destilado se empleó un densímetro digital RUDOLPH RESEARCH ANALITICAL DDM, 2911, EEUU. El porcentaje alcohólico se determinó según la NC 790:2010²¹.

La determinación de componentes volátiles mayoritarios del destilado se realizó por cromatografía de gases, según la NC 508:2011²² con un cromatógrafo de gases SHIMADZU 17A con una columna capilar CP-WAX 20M (60 x 0,25 x 0,5), con un detector de ionización de llama (FID) y un muestreador automático AOC-20i. El gas portador fue hidrógeno con una velocidad de 1,8 mL/min. La relación de partición ("split") fue de 1:25. La temperatura del inyector fue de $250^\circ C$ al igual que para el detector y la del horno $40^\circ C$ por 10 minutos y luego se subió a $70^\circ C$ a $30^\circ C$ por minuto. El tiempo total de la corrida fue de 23 minutos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis de los líquidos iónicos próticos

Se sintetizaron tres líquidos iónicos próticos:

- Formiato de 2-hidroxiethylamonio (2-HEAF), ($HOCH_2CH_2NH_3^+ \cdot OOCCH_3$)
- Lactato de 2-hidroxiethylamonio (2-HEAL), ($HOCH_2CH_2NH_3^+ \cdot OOC(OH)CH_2CH_3$)
- Propionato de 2-hidroxiethylamonio (2-HEAPr), ($HOCH_2CH_2NH_3^+ \cdot OOCCH_2CH_3$)

Los resultados de los análisis FT-IR fueron muy similares para los tres líquidos iónicos. De acuerdo a las bandas generadas se puede establecer la presencia de determinados grupos funcionales en los espectros obtenidos. La formación de sales de amonio se puede observar en dos bandas. Una banda debe estar en el intervalo de $\gamma=3500-2400\text{ cm}^{-1}$, que corresponde a enlaces del ion amonio y la vibración del enlace OH se incorpora también en esta banda. La otra banda importante debe estar centrada en $\gamma=1600\text{ cm}^{-1}$ y es una combinación de la vibración de los enlaces carbonilo y NH. Iglesias y colaboradores^{23,24} sintetizaron diferentes líquidos iónicos próticos y observaron la presencia de ambas bandas. Los resultados del FT-IR se corresponden con las características de los compuestos sintetizados en este trabajo, al observarse ambas bandas descritas para los líquidos iónicos obtenidos. En la Figura 1 se muestran los espectros obtenidos para cada líquido iónico.

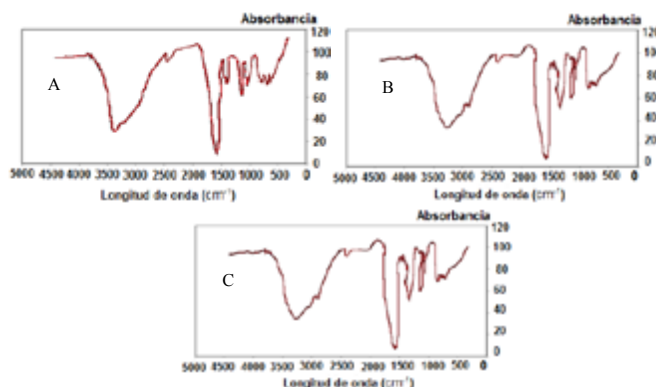


Figura 1. FT-IR de los líquidos iónicos 2-HEAF (A); 2-HEAL (B) y 2-HEAPr (C)

Propiedades críticas y físicas de los líquidos iónicos obtenidos

En la Tabla 2 se muestran las propiedades críticas calculadas aplicando las ecuaciones (1) a (7) para los líquidos iónicos sintetizados en este trabajo.

Tabla 2. Propiedades críticas de los líquidos iónicos sintetizados

Líquidos iónicos	M (g/mol)	T _b (K)	T _c (K)	P _c (kPa)	V _c (cm ³ /mol)	Z _c
2-HEAF	107,11	410,07	571,30	5029,77	298,24	0,307
2-HEAL	151,16	629,37	812,64	3990,18	428,14	0,246
2-HEAPr	135,16	537,63	721,19	3686,2	409,15	0,244

En la Tabla 3 se muestra la densidad calculada por el método propuesto por Valderrama^{19,20} y su compa-

ración con los valores reportados en la literatura. En el caso de la densidad del líquido iónico formiato de 2-hidroxiethylamonio (2-HEAF) se comparó con el valor reportado por Cota²³, medida experimentalmente. La densidad calculada para el líquido iónico lactato de 2-hidroxiethylamonio (2-HEAL) se contrastó con la reportada por Oliveira²⁴, medida en función de la temperatura. Para el líquido iónico propionato de 2-hidroxiethylamonio (2-HEAPr) no se encontró ningún valor de densidad reportado en la literatura.

Tabla 3. Densidad de los líquidos iónicos sintetizados a 298 K

Líquidos iónicos	ρ (calculada) g/cm ³	ρ (literatura) g/cm ³	Error %
2-HEAF	1,300	1,177	10,45
2-HEAL	1,310	1,220	7,37
2-HEAPr	1,218	-	-

A pesar de que los errores obtenidos no son bajos (> 5%) el cálculo de las propiedades críticas y la densidad a partir de métodos de contribución de grupos se puede aplicar a los líquidos iónicos, pues los errores están alrededor del 10%. Estos resultados se corresponden con los de Valderrama^{19,20}, ya que al calcular las propiedades críticas de 250 líquidos iónicos por estos métodos de contribución de grupos, obtuvo errores > 10% para 44 líquidos, < 10% para 68 líquidos y < 5% para 138 líquidos.

Resultados obtenidos de la separación de la mezcla etanol-agua

En la Tabla 4 se muestran las concentraciones (% volumétrico) obtenidas utilizando las diferentes disoluciones de etanol y 5% de los líquidos iónicos formiato de 2-hidroxiethylamonio, lactato de 2-hidroxiethylamonio y propionato de 2-hidroxiethylamonio.

Tabla 4. Concentración de etanol en el destilado

Muestra	Líquido iónico	% vol. de etanol (inicio)	% vol. de etanol (final)	Variación de volumen %
1	2-HEAF	60	73,50	13,5
2		90	94,67	4,67
3		96	97,56	1,56
4	2-HEAL	60	61,97	1,97
5		90	91,07	1,07
6		96	97,01	1,01
7	2-HEAPr	60	76,44	16,44
8		90	95,58	5,58
9		96	97,87	1,87

En la Tabla 4 se puede observar que para una alimentación de 60% v/v el aumento en el % volumétrico del destilado es mayor que en los casos de 90% v/v y 96% v/v. Esto es lógico ya que cerca del punto azeotrópico es más difícil lograr la separación. Se observa que las variaciones en las concentraciones (% v/v) de etanol con respecto a la inicial utilizando el líquido iónico lactato de 2-hidroxiethylamonio son bajas, mientras que el comportamiento del líquido iónico propionato de 2-hidroxiethylamonio se acerca más al del primero de los líquidos ensayados, 2-HEAF que al del segundo, 2-HEAL.

A partir de los datos obtenidos anteriormente se calculó el % de extracción de agua (% E) para cada una de las muestras como se presenta en la ecuación (8).

$$\%E(\text{agua}) = \left(\frac{\%vol.\text{agua}(\text{inicio}) - \%vol.\text{agua}(\text{final})}{\%vol.\text{agua}(\text{inicio})} \cdot 100 \right) \quad (8)$$

En la ecuación 8 el porcentaje de extracción de agua se calculó a partir de porcentajes volumétricos, de acuerdo a los resultados obtenidos y no en función de porcentajes másicos o molares, que es el balance que se cumple en un sistema. La comparación del cálculo de los porcentajes de extracción de agua en función de porcentajes volumétricos y porcentajes molares muestra que la tendencia se mantiene para todos los casos, por lo cual se emplean estos porcentajes volumétricos de extracción para comparar estos procesos. En la Figura 2 se muestran los valores del porcentaje de extracción de agua (% E agua) obtenidos para cada muestra.

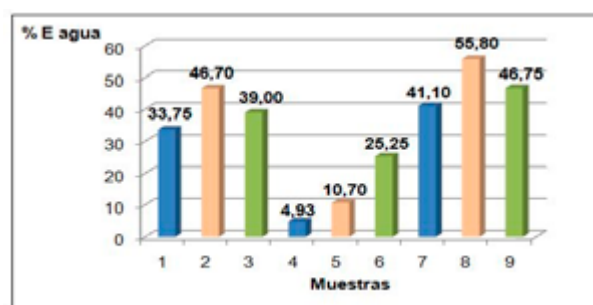


Figura 2. Porcentaje de extracción de agua en las muestras

Los líquidos iónicos formiato de 2-hidroxiethylamonio y propionato de 2-hidroxiethylamonio tienen igual influencia en el proceso de separación de la mezcla azeotrópica etanol-agua, pues con la utilización de ambos líquidos se obtuvieron altos valores de las concentraciones de etanol en las diferentes muestras, en comparación con la concentración inicial. Con la utilización del líquido iónico propionato de 2-hidroxiethylamonio se logró alcanzar porcentajes de extracción de agua superiores a 40% en todos los casos y con el formiato de 2-hidroxiethylamonio superiores a 33%.

De acuerdo a los resultados anteriores se corrobora lo obtenido por Maciel [13] utilizando el modelo COSMO-SAC (Conductor-like Screening Models-Segment Activity Coefficient) para el análisis de los líquidos iónicos que contenían los aniones acetato y propionato; que con la utilización del anión propionato se logran aumentos considerables de la concentración de etanol, con respecto a la inicial.

En el caso del líquido iónico lactato de 2-hidroxiethylamonio el aumento de la concentración de etanol con respecto a la inicial es pequeño. Se logran porcentajes de extracción de agua muy bajos, inferiores a 25% e incluso inferior a 5% para la disolución inicial de 60%. De acuerdo a esto el líquido iónico lactato de 2-hidroxiethylamonio es el que menos influencia tiene en la separación.

Los resultados de los análisis realizados por cromatografía gaseosa se compararon con los reportados en la norma mexicana NMX-V-034-1982²⁵. En esta norma se reporta que la suma de los contenidos de acidez total, aldehídos, alcoholes superiores y furfural presentes en el etanol anhidro debe ser inferior a 1 g/L.

Tabla 5. Concentración (g/L) de aldehídos y alcoholes superiores

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Concentración (g/L)	0,0853	0,0610	0,0415	0,0790	0,0341	0,0443	0,0792	0,0420	0,0330

Tabla 6. Concentración de alcoholes superiores y metanol en las muestras

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Concentración de alcoholes superiores (g/L)	0,0813	0,0558	0,035	0,0790	0,0341	0,0443	0,0792	0,0420	0,0330
Concentración metanol (g/L)	0,0071	0,0033	0,0000	0,0000	0,0012	0,0007	0,0012	0,0000	0,0011

En la Tabla 5 se muestran los resultados de la suma de las concentraciones de estos componentes obtenidos en este trabajo. Para todas se obtuvo una concentración inferior a 1 g/L.

Los resultados obtenidos por cromatografía se compararon con los reportados en la resolución C5-2015 [26]. En esta resolución se plantea que la concentración de alcoholes superiores debe ser inferior a 1,6 g/L y la de metanol inferior a 0,4 g/L. En la Tabla 6 se muestran los resultados.

Se obtuvo que para todas las muestras las concentraciones de alcoholes superiores y metanol son bajas, inferiores a 1,6 g/L y 0,4 g/L respectivamente; valores reportados en²⁶. De acuerdo a lo anterior, el etanol obtenido cumple con las especificaciones de calidad en cuanto a los componentes analizados.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron los líquidos iónicos formiato de 2-hidroxiethylamonio, lactato de 2-hidroxiethylamonio y propionato de 2-hidroxiethylamonio, comprobándose su naturaleza mediante espectrometría infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR). Se determinaron las propiedades críticas y la densidad de los líquidos iónicos sintetizados y se obtuvo que los métodos de contribución de grupos se pueden aplicar a los líquidos iónicos. Se obtuvo que los líquidos iónicos formiato y propionato de 2-hidroxiethylamonio tienen igual influencia en el proceso de separación de la mezcla azeotrópica etanol-agua, mientras el lactato de 2-hidroxiethylamonio tiene menor influencia.

REFERENCIAS

- López, J.A.; Salgado, H.L. Obtención de etanol anhidro a partir de un proceso de destilación con adición de electrolitos, Universidad Nacional de Colombia Manizales-Caldas, 2005.
- Almeida, H.S. Seleção de solventes para destilação extrativa de etanol, Universidade de Aveiro, Brasil, 2011,
- Quintero, J.A.; Montoya, M.I.; Sánchez, Ó.J.; Cardona, C.A. Evaluación de la deshidratación de alcohol carburante mediante simulación de procesos. *Revista de la Facultad de Ciencias Agropecuarias*. **2007**, *5*, 73-83.
- Romero, A. Líquidos iónicos a temperatura ambiente: un nuevo medio para las reacciones químicas. *Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*. **2008**, *102*, 79-90.
- Aznar, M. Correlation of liquid + liquid equilibrium of systems including ionic liquids. *Braz. J. Chem. Eng.* **2007**, *24*, 143-1499.
- Singh, G. Ionic liquids: physico-chemical, solvent properties and their applications in chemical processes. *Indian J. Chem., Sect. A*. **2008**, *47*, 495-503.
- Lei, Z.; Chen, B.; Li, C.; Liu, H. Predictive Molecular Thermodynamic Models for Liquid Solvents, Solid Salts, Polymers, and Ionic Liquids. *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 1419-1455.
- Greaves, T. Protic ionic liquids: Solvents with tunable phase behavior and physicochemical properties. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 22479-22487.
- Tigelaar, D. Study of the incorporation of protic ionic liquids into hydrophilic and hydrophobic rigid-rod elastomeric polymers. *Polymer*, **2006**, *47*, 4269-4275.
- Wu, Q. Transesterification of cottonseed oil catalyzed by bronsted acidic ionic liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 7955-7960.
- Ghandi, K. A review of ionic liquids, their limits and applications. *Green and Sustainable Chemistry*. **2014**, *4*, 44-53.
- Pereiro, A.B.; Araújo, J.M.; Esperança, J.M.S.; Marrucho, I.M.; Rebelo, L.P.N. Ionic liquids in separations of azeotropic systems- A review. *J. Chem. Thermodyn.*, **46**, 2-28.
- Maciel, J.C. Estudio do equilibrio líquido-vapor do sistema água+etanol+líquido iónico visando a separação do álcool anidro. Univesidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.
- Castilla, M. Estudio de la separación etanol-agua mediante líquidos iónicos. Universidad Politécnica de Cartagena, 2013.
- Cortés, E.; Dondero, A.; Aros, H.; Carlesi, C. Síntesis del líquido iónico bmin+HSO₄⁻ mediante una sola etapa, para aplicaciones en hidrometalurgia. *Inf. Tecnol.* **2010**, *21*, 67-76.
- Uyazán, A.M. Deshidratación del etanol. *Revista Ingeniería e Investigación*. **2004**, *24*, 49-59.
- Iglesias, M.; Barros, S.M.; Serra, J.S.; Alcoeres, A.; Ferreira N. Uso de subprodutos da síntese de biodiesel: obtenção de triacetina com catálise de

- líquidos iónicos próticos. *Diálogos & Ciência*, **2014**, *34*, 17-19.
18. Pinto, R.R.; Mattedib, S.; Aznar, A.M. Synthesis and physical properties of three protic ionic liquids with the ethylammonium cation. *Chemical Engineering Transactions*, **2015**, *43*, 1165-1170.
 19. Valderrama, J.O.; Sanga, W.W., Lazzus, J.A. Critical properties, normal boiling temperature, and acentric factor of another 200 ionic liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, *47*, 1318-1330.
 20. Valderrama, J.O.; Zarricueta, K. A simple and generalized model for predicting the density of ionic liquid. *Fluid Phase Equilibr.* **2009**, *275*, 145-151.
 21. Norma Cubana NC 790:2010. Bebidas alcohólicas. Determinación del grado alcohólico- métodos de referencia: 1- grado alcohólico por picnometría y 2- grado alcohólico por densimetría digital. Oficina Nacional de Normalización, La Habana, Cuba: 1-11, 2010.
 22. Norma Cubana NC 508:2011. Bebidas alcohólicas. Determinación de componentes volátiles mayoritarios en bebidas alcohólicas destiladas, aguardientes y alcohol etílico por cromatografía gas líquido. Oficina Nacional de Normalización, La Habana, Cuba: 1-14, 2011.
 23. Cota, I.; Gonzalez-Olmos, R.; Iglesias, M.; Medina F. New short aliphatic chain ionic liquids: synthesis, thermodynamics and catalytic activity in aldol condensations. *J Chem. Phys. B.* **2007**, *111*, 12468-12477.
 24. Oliveira, L.M.; Iglesias, M.; Mattedi, S.; Boaventura, J.S. Síntese e caracterização de novos líquidos iónicos, 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, Campos do Jordão. Brasil, 2010.
 25. La Madrileña SA, Unión Nacional de Productores de Azúcar SA. (2016) Cosmética. Alcohol etílico (etanol). Ethyl alcohol (ethanol). Normas Mexicanas. Dirección general de normas. <http://www.colpos.mx/bancodenormas/nmexicanas/NMX-V-034-1982.PDF>.
 26. Mendoza (2015) Resolución C5-2015. http://www.inv.gov.ar/inv_contenidos/pdf/ResolucionesC/2015/ResolucionC5-2015.pdf.