

OBTENCIÓN DE ACETAL A PARTIR DE ETANOL Y BENTONITA ÁCIDA COMO CATALIZADOR: UNA ALTERNATIVA PARA LA AGROINDUSTRIA SUCRO-ALCOHOLERA

ACETAL OBTAINED FROM ETHANOL AND ACID-ACTIVATED BENTONITE AS A CATALYST: AN ALTERNATIVE FOR THE SUGAR-ALCOHOL AGROINDUSTRY

*Oscar Yecid Buitrago Suescún¹ Mario Javier Monroy Ramírez²,
Ricardo Fierro Medina³*

RESUMEN

En este trabajo se caracterizó y activó una bentonita originaria del Valle del Cauca, para utilizarla como catalizador en la reacción de obtención de 1,1-Dietoxietano a partir de etanol, el cual puede lograrse a partir de la caña de azúcar. Se analizaron factores como la forma de activación de la bentonita, su porcentaje, la temperatura de la reacción y la relación de alimentación etanol/acetaldéhid. Adicionalmente, se hicieron pruebas de comparación contra el catalizador comúnmente empleado, CaCl₂. Al producto obtenido se le midieron diferentes constantes físicas y espectrométricas con las que se confirmó que es 1,1-Dietoxietano.

Palabras clave: acetal, ácida, activación, bentonita, bioetanol.

ABSTRACT

This study discusses the results of characterizing and activating a bentonite from the Valle del Cauca region. The bentonite is used as a catalyst in the reaction to obtain 1,1-Diethoxyethane from ethanol, which can be extracted from sugar cane. Important factors are analyzed such as: the activation of the bentonite; the percentage of bentonite; the reaction temperature; and the ethanol/acetaldehyde feed ratio. In addition, comparison tests are performed against the CaCl₂ catalyst which is commonly used in previous literature. Physical and spectrometric constants are measured for the obtained product confirming that it is 1,1-Diethoxyethane.

Key words: acetal, ácida, activación, bentonita, bioetanol.

Aprobado: Junio 29 de 2010

1 Ingeniero Químico, MSc en Ingeniería Industrial. Profesor del Programa de Ingeniería Industrial de la Universidad de La Salle. Colombia. oybuitrago@unisalle.edu.co.

2 Ingeniero Químico. Consultor independiente. Colombia. mjmonroyr@hotmail.com.

3 Químico, PhD en Química. Profesor del Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia. rfierrom@unal.edu.co.

INTRODUCCIÓN

Es bien sabido que Colombia es un país que cuenta con gran riqueza natural. Sin embargo, el aprovechamiento que se hace de estos recursos es bastante discutible; por ejemplo, un 65% del dinero obtenido por exportaciones en 2010 corresponde a productos primarios (Orduz, 2010). Esto quiere decir, que la vocación del país no es agregar valor a sus recursos naturales sino más bien exportarlos como materias primas; de la misma forma, para el mercado interno tampoco se exploran alternativas que permitan una utilización de los recursos naturales, diferentes a la tradicional.

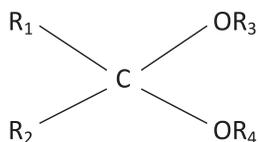
A partir de los resultados de este trabajo se propone considerar la alternativa de obtener acetal (1,1 – dietoxietano) a partir de bioetanol utilizando como catalizador bentonita activada. Ambos recursos, bioetanol y bentonita, se encuentran disponibles en el Valle del Cauca y otras regiones de Colombia y su producción es una interesante opción para agregar eslabones y diversificar la cadena agroindustrial de la caña de azúcar.

La reacción de obtención del acetal comúnmente se cataliza con CaCl_2 ; sin embargo, las bajas eficiencias de la reacción proponen la necesidad de la utilización de otro catalizador. Basándose en estudios sobre las propiedades catalíticas de las arcillas Helsen (1982) y en la disponibilidad de la bentonita en el país, se decidió estudiar una de origen vallecaucano para activarla e incorporarla en el proceso de obtención del acetal.

La bentonita se activó por contacto directo con ácidos minerales, por intercambio iónico y por hidrotatamiento. Para la reacción se probaron tres niveles de temperatura (0 °C, 17 °C y 30 °C) y tres relaciones de alimentación (15% en exceso de Etanol, 15% en exceso de acetaldehído y estequiométrica). Las pruebas experimentales se realizaron en laboratorios de Química e Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia y a los resultados obtenidos se les realizaron pruebas t para la diferencia de medias, fijando una significancia α en 0,05.

Acetal y Bentonita

El acetal es el producto de la adición de dos moléculas de alcohol a una de aldehído o de cetona. La adición de una molécula de alcohol más una de aldehído o cetona se denomina hemiacetal (en la gran mayoría de los casos este compuesto no se puede aislar (Morrison and Boyd (1996). Aunque anteriormente se empleaban los términos cetal y hemiacetal para diferenciar los acetales derivados de una cetona de los provenientes de aldehídos, estos términos han sido suprimidos por la regla IUPAC C-331.1. (Morrison, 1996). Los acetales pueden ser vistos como diéteres y su fórmula general se presenta en la figura 1.



R_1 = alquil, aril.
 R_2 = H, alquil, aril.
 R_3 = alquil, aril, puede ser igual o diferente a R_4 .

Figura 1. Fórmula general de los acetales

Los usos de los acetales incluyen la química de los carbohidratos, síntesis de esteroides, industria farmacéutica, fragancias y lacas.

Dietoxietano (Acetal)

Este compuesto también se conoce como dietilacetal, etilidien-dietileter o simplemente acetal. Su fórmula es $C_6H_{14}O_2$ y un peso molecular de 118,17, un porcentaje de carbono del 60,98 %, hidrógeno 11,94 % y oxígeno 27,08 %. Su temperatura de ebullición a 760 mm Hg es de 104 °C (Adkins & Nissen, 1926).

Se obtiene a partir de acetaldehído y etanol (figura 2) en presencia de cloruro de calcio anhidrido o de pequeñas cantidades de ácido mineral, en una reacción exotérmica.

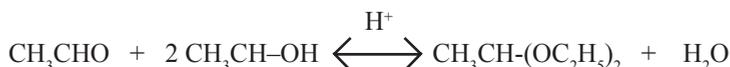


Figura 2. Reacción de obtención del acetal

Bentonita

La bentonita es una arcilla jabonosa, que puede absorber hasta 20 veces su propio volumen de agua. Se forma en gran parte por la descomposición de cenizas volcánicas y está compuesta principalmente por el mineral arcilloso montmorillonita (aluminosilicato del grupo de los filosilicatos) y en menor proporción por beidllita. Su nombre se debe a que fue descubierta en Fort-Benton, USA (Deribere, 1952).

Existen diversos métodos para la activación de bentonitas, dependiendo de su uso. Los más importantes son: **Homoionización. Es una etapa previa de conveniencia cuando se va a realizar intercambio iónico. Consiste en sustituir los iones Ca^{++} y Mg^{++} por iones Na^+ debido a que estos se intercambian más fácil y rápido con los iones H^+ . Esta homoionización se puede hacer por saturación con Hexametáfosfato de sodio, con Na_2EDTA ,**

NaCl y saturación previa con Aluminio para luego usar NaOH. La dificultad de estos métodos es el retiro de los aniones residuales mediante lavado de la suspensión.

Activación con resina ácida. Se logra pasando la suspensión a través de una columna empacada con resina de intercambio iónico, o mezclando la resina y la suspensión con agitación constante.

- Contacto directo con ácidos. Consiste en mezclar la bentonita directamente con ácidos minerales. Este método incrementa el valor del área superficial, pero deteriora la estructura de la arcilla.
- Desaluminización. Se puede lograr por tratamiento con ácidos, bases, tetracloruro de silicio, entre otros. La bentonita debe estar en forma ácida y se aplica cuando se busca estabilidad térmica de la bentonita.

Pilarización. Busca prevenir el colapso estructural para lograr una alta estabilidad térmica y altas áreas superficiales. El procedimiento consiste en incorporar hierro o metales similares en la estructura de la bentonita (Pinzón & Requena, 1979). Se logra por tratamiento con soluciones de nitratos de hierro y aluminio y secado a 350 °C.

METODOLOGÍA

Obtención y Caracterización de Materias Primas

La bentonita utilizada en este trabajo es originaria del Valle del Cauca y es comercializada por la firma Arcicol. En su selección se tuvo en cuenta que fue utilizada en otros trabajos de investigación Corredor (1991) Corredor y Pinzón (1994) Pinzón y Requena (1979) Silva (1998), por lo tanto, está ampliamente caracterizada (tabla 1) y estos resultados dejan ver que tiene propiedades adecuadas para su uso como catalizador.

Tabla 1. Propiedades de la bentonita del Valle del cauca

Humedad	14.43 g H ₂ O/100g de muestra
Arcillas	99%
Arenas	1%
pH	9.5
Hinchamiento	14 veces
Densidad real	2.422 g/cm ³
Superficie específica (BET N ₂)	34 m ² /g
Pérdida por calcinación a 800 °C	7.68
SiO ₂	56.60
Al ₂ O ₃	19.00

Fe ₂ O ₃	7.60
Na ₂ O	2.96
MgO	2.40
CaO	1.22
Ti ₂ O	0.84
K ₂ O	0.79
Minerales laminares	> 90%
Pico endotérmico ATG	Entre 100 -200 °C y 500-600 °C
Pico exotérmico ATG	Alrededor de 900 °C

El etanol, acetaldehído, cloruro de sodio y ácidos empleados son de grado analítico. La resina de intercambio iónico utilizada es una DOWEX HCR-S fabricada por DOW Chemical.

Activación de la Bentonita

La activación se realizó de tres formas: intercambio iónico, ataque directo con ácidos y desaluminización por hidrotatamiento. Previamente a la activación, se realizó una etapa de homoionización sódica por medio de una resina catiónica tratada con NaCl al 10%. A todas las bentonitas ácidas se les midió la acidez total por el método de Barshad (Barshad, 1968) y por el método de Kjeldahl modificado.

- Intercambio iónico. La bentonita homoionizada llevada a malla 120 se mezcló con la resina de intercambio iónico previamente activada con HCl al 7%, en una relación bentonita/resina de 1:3
- Ataque directo con ácidos (Christidis, 1997). Se mezcló la bentonita con HCl 5N durante una hora a 70 °C, relación sólido líquido 1:15 y agitación constante. Luego se decanta la arcilla, se separa el ácido residual y se hacen lavados sucesivos hasta que el agua sobrenadante tenga pH 6. La bentonita se seca a 110 °C, se muele y se pasa por un tamiz malla 120.
- Desaluminización por hidrotatamiento (Beyer & Borbely 1994). Por cada 10 g de bentonita ácida se adicionan 10 g de agua, se calienta a una velocidad de 5 °C /min hasta llegar a 600 °C. Una vez alcanzada esta temperatura se deja la muestra durante tres horas, se enfría, se lava, se seca, se muele y se tamiza.

Reacciones para la Obtención del Acetal

Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor enchaquetado de vidrio con sondas para la toma de muestras, agitación magnética y conexión a un baño termostático Polco de Julabo, con el fin de mantener la temperatura constante. En la parte superior se acopló un condensador refrigerado con etilenglicol a -10 °C, proveniente de un baño ISOTEMP 1013P para asegurar que no se dieran fugas de acetaldehído.



Figura 3. Montaje para efectuar las reacciones de obtención del acetal

Se probaron tres temperaturas: 0 °C, 17 °C y 30 °C; tres porcentajes de catalizador: 1%, 3% y 5% (con respecto al peso total) y tres relaciones de alimentación: 15% de exceso de etanol; 15% de exceso de acetaldehído y relación estequiométrica. Para efectos de comparación se hicieron pruebas con bentonita natural, con CaCl_2 y sin catalizador.

Seguimiento de la Reacción

El seguimiento se realizó con un cromatografía de gases HP series II 5890, con detector de ionización de llama (FID), utilizando una columna capilar Carbowax 20M de 0.2 mm de diámetro interior, 50 m de longitud y como gas de arrastre Helio. La columna se calibró inyectando muestras de composición conocida y preparadas con reactivos analíticos.

Separación y Purificación del Acetal

Al finalizar la reacción se separan los líquidos del catalizador sólido, se hacen lavados con agua y se generan dos fases. Se decanta la fase pesada y se lava nuevamente la fase liviana, se vuelve a separar y finalmente se destila en una columna de fraccionamiento. A la fracción obtenida a 93 °C se le realizaron pruebas físicas y espectrofotométricas para confirmar que se trataba de acetal.

Caracterización del Acetal Obtenido

Al acetal obtenido se le realizaron las siguientes pruebas de caracterización: resonancia nuclear protónica, resonancia nuclear de carbono-13, espectro infrarrojo, punto de ebullición, densidad e índice de refracción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de las Bentonitas Activadas

Los resultados de la acidez total por los métodos de Barshad y Kjendahl se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Resultados de la acidez de las arcillas activadas

	Natural	Activada con resina	Activada con HCl 5N	Activada con HCl 1N	Activada con H ₂ SO ₄ 2N	Desaluminizada
Barshad	0.0	0.552	0.193	0.472	0.151	0.104
Kjendahl	0.716	0.635	0.261	0.565	0.183	0.128

Fuente: los autores

Los resultados de la tabla 2 indican que el mejor procedimiento para obtener bentonitas ácidas es la activación con la resina de intercambio iónico. La diferencia de acidez entre las bentonitas activadas con HCl, puede deberse a que con los ataques severos se deteriora la estructura de la arcilla, destruyendo los sitios de alojamiento del ión H⁺, efecto similar al aplicar el hidrotatamiento.

La diferencia entre los valores obtenidos por los dos métodos se debe a que en el de Barshad solo se miden los iones H⁺, mientras que en el de Kjendahl se mide la capacidad de intercambio catiónico total.

A las bentonitas se les midió el área superficial, resultados presentados en la tabla 3.

Tabla 3. Área superficial de las arcillas activadas por diferentes métodos

Bentonita	Natural	Activada con resina	Activada con HCl 5N	Activada con HCl 1N	Activada con H ₂ SO ₄ 2N	Desaluminizada
Área (m ² /g)	42	106	121	172	277	290

Fuente: los autores

Se observa que entre más fuerte es el ataque, mayor es el área superficial, aunque sin que ello implique un mayor valor de acidez.

Resultados de las Reacciones

Se presentan las conversiones alcanzadas en cada reacción, en función del tiempo. También se incluyen reacciones sin catalizador, catalizadas con bentonita natural sin activar y con CaCl_2 .

Reacciones sin catalizador y con bentonita natural sin activar.

No se logró conversión en ninguna de las reacciones no catalizadas o en presencia de bentonita natural sin activar, independientemente de la temperatura y las relaciones de alimentación empleadas.

Reacciones catalizadas con bentonitas activadas.

En la figura 4 se muestran los perfiles de conversión en función del tiempo de reacción para reacciones catalizadas con 3% de bentonita activada con resina de intercambio iónico y 17 °C.

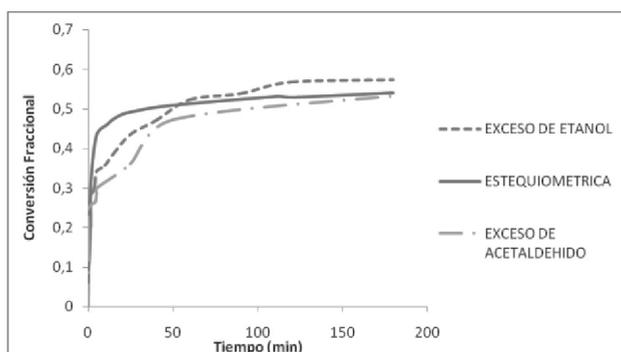


Figura 4. Reacciones utilizando 3% de bentonita activada con resina de intercambio iónico y a temperatura de 17 °C

Los resultados parecen mostrar que las relaciones de alimentación utilizadas no son un factor significativo para la conversión que pueda alcanzarse. Esto se corroboró con una prueba t de diferencia de medias en la cual se obtuvo un valor $p = 0,41$; es decir, que los datos no arrojan suficiente evidencia para rechazar la hipótesis nula de igualdad de medias (se considera que las medias son iguales y por ende no hay diferencia entre los tratamientos).

Puesto que no es significativo si se emplea una relación estequiométrica, un exceso de etanol o uno de acetaldehído, se procedió a comparar reacciones variando la cantidad de resina de intercambio iónico. Los resultados se muestran en la figura 5.

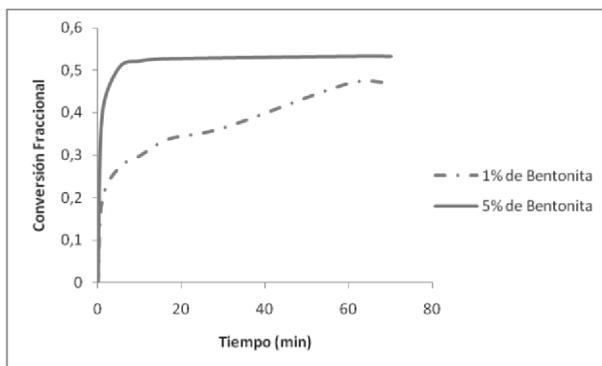


Figura 5. Reacciones con 15% de exceso de etanol y de 30 °C, cambiando el porcentaje de bentonita activada con resina de intercambio iónico

Aunque pareciera que se logra una mejor conversión utilizando un mayor porcentaje de bentonita activada con resina de intercambio iónico, la prueba t para diferencia de medias devuelve un valor $p = 0,229$, lo que indica que no hay evidencia estadística suficiente que permita rechazar la hipótesis nula de diferencia de medias. No obstante, es claro que la reacción con 5% de bentonita activada tiene una velocidad inicial mucho más alta que la catalizada con 1%, aún cuando tienda a alcanzar la misma conversión después de un largo tiempo de reacción.

Los datos representados en la figura 3 permiten comparar el efecto de la temperatura sobre la reacción de obtención de acetal. Las reacciones se efectuaron con 15% de exceso de etanol, 1% de bentonita ácida, activada con resina de intercambio iónico y variando la temperatura.

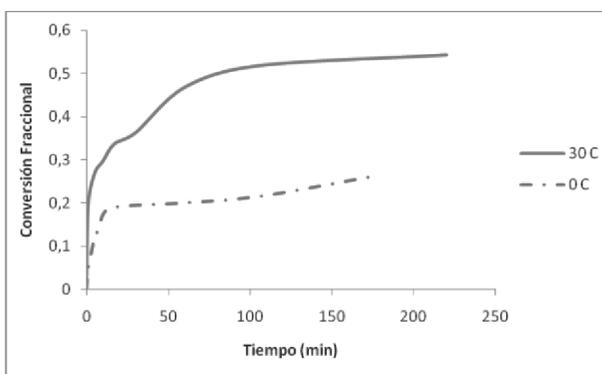


Figura 6. Reacciones con 15% de exceso de etanol y 1% de bentonita activada con resina de intercambio iónico variando temperatura

Los resultados claramente muestran una mayor velocidad inicial y conversión fraccional para las reacciones efectuadas a temperatura de 30 °C. Esta hecho se verifica estadísticamente ya que el valor p de la prueba t para diferencia de medias es de 0,00013, indicando que se puede rechazar la hipótesis nula de igualdad de medias.

Los resultados obtenidos en las reacciones catalizadas con bentonitas activadas por ataque directo de ácidos minerales, se muestran en la figura 7.

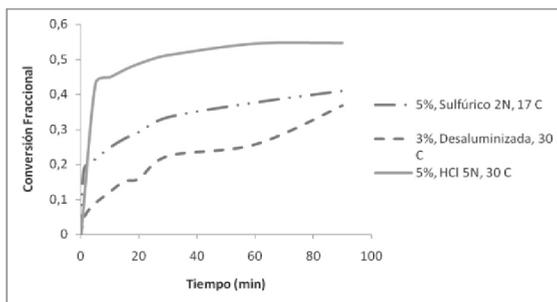


Figura 7. Reacciones con 15% de exceso de etanol y catalizadas con bentonitas activadas por ataque directo con ácidos minerales

Los resultados indican que la reacción catalizada con bentonita activada con HCl 5N logra una mayor velocidad inicial y alcanza una mejor conversión. Los valores p de 0,0015 en la prueba t ($\alpha= 0,05$) para diferencia de medias entre bentonita activada con HCl y la desaluminizada y 0,019 en la comparación contra la activada con ácido sulfúrico, así lo comprueban. Por su parte, la comparación entre bentonita desaluminizada y la activada con H_2SO_4 da un valor p de 0,04.

El comportamiento de la bentonita activada con HCl 5N se comparó con el de la bentonita activada con resina de intercambio iónico. Los resultados se presentan en la figura 8.

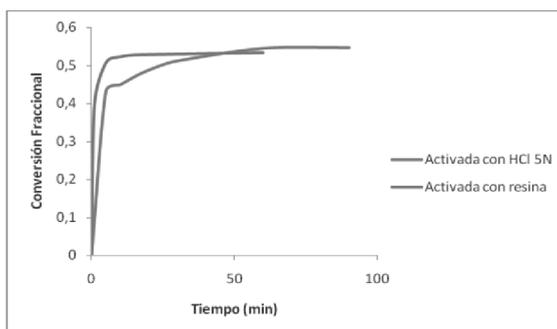


Figura 8. Comparación entre reacciones catalizadas con bentonitas activadas con resina y por ataque directo, 15% de exceso de etanol, 30 °C y 5% de catalizador

De la figura 8 queda claro que no hay diferencia significativa entre el desempeño de los dos catalizadores. El valor $p = 0,867$ obtenido en la prueba t así lo muestra.

Por último, en la figura 9 se puede comparar el comportamiento de la bentonita activada de la resina de intercambio iónico y del catalizador CaCl_2 .

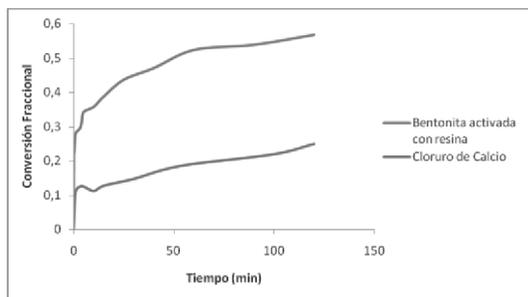


Figura 9. Comparación entre reacciones catalizadas con CaCl_2 y bentonitas activadas con resina de intercambio

La diferencia entre el desempeño del catalizador propuesto en este trabajo y el cloruro de calcio es notoria y la prueba t lo confirma, puesto que t obtiene un resultado de $p = 7,49 \times 10^{-5}$.

Caracterización del Acetal Obtenido

Los resultados de las pruebas que se efectuaron al producto obtenido de las reacciones y posteriormente purificado son los siguientes: Densidad. El valor reportado en la literatura (Adkins, 1926) es d_4^{20} 0,823 g/mL y d_4^{20} 0,8254 g/mL según (Meskens, 1999). El valor obtenido a 17°C es 0,823 g/mL.

Índice de refracción. (Adkins, 1926) reporta 1,38193 a 20 °C, Meskens (1999) reporta 1,3682 a la misma temperatura. El valor que se obtuvo a 17°C es 1,3860.

Temperatura de ebullición a 560 mmHg. Según Adkins (1926) y Meskens (1996) la temperatura de ebullición a 560 mmHg es de 92,3 °C, mientras que el obtenido es 93 °C. La diferencia puede deberse a la variación de las condiciones atmosféricas en Bogotá D.C.

Espectro infrarrojo. Se realizó en un espectrómetro Perkin Elmer FT-RS Paragon 500. El espectro obtenido presenta una banda característica de los acetales en la zona de 1100 cm^{-1} . La comparación del espectro obtenido y el reportado Aldrisch (1975) muestra que son muy similares.

Resonancia Nuclear Protónica, RMN. Se realizó esta prueba puesto que el espectro infrarrojo da una imagen de los grupos funcionales que contiene una molécula orgánica, pero escasa información sobre la parte hidrocarbonada de la misma. La RMN sí permite hacer un recuento de los diferentes tipos de protones, en el sentido de ambiente magnético, que se asocian con los átomos de hidrógeno presentes en una molécula.

La estructura del 1,1-dietoxietano permite ver que en él se encuentran cuatro tipos de protones no equivalentes magnéticamente, que deben aparecer en el espectro como un doblete, un triplete y dos cuartetos, uno de ellos situado en la zona izquierda del espectro.

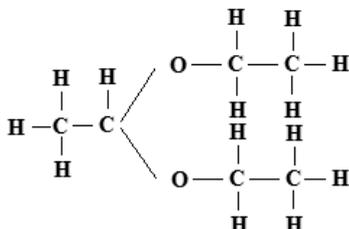


Figura 10. Estructura del 1,1 - Dietoxietano

El espectro muestra la presencia de un doblete en la zona de 1,38 ppm, superpuesto con un triplete en 3,6 ppm y que corresponde a los dos grupos metilo; un triplete, cuya multiplicidad, podría deberse a la superposición de cuartetos o a la de los efectos conformacionales de la estructura, debido a protones de los dos grupos adyacentes a los átomos de oxígeno y, por último, un cuarteto en los 4,8 ppm debido al átomo de carbono unido a los dos átomos de oxígeno. Este espectro corresponde a la estructura del 1,1- dietoxietano.

Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13. Estos espectros proporcionan una descripción de los átomos de carbono de una molécula. La estructura del acetal muestra cuatro clases de átomos de carbono (en el sentido de ambiente magnético) que deben reportar cuatro señales en el espectro.

El espectro obtenido tiene una señal en 15 ppm (los dos grupos metileno), otra en 19,62 ppm debida al primer carbono, una tercera en 60,29 ppm correspondiente a los dos carbonos unidos al átomo de oxígeno y una señal desplazada hacia los 99,19 ppm debida al átomo de carbono unido a dos átomos de oxígeno.

CONCLUSIONES

Las pruebas de caracterización físicas y espectroscópicas realizadas al producto obtenido permiten concluir que es posible lograr 1,1-dietoxietano a partir de etanol y acetaldehído, utilizando catalizadores obtenidos a partir de la activación ácida de la bentonita proveniente del Valle del Cauca y que estos mostraron ser significativamente más eficientes que el catalizador comúnmente utilizado, CaCl_2 . No obstante, se debe considerar que aunque pueden obtenerse bentonitas ácidas igualmente eficientes mediante activación por ataque directo con HCl 5N o por intercambio con resina iónica, este último método es el recomendado puesto que evita los pasos de lavado de la bentonita para eliminar cloruros (etapa complicada en extremo por la peptización de la bentonita).

En cuanto a las condiciones de operación, se tiene que la temperatura apropiada para la reacción es de 30 °C, aunque también puede efectuarse a 17 °C con buena velocidad y conversión. Cuál de los reactivos se utilice en exceso no es un factor estadísticamente significativo, como tampoco lo es el porcentaje de catalizador (con los niveles estudiados). Estos hechos son importantes porque en caso de una aplicación industrial se puede implementar a temperatura ambiente en el Valle del Cauca o en Bogotá D.C y emplear la relación de alimentación y porcentaje de catalizador más convenientes desde el punto de vista económico: estequiométrica y 1%.

Por último, puesto que los reactivos necesarios para la reacción, etanol y acetaldehído, pueden obtenerse de la caña de azúcar y la bentonita también se encuentra presente en el Valle del Cauca, se tiene una alternativa para explorar en búsqueda de un mayor desarrollo del sector agroindustrial colombiano asociado al cultivo de caña de azúcar.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADKINS, H and Nissen, B. 1926. Obtention and separation of Acetal. J Am Chem Soc. Vol 44, 2745 – 2749.
- ALDRISCH. 1975. Chemical Company. The Aldrisch Library of Infrared Spectra. Winsconsin.
- BARSHAD, Isaac. 1968. Preparation of H⁺ saturated montmorillonites. Journal of Soil Sci. Soc Am. Vol 52, 38 – 42.
- BEYER., H.K and Borbely – Paine., G. 1994. Solid state dealumination of Zeolites. Stud. Surf. Sci. Cat. Vol 84, 933 – 939.
- CHRISTIDIS G.E., Scott P.W and Dunham A.C. 1997. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. Applied Clay Science. Vol 12, 329 – 347.
- CORREDOR, Y. 1991. Obtención de una arcilla organofílica a partir de bentonita del Valle del Cauca. Trabajo de Grado. Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C.
- CORREDOR., Y y Pinzón., J.A. 1994. Obtención de arcillas organofílicas. Rev. Col. Química. Vol 23, 33.
- CRAMAROSSA., M.; Forti., L.; and Gehelfi., F. 1997. Acetals by AlFe-Pillared Montmorillonite Catalysis. Tetrahedron, Vol 53, No 46, 15889 – 15894.
- DERIBERE., M. 1952. La Bentonita, Las arcillas coloidales y sus usos. Aguilar Ediciones. Madrid.
- HELSEN., J. 1982. Clay Minerals as Solid Acids and their catalytic Properties. Journal of Chemical Education, Vol 59, No 12.

- MESKENS., A. F. 1999. Methods for the preparation of acetals from alcohols or oxiranes and carbonil compounds. Ed Jjansen Pharmaceuticann, Belgium.
- MORRISON., Robert; and Boyd., Robert. 1996. Química Orgánica. Addison Wesley Iberoamericana, 5 ed, Wilmington.
- ORDUZ., Rafael. Futuro libre... de innovación. El Espectador, Bogotá D.C. 28 de Febrero de 2010.
- PINZÓN., JA y Requena., J. 1996. Caracterización y estudio reológico de una bentonita colombiana. Bol, Soc, Esp. Cerámica. Vidr. Vol 35, 337.
- ROBERTS., S.M. 1979. Photoacetylation of aryloxyacetones in metanol or etanol. J. Am. Chem. Soc. Commun, 681.
- SILVA., Germán. 1998. Adsorción selectiva de metales, usando bentonita del Valle del Cauca. Trabajo de Grado. Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C.