

Síntesis de ésteres metílicos de ácidos grasos por catálisis heterogénea con zeolita natural modificada químicamente

Nancy Martínez Díaz-Páez, Marlén Alfonso Lorenzo, Rinaldo Caro Sanabria, Viviana Palacio Durán, Luis M. Alfonso Hernández,* Virgen Milián Hernández* y Heriberto Campaña Castellanos.**

Departamento de Química, Instituto Cubano de Investigaciones Azucareras, Carretera al Central "Martínez Prieto", kilómetro 2½, Boyeros, Apartado Postal 19830, Ciudad de La Habana. Correo electrónico: nmartinez@icinaz.co.cu. *Dirección de Química, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 No.15202 y Calle 158, Playa, Apartado Postal 6412, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 20 de marzo de 2007. Aceptado: 24 de agosto de 2007.

Palabras clave: ácidos grasos, esterificación, ésteres metílicos de ácidos grasos, alcoholólisis de grasas y aceites.

Key words: fatty acids, esterification, methyl esters of fatty acids, fats and oils alcoholysis.

RESUMEN. El trabajo describe la síntesis de ésteres metílicos de ácidos grasos utilizando como catalizador zeolita natural del yacimiento de Palmarito, modificada en forma ácida. Esta zeolita contiene un 85 % de mordenita, cuya estructura cristalina, por el diámetro de sus poros y canales, particularmente cuando es modificada en forma ácida, hace posible acometer la obtención de diversos productos. La esterificación de los ácidos grasos con alcoholes menores, como el metanol, reviste gran importancia en algunos procesos industriales. Esto se ha llevado a cabo normalmente con catalizadores ácidos, minerales u orgánicos y con resinas ácidas. El trabajo exploró la posibilidad de utilizar la mordenita natural modificada en forma ácida como catalizador de la síntesis de ésteres metílicos de ácidos grasos. La zeolita se modificó con disolución de HCl (1, 2 y 3 mol/L) y se determinó la forma más idónea para la catálisis ácida, por el rendimiento y calidad del producto de la reacción de esterificación: éster metílico de ácido graso. Tanto los ésteres metílicos como los ácidos grasos se identifican por cromatografía gaseosa por comparación con los patrones correspondientes. Los ésteres metílicos de los ácidos grasos, una vez aislados de las mezclas de reacción y purificados, también se identificaron por la determinación de los puntos de fusión o del índice de refracción.

ABSTRACT. Synthesis of methyl esters of fatty acids with zeolite from Palmarito ore as catalyst is described. This mineral contains 85 % of mordenite. The crystalline structure of mordenite is constituted of pores and channels whose dimensions and the active sites which are present inside, particularly in acidic form, make possible the obtainment of several products. The zeolite is modified with 1, 2 or 3 mol/L HCl solution and the best procedure for catalysis is determined by the yield and quality of the obtained products: methyl esters of fatty acids. Esterification of fatty acids with lower alcohols has great significance in several industrial process. The reactions of fatty acids with methyl alcohol normally is catalyzed by mineral or by organic acids or by acidic resins. Sterification reaction of lauric, myristic, palmitic, stearic and oleic acid with methyl alcohol at the boiling point, (65 °C), at normal pressure for four hours by using acidic modified zeolite as catalyst is described. The methyl esters and the residual fatty acids in the products are determined by gas-liquid chromatography. The methyl esters of fatty acids are isolated from the reaction mixture and purified for the subsequent identification by melting point or refractive index.

INTRODUCCIÓN

La mordenita es una de las zeolitas más abundantes en la naturaleza. Hoy día, se cuenta con trabajos que estudian las propiedades y las posibles aplicaciones de este mineral procedente de diferentes países, tanto en su estado natural como después de modificada por distintos procedimientos.¹⁻⁵

Tanto la mordenita como su análogo sintético, el zeolón son continuamente estudiados debido a su peculiar estructura microporosa constituida por dos sistemas de canales, uno de mayores dimensiones paralelo al eje *c* compuesto por anillos de 12 miembros de 0,67 nm X 0,70 nm y otro más estrecho conformado por anillos de ocho miembros de 0,29 nm X 0,57 nm paralelo al eje *b*. En su estado natural los canales de la mordenita frecuentemente están deformados y obstruidos por fallas estructurales y la presencia de impurezas y material amorfo, incorporado en el proceso de formación. Esto normalmente limita la difusión y el diámetro efectivo de las moléculas que pueden difundir y las reacciones que pueden ocurrir en su interior. Mediante el tratamiento con ácidos se elimina gran parte de las impurezas y se sustituyen los cationes de mayor diámetro por el hidrógeno lo que posibilita la adsorción y difusión de moléculas de ma-

por diámetro efectivo, por eso se dice que se transforma la mordenita con poros estrechos en mordenita de poros anchos que puede admitir en el sistema de canales de mayores dimensiones moléculas con diámetros cinéticos de hasta 0,39 nm.¹

Sobre el comportamiento de la mordenita cubana del yacimiento Palmarito (MPNt), tanto en su estado natural como después de modificada de diferentes formas, se han publicado varios trabajos.⁶⁻¹⁵ Se determinaron los calores de adsorción del metano, etano y propano (componentes de un gas natural) y su dependencia respecto al tratamiento ácido; como rellenos de columnas cromatográficas, después de modificada por tratamiento con bajas concentraciones de HCl para la separación de oxígeno, nitrógeno, argón y metano; igualmente, después de modificada por tratamiento con metales alcalinos o alcalinotérreos con ese mismo objetivo; en esas mismas modificaciones para la obtención de aire enriquecido en oxígeno y separación de CO₂ y CH₄. Recientemente, este mineral, modificado por intercambio con cobre, ha mostrado ser un eficiente catalizador para la reducción de NO por NH₃ con buena tolerancia ante el H₂O, manteniendo una elevada conversión de NO en presencia de 100 ppm de SO₂. Con ese mismo objetivo, también ha sido estudiado el comportamiento catalítico de ese mineral modificado por intercambio con plata y zinc. Modificada en forma ácida ha sido usada como catalizador en la síntesis de derivados de monosacáridos.¹⁶⁻¹⁹

Se conocen diferentes aplicaciones de la mordenita y el zeolón como catalizadores en diferentes reacciones.^{15,16} Sin embargo, no se han hallado referencias sobre su uso como catalizadores en la síntesis de ésteres metílicos a partir de ácidos grasos de cadena larga de 12 a 18 átomos de carbono.

En INTERNET se han encontrado referencias a trabajos relativamente recientes de esterificación de ácidos grasos con glicerina y otros polioles en catálisis heterogénea con materiales mesoporosos.²⁰⁻²²

La esterificación de los ácidos grasos con alcoholes menores, como el metanol, reviste gran importancia para algunas reacciones, incluso en procesos industriales.^{25,28}

Este tipo de reacción presenta notables ventajas frente a los métodos tradicionales con ácidos minerales o con ácidos orgánicos o con resinas catiónicas en forma ácida.

Las ventajas aportadas por la aplicación de este nuevo proceso incluye: facilidad en la técnica operatoria, manipulación fácil y sin riesgos; no se necesitan reactivos para neutralizar la acidez al final de la reacción, lo que reporta economía. Asimismo, se recupera el catalizador y se puede usar en reiteradas ocasiones; no produce reacciones secundarias que impurifican la reacción principal; no se eliminan desechos que contaminen el medio ambiente; no se produce corrosión en los equipos metálicos si el proceso se va a escalar o pasa a su aplicación industrial.

Usualmente en la esterificación de ácidos grasos, catalizada con ácido mineral (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄), al final de la reacción, se debe neutralizar con agente alcalino sin que se recupere el ácido.^{24,25} Con ácido orgánico (*p*-toluensulfónico) hay que usar un co-catalizador, el cual hay que eliminarlo al finalizar la reacción.²⁵ El empleo de resinas catiónicas en forma ácida, es costoso y requiere su importación, siendo además, más sensibles al medio de reacción con tendencia a modificarse o formar geles si los grupos activos ácidos exceden un determinado grado de acidez.²⁶

En el proceso bajo estudio, se superan las dificultades mencionadas anteriormente.

Una vez que termina la reacción, la mezcla compuesta por el éster metílico del ácido graso, metanol y restos del ácido que no reaccionó, puede ser decantada o filtrada y separada del catalizador sólido.

Este trabajo se relaciona con un proceso nuevo para la esterificación de ácidos grasos con metanol en presencia de zeolita natural rica en mordenita modificada como catalizador y persigue sentar las bases experimentales para esterificar *in situ* los ácidos grasos libres que están presentes en los aceites vegetales en proporciones entre 1 y 10 % o más y que interfieren en reacciones en las que han de ser utilizados estos aceites posteriormente.

MATERIALES Y METODOS

Reactivos

La zeolita del yacimiento "Palmarito" está constituida por 85 % de mordenita y 15 % de calcita, arcilla, vidrio volcánico y cuarzo.¹³⁻¹⁵

Los materiales porosos naturales modificados en forma ácida son inertes e insolubles en todos los disolventes inorgánicos y orgánicos. Se probaron distintos grados de acidez

tratando el material con disolución de HCl 1, 2 y 3 mol/L y se determinó el más adecuado para ser usado como catalizador de la reacción, teniendo en cuenta el rendimiento y la calidad del producto a obtener: éster metílico del ácido graso.

Los ácidos grasos y el metanol utilizados fueron de calidad reactivo, así como los patrones de ácidos grasos y de ésteres metílicos para cromatografía (Panreac).

Preparación del catalizador

El mineral cuya composición es de 85 % de mordenita y de granulometría de 200 a 400 mallas, se trató con disolución de HCl 1, 2 ó 3 mol/L y se puso a reflujo durante 1 h. A continuación, se filtró y lavó con agua destilada hasta que estuvo libre de cloruros; la operación se repitió cinco veces. Se secó en horno a 110° C por 1 h y finalmente, se activó en mufla a 400 ° C durante 4 h.

Reacción de esterificación del ácido graso con metanol en presencia del catalizador

Para obtener las mejores condiciones de síntesis de ésteres metílicos de los ácidos grasos, se elaboró un diseño factorial de experimentos 2³ siendo las variables, cantidad de metanol (10 y 15 mL), cantidad de zeolita (4 y 6 g) y tiempo de reacción (4 y 6 h). La variable significativa fue la cantidad de zeolita. Se analizaron las ocho experiencias del diseño, para cada uno de los ácidos grasos y con las distintas zeolitas tratadas con disolución de HCl de las distintas concentraciones. Se procedió de la manera siguiente: en un balón de 50 mL, provisto de condensador de reflujo, se adicionan las cantidades previstas de los reactivos (2 g de ácido graso y 15 mL de metanol junto con 6 g del catalizador); se refluja a 65° C a presión normal y con agitador magnético, durante 4 h. Terminada la reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente, se filtra el catalizador sólido por gravedad y se extrae con metanol en sohxlet durante 1 h. Se une la fase de metanol a la mezcla de reacción disuelta en metanol y se evapora en rotoevaporador hasta obtener un residuo con consistencia aceitosa o semisólida. Este residuo se analiza, primero por cromatografía de placa y después por cromatografía gaseosa disuelto en tolueno para identificar el producto (éster metílico del ácido graso).

El producto de la reacción de esterificación, se trata con éter de

petróleo (60 a 80 °C) para extraer el éster metílico del ácido graso y después de secar y finalmente, evaporar el disolvente, se determinan las constantes físicas.

Caracterización de las muestras

Método cualitativo. Durante el transcurso de la reacción y al final de ella, se usó microplaca de gel de sílice-60 de 0,1 mm de espesor para seguir la reacción; placa convencional de 20 cm X 20 cm, con espesor de 0,25 mm para el producto de la reacción; sistema de disolventes: acetato de etilo- éter de petróleo (60 a 80 °C), 3 : 1 (v/v); revelador: vapores de yodo; los productos, ésteres metílicos, tienen Rf de 0,95 a 0,99. Los disolventes utilizados fueron de calidad reactivo (Panreac).

Método semicuantitativo. Tanto los ácidos grasos de partida como los ésteres resultantes de las reacciones se analizaron por cromatografía gaseosa. Los ácidos y ésteres metílicos en una columna de polietilenglicol adipato (PEGA) en celita al 20 % (2 m, diámetro 5 mm), con temperaturas del inyector y del detector de 230 °C, temperatura inicial y final de la columna de 60 y 200 °C respectivamente con programación de 5 °C/min y 10 min en régimen isotérmico en la temperatura final; gas portador N₂ con flujo de 27 mL/min. Los resultados de los análisis se obtuvieron mediante el programa de computadora Biocrom.

Determinación de constantes físicas de los ésteres metílicos de ácidos grasos. Los puntos de fusión se determinaron mediante capilares, en un equipo Electrothermal Modelo 9100 y los índices de refracción en un refractómetro ATAGO DR-A1 Modelo AD-13.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Las reacciones químicas que tienen lugar en presencia de zeolitas y los procesos de difusión asociados a ellas, deben ocurrir fundamentalmente en sus canales grandes, pues los pequeños, debido a sus dimensiones, es poco probable que admitan moléculas de los ácidos grasos con 12 a 18 átomos de carbono.

Los materiales porosos naturales utilizados fueron zeolitas con una elevada composición de mordenita, que es un aluminosilicato de estructura cristalina formada por átomos de aluminio y de silicio con configuración tetrahédrica unidos a cuatro átomos de oxígeno cada uno de ellos y entre sí también por oxígeno (Figuras 1 y 2). El aluminio queda con una

carga negativa que se satisface con distintos cationes y son estos los que le confieren al material la propiedad de ser intercambiador iónico. En el tratamiento de la zeolita con ácido mineral, por ejemplo, disolución de HCl, tiene lugar el intercambio de los cationes con protones H⁺. Este, por ser el de menor tamaño, le confiere a aquella mayor superficie activa ácida, en comparación cuando se le trata con otros cationes. Esto se comprueba por la intensidad de la banda de absorción en 1 405 cm⁻¹ debido a la vibración del ión NH₄⁺ formado por la adsorción de NH₃ en la mordenita.^{1,6,11,13,27}

Las reacciones químicas que se exponen en este trabajo deben tener lugar en las cavidades mayores o microrreactores, activadas por los grupos ácidos presentes en el interior de ellas. Los reactivos entran en las cavidades mayores por difusión y los derivados formados salen también por difusión hacia el medio de reacción.

Reacción de esterificación de los ácidos grasos con metanol

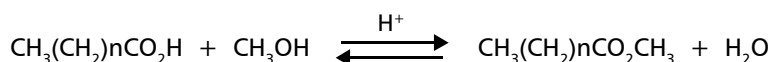
La reacción, como toda reacción de esterificación, es una reacción de equilibrio y tiene lugar a nivel de los puntos activos ácidos del catalizador sólido (Esquema 1). El mecanismo supone una interacción del oxígeno del carboxilo del ácido graso con el punto ácido y adición del grupo metanolato CH₃-O- recuperando el

protón H⁺ que proviene del alcohol.^{23,28} El agua, producto de la reacción, queda adsorbida en la zeolita, dada la afección preferencial de esta por el agua frente a cualquier otro producto como, en el caso que se expone, el éster metílico y el ácido graso que salen al medio de reacción. La capacidad de adsorción de agua de la mordenita utilizada es de 0,13 cm³/g y la cantidad de catalizador empleado en la reacción asegura su total adsorción, no solo en los canales mayores de doce miembros, donde compite con los reactivos y los productos de la reacción, sino preferentemente en los canales menores de ocho miembros.^{1,13}

Las tablas 1, 2 y 3 aportan ejemplos de síntesis de ésteres metílicos de ácidos grasos en presencia de zeolita modificada con disolución de HCl a distintas concentraciones.

Según los resultados analíticos de la cromatografía gaseosa, la composición del producto obtenido, catalizando la síntesis del éster metílico con zeolita modificada con disolución de HCl 2 mol/L, permite sentar las bases experimentales para explorar, posteriormente, su aplicación en la esterificación *in situ* de los ácidos grasos libres presentes en los aceites vegetales, particularmente, si han de ser tratados en procesos químicos posteriores.

Como se puede apreciar (Tablas 1, 2 y 3) las mejores condiciones de síntesis de los ésteres metílicos se



Ácido	Fórmula química
Láurico	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CO ₂ H
Mirístico	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CO ₂ H
Palmítico	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CO ₂ H
Esteárico	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CO ₂ H
Oleico	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ CO ₂ H

Esquema 1. Reacción de esterificación de los ácidos grasos con metanol en medio ácido(HCL).

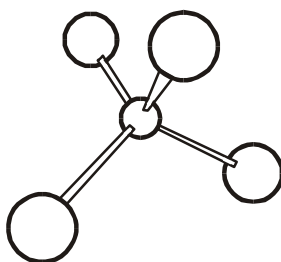


Fig. 1. Geometría de los tetraedros de (AlO₄)⁻ y (SiO₄) que conforman la red cristalina de la mordenita.

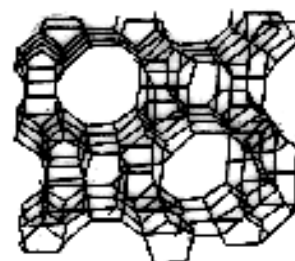


Fig. 2. Enrejado tridimensional de la mordenita.

Tabla 3. Análisis por cromatografía gaseosa de la formación de ésteres metílicos de

obtienen con zeolita tratada con disolución de HCl 2 mol/L. Según los resultados experimentales, se infiere que en el caso de la síntesis de los ésteres metílicos de ácidos grasos en presencia de la zeolita modificada con disolución de HCl 3 mol/L, el catalizador contiene un exceso de acidez que debe contribuir a invertir el equilibrio de la reacción.

A los ésteres metílicos de ácidos grasos, extraídos de la mezcla de reacción con éter de petróleo (60 a 80 °C), después de separar el disolvente en rotoevaporador, se les determinó el punto de fusión o el índice de refracción (Tabla 4).

CONCLUSIONES

Se obtienen ésteres metílicos de los ácidos grasos láurico, mirístico, palmítico, esteárico y oleico utilizando como catalizador la zeolita del yacimiento "Palmarito", rico en mordenita y modificada en forma ácida con disolución de HCl 2 mol/L.

La metodología desarrollada, por las ventajas que ofrece, abre la posibilidad de ser aplicada a la esterificación *in situ* de los ácidos grasos libres comúnmente presentes en los aceites vegetales, particularmente, si estos han de ser sometidos a procesos químicos posteriores para la obtención de compuestos derivados.

El procedimiento aporta facilidad de manipulación (al no requerir ácidos minerales fuertes, ni álcalis para neutralizar al final de la reacción, lo que reporta economía), en la separación final de los productos, recuperación del catalizador, no deposición de materiales contaminantes al medio ambiente y proceso no corrosivo para un posible escalado en equipos metálicos.

BIBLIOGRAFIA

1. Breck D.W., Zeolite Molecular Sieves. John Wiley & Sons, New York, Capítulo 8, 1974.

2. Karge H.G. and Ladebeck J. Reaction of Ethylene over Hydrogen Mordenite Beryllium Mordenite and Lanthanum Mordenite. **Acta Physica et Chemica XXIV**, 161-167, 1978.
3. Dier A. and Singh A. P. Effect of Cation Exchange on Heat of Adsorption and Catalytic Activity of Mordenite. **Zeolite**, **8**, 242-246, 1988.
4. Takaishi T. Yuja A. and Amaku M. Sorption of Nitrogen, Oxygen and Argon in Mordenite. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, **67**, 3565 - 3576, 1971.
5. Cointot A., Cartraud P., Chauveau A. Differential Heat of Adsorption and Isothermal of Carbon Dioxide on Synthetic Mordenite. Molecular Sieves II. J.R Katter, Editor. ACS Symposium Series II. No. 40, 367-378, 1977.
6. Autie M., Díaz A. Descripción del Comportamiento de Zeolitas Naturales Cubanas Modificadas para su utilización como Tamices Moleculares. **Informaciones Técnicas**, **5**, 3, 1978.
7. Autie M., Roque R. Estudio por Cromatografía Gaseosa de los Calores de Adsorción de un Gas Natural en una Mordenita Decationizada por Tratamiento Ácido. **Revista CENIC de Ciencias Químicas**, **16**, Número Especial, 129-136, 1985.
8. Autie M. Cromatografía en Zeolitas Naturales Cubanas. **Revista Tecnológica**, **XVI**, 43, 1986.
9. Autie M., Roque R. Adsorción de Gases Atmosféricos por una Zeolita Natural Cubana. **Revista Tecnológica**, **XVII**, 3, 1987.
10. Autie M., Villegas R. Aplicación de la Teoría del Potencial de Dubinin - Polanyi en el Estudio de la Adsorción y Calorimetría del CO₂ en una Mordenita Natural Cubana Intercambiada con H, Na, K, Mg y Ca. **Revista CENIC No. Especial** **26**, 174, 1995.
11. Autie M., Villegas R., Adsorción de CO₂ en una Mordenita en Forma H, Na, K, Mg y Ca. **Revista CENIC Ciencias Químicas**, **28**, 9-13, 1997.
12. Villegas R., Autie M., Calores Isotéricos de Adsorción de CO₂ en una Mordenita con Agua Preabsorbida. **Revista CENIC Ciencias Químicas**, **28**, 25-38, 1997.
13. De las Pozas C., Autie M., López C., Balmaseda J., Carreras M., Gulín J., González E., De la Cruz J. y Hernández J. Estudio de las Zeolitas Naturales Cubanas como Adsorbentes. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo. Subprograma V. Catálisis y Adsorbentes. Informe Final. Francisco Rodríguez Reinoso y Paulino Andreu. Editores, 187-204, 1998.
14. Moreno-Tost R., Santamaría-González J., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A., Autie M., González A., Carreras M. y De las Pozas C. Selective Catalytic Reduction Nitric Oxide by Ammonia over Ion-exchanged Cuban Natural Zeolites. **Appl. Catal. B. Environ.**, **50**, 279-288, 2004.
15. Moreno-Tost R., Santamaría-González J., Rodríguez-Castellón E., Jiménez-López A., Autie M., González A., Carreras M. y De las Pozas C. Selective Catalytic Reduction Nitric Oxide by Ammonia over Ion-exchanged Cuban Natural Zeolites. **Appl. Catal. B. Environ.**, **50**, 279-288, 2004.

- nez-López A., Autie M.A., Autie Castro G., Carreras Glacial M. y Guerra M.Z. Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide over Ag and Zn Exchanged Cuban Natural Zeolitas. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, **57**, 631-639, 2005.
16. Martínez N. Mordenita como Catalizador Ácido en Química de Carbohidratos. XII Seminario Científico 1995, Centro Nacional de Investigaciones Científicas. III Conferencia Nacional de Zeolita, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Cuba.
17. Martínez N. y Autié M. Nueva Vía de Síntesis de Metilglucósido. DIVERSIFICACIÓN '98. Congreso Internacional Sobre Azúcar y Derivados de la Caña, Cuba, 1998.
18. Martínez N. Autié G., Leyva A. y Autié M. Zeolita Modificada como Catalizador en la Síntesis de Pentacetilglucosa. V Simposio Nacional de Zeolitas. XIII Seminario Científico, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Cuba, 2000.
19. Martínez N. Autié M. Leyva A. y Autié G. Síntesis no Convencional de Pentacetilglucosa. DIVERSIFICACIÓN '02. Junio de 2002, Cuba.
20. Sastre E. Esterificación de ácidos grasos con glicerina empleando catalizadores sólidos ácidos. Reunión de la Sociedad Española de Catálisis (SECAT'03) Torremolinos-Málaga, España. Junio de 2003. <http://www.icp.csic.es>. (Consultado: 15 de diciembre de 2006.)
21. Pérez-Pariente J. Díaz I. Mohino F. and Sastre E. Selective Synthesis of Fatty Monoglycerides by Using Functionalised Mesoporous Catalysts. **Applied Catalysis A: General**, **254**, 173-188, 2003. <http://www.icp.csic.es>. (Consultado: 15 de diciembre 2006.)
22. Pérez-Pariente J. Sastre E. Mohino F. Obtención de ésteres de polialcoholes y ácidos grasos empleando catalizadores ácidos heterogéneos. Proyecto de investigación. <http://www.icp.csic.es>. (Consultado: 15 de diciembre de 2006.)
23. Szmant H. **Organic Chemistry**, Universidad de Oriente, Cuba, 411, 1961.
24. Lutzjeromin G.W. Process for the Presterification of Free Fatty Acids in Fats and Oils. U.S. Patent 4,698,186, October 6th, 1987.
25. Francis J. Sprules, Arlington, N.J., and Donald Price. Production of Fatty Esters. U.S. Patent 2,494,366 January 10th, 1950.
26. Delmer L. Esterification of Olefins Using Ion Exchange Resins Catalysts. U.S. Patent 2,678,332, May 11th, 1954.
27. Leyva A. Uso de la zeolita del yacimiento "Palmarito" modificada como catalizador en la obtención de pentacetilglucosa. Trabajo de Diploma, Facultad de Farmacia y Alimentos, Universidad de la Habana, 1999.
28. Sonntag N.O.V. Esterification and Interesterification. **J.Am. Oil Chemists' SOC.**, **56**, 751A, 1979.