

## Síntesis de nopol a partir de $\beta$ -pineno y aceite de trementina con el catalizador Sn-MCM-41

*Edwin Alarcón Durango, Aída Luz Villa de P., Consuelo Montes de Correa\**

(Recibido el 27 de abril de 2005. Aceptado el 8 de noviembre de 2005)

Grupo Catálisis Ambiental. Centro de Excelencia CENIVAM. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Antioquia. A. A. 1226, Medellín, Colombia.

### Resumen

Se obtuvo nopol mediante la reacción de Prins por condensación de  $\beta$ -pineno y paraformaldehído usando el catalizador Sn-MCM-41. El catalizador se sintetizó por deposición química al vapor de una sal precursora de Sn sobre MCM-41. Las reacciones se realizaron partiendo de  $\beta$ -pineno de alta pureza o aceite comercial de trementina. Se evaluó el efecto de varios parámetros en la selectividad a nopol, tales como: la carga de Sn en el catalizador, la cantidad de solvente y catalizador, la temperatura y el tiempo de reacción. Los catalizadores se caracterizaron por DRX, IR, UV-VIS, absorción atómica y área superficial BET. Usando Sn-MCM-41 con bajas cargas de Sn se alcanzaron rendimientos a nopol cercanos a 100% con  $\beta$ -pineno de alta pureza. Partiendo de trementina como fuente de  $\beta$ -pineno y relaciones equimolares de reactivos, se alcanzaron selectividades a nopol hasta del 93%.

----- *Palabras clave:* aceite de trementina,  $\beta$ -pineno, nopol, reacción de Prins, Sn-MCM-41.

## Nopol synthesis from $\beta$ -pinene and turpentine oil over Sn-MCM-41

### Abstract

Nopol was obtained by the Prins condensation of  $\beta$ -pinene and paraformaldehyde over Sn-MCM-41. The catalyst was synthesized by chemical vapor deposition using a Sn salt over MCM-41. Reactions were carried out using either high purity  $\beta$ -pinene or turpentine oil as a starting material. The effect of catalyst Sn loading, temperature, type of solvent, catalyst amount, and reaction time on nopol selectivity was studied. Catalyst samples were characterized by XRD, IR, UV-VIS, elemental

---

\* Autor de correspondencia. Teléfono: +57+4+210 66 05, fax: +57+4+210 66 09, Correo electrónico: cmontes@udea.edu.co (C. Montes de Correa).

analysis and BET surface area. Low Sn loaded Sn-MCM-41 yields near 100% nopol with high purity  $\beta$ -pinene; whereas using turpentine as  $\beta$ -pinene source, nopol selectivities up to 93% were attained for equimolar ratios of reactants.

----- *Key words:* turpentine oil,  $\beta$ -pinene, nopol, Prins reaction, Lewis acid, Sn, MCM-41.

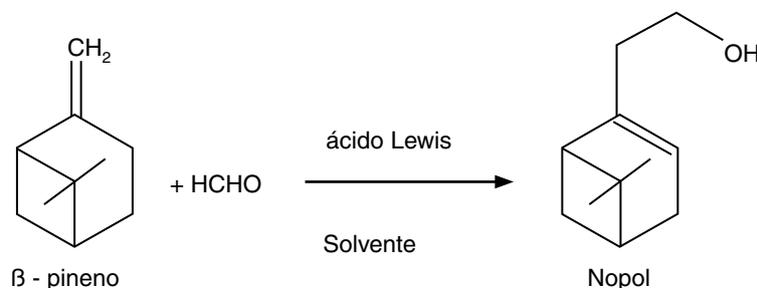
## Introducción

El aceite de trementina es un líquido incoloro obtenido por destilación de la resina extraída de los árboles de pino [1], la cual se usa principalmente en la fabricación de pegamentos, fijadores y solventes de pinturas, en la producción de alcanfor, materiales de limpieza, tinturas, resinas y soluciones desengrasantes [1]. Debido a que el aceite de trementina está constituido principalmente por  $\alpha$ - y  $\beta$ -pineno, también se usa como materia prima en la síntesis de fragancias [2]. El  $\beta$ -pineno es un monoterpene bicíclico de fórmula molecular  $C_{10}H_{16}$ , empleado principalmente en la producción de mirceno y geraniol [3], resinas terpénicas [4, 5], y como precursor para producir acetato de nopilo, el cual se utiliza para la elaboración de perfumes [4].

La reacción de Prins entre  $\beta$ -pineno y paraformaldehído en presencia de un ácido Lewis es la base para la síntesis de nopilo (figura 1) [6, 7]. El nopilo es un compuesto de gran utilidad en la industria agroquímica para la producción de pesticidas, jabones perfumados y productos de hogar [8]. Tradicionalmente la síntesis de nopilo se ha realizado por reacción a alta temperatura y mediante catálisis en fase homogénea con ácidos Lewis como el  $ZnCl_2$ . Sin embargo, en este proceso se utilizan solventes clorados y se producen gran cantidad de subproductos [6, 7], lo que constituye una desventaja dadas las estrictas regulaciones ambientales existentes en cuanto a la disposición de desechos y al uso, transporte y almacenamiento de reactivos peligrosos [9]. Aunque los sistemas catalíticos heterogéneos generalmente presentan

menor actividad catalítica, debido a problemas de difusión y transferencia de masa y calor, estos sistemas son preferidos porque permiten obtener altas selectividades hacia el producto deseado, fácil recuperación y reutilización, condiciones moderadas de reacción, sustitución de reactivos peligrosos y reducción de desechos. Esto implica que los procesos catalíticos sean más limpios, eficientes y generalmente más económicos que los procesos tradicionales [9, 10].

Recientemente, el Grupo Catálisis Ambiental de la Universidad de Antioquia, reportó la síntesis del catalizador Sn-MCM-41, mediante deposición química al vapor (CVD, de sus siglas en inglés Chemical Vapor Deposition) de  $SnCl_4$  sobre el material mesoporoso MCM-41 y su aplicación en la síntesis en fase heterogénea de nopilo a partir de paraformaldehído y  $\beta$ -pineno, obteniéndose una conversión de 99,6% y selectividad a nopilo de 98% bajo las siguientes condiciones de reacción: 0,5 mmol de  $\beta$ -pineno, 1 mmol de paraformaldehído, 25 mg de Sn-MCM-41 (catalizador con 0,51 mmol Sn/g de soporte), 1 mL de tolueno, 90 °C, 6,5 h [11]. Posteriormente, U. Pillai y E. Sahle Demessie [12] reportaron la síntesis de nopilo utilizando un material mesoporoso de fosfato de hierro como catalizador en fase heterogénea. Con este sistema catalítico, se obtuvo un rendimiento de nopilo del 100% utilizando 0,1 g de catalizador, 10 mL de acetonitrilo, 5 mmol de  $\beta$ -pineno y 10 mmol de paraformaldehído a 80 °C y 4 horas de reacción. Aunque el Fe es más deseable desde el punto de vista ambiental con respecto al Sn, la síntesis del fosfato requiere muchas más etapas



**Figura 1** Reacción de Prins para la síntesis de nopilo

en comparación con la síntesis de Sn-MCM-41; adicionalmente, se utiliza ácido fluorhídrico el cual presenta un alto grado de peligrosidad. Con ambos sistemas se alcanzan altos rendimientos de nopol; sin embargo, con el sistema basado en hierro la temperatura y el tiempo de reacción fueron menores. Otro aspecto por considerar es la cantidad de metal requerido para obtener rendimientos a nopol de 100%, se necesitan 55  $\mu\text{mol}$  de Fe/mmol de  $\beta$ -pineno comparado con 1  $\mu\text{mol}$  de Sn/mmol de  $\beta$ -pineno. Luego, se requieren estudios adicionales de dichos sistemas para determinar relativamente cuál de estos sistemas heterogéneos tiene más ventajas.

En este artículo se reporta la síntesis de nopol a partir de  $\beta$ -pineno (grado reactivo) y aceite de trementina (comercial), con el catalizador Sn-MCM-41 en fase heterogénea. La carga de Sn fue variada entre 31 y 822  $\mu\text{mol}$  Sn/g catalizador. Adicionalmente, partiendo de aceite de trementina se determinó el efecto de la cantidad de solvente, la cantidad de catalizador, el tiempo y la temperatura de reacción en la selectividad a nopol.

## Parte experimental

### Materiales y reactivos

Bromuro de miristiltrimetilamonio o cetrimida (MTABr,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ , 99% p), cloruro estánico ( $\text{SnCl}_4$ , 99,995% p),  $\beta$ -pineno (99% p) y paraformaldehído (95% p) fueron marca Aldrich. Tolueno (99,5% p) y acetona (99,5% p) fueron de Mallinckrodt; tetraetilortosilicato (TEOS, 98% p) de Acros Organics; hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 28-30% p) de EM Science y aceite de trementina (39% peso de  $\beta$ -pineno y 52% peso de  $\alpha$ -pineno) de GMP.

### Síntesis del catalizador Sn-MCM-41

El procedimiento de síntesis del soporte, MCM-41, se basó en el método reportado por Grün y colaboradores [13]. En una síntesis típica, se disolvieron 2,2 g de MTABr en 120 mL de agua desionizada y luego 10,6 mL de hidróxido de amonio al 28%.

Posteriormente, se agregó gota a gota 10 g de TEOS. Después de agitar una hora, el sólido insoluble se separó por filtración, se lavó con abundante agua desionizada, se secó en estufa por una noche a 100 °C y se calcinó a 550 °C por 5 horas en una mufla.

El material Sn-MCM-41 se sintetizó de acuerdo con el procedimiento reportado previamente [11]: en un reactor DGC (siglas de su nombre en inglés *Dry Gel Conversion*) se agregaron entre 9,4-600  $\mu\text{L}$  de  $\text{SnCl}_4$  y 0,5 g de MCM-41 tratada previamente a 100 °C; el autoclave se calentó durante 8 horas a 100 °C bajo condiciones estáticas y luego se enfrió con agua. El catalizador se lavó con agua destilada para remover los iones cloruro remanentes en la muestra sólida, se secó a 100 °C por una noche y se calcinó a 550 °C por 5 horas en una mufla. El material Sn-SiO<sub>2</sub> se sintetizó usando el mismo procedimiento descrito, pero en lugar de MCM-41 se utilizó sílica gel como soporte.

### Caracterización de los catalizadores

Los materiales sintetizados se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), usando un difractómetro AXS Brucker provisto con una lámpara de cobre. El espectro IR de los catalizadores se obtuvo con un espectrómetro Mattson FTIR 5000. El área superficial BET, se registró en un equipo ASAP 2010. El análisis ultravioleta visible (UV-VIS) se efectuó en un equipo Perkin Elmer Lambda 9 UV/VIS/NIR. El contenido de Sn se determinó por absorción atómica en un equipo Philips PU9200.

### Ensayos catalíticos

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un recipiente cerrado de vidrio de 3 mL provisto de un agitador magnético, el cual se introdujo en un baño de aceite, cuya temperatura se mantuvo a  $90,0 \pm 0,5$  °C con ayuda de un controlador de temperatura IKA ETS-D4 Fuzzy. Las condiciones típicas de reacción con  $\beta$ -pineno de alta pureza fueron: 25 mg de catalizador Sn-MCM-41 (o 3 mg de  $\text{SnCl}_4$  en fase homogénea), 0,5 mL de tolueno, 0,5 mmol de paraformaldehído y

0,25 mmol  $\beta$ -pineno, 90 °C, 1 h. Las condiciones típicas de reacción con aceite de trementina fueron: 6-25 mg de catalizador, 0-0,5 mL de tolueno, 0,5 mmol de paraformaldehído y 0,5 mmol  $\beta$ -pineno, 70-100 °C, 1-7 h. Los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases VARIAN STAR 3400, equipado con un detector de ionización de llama FID, un automuestreador VARIAN CP 8200 y una columna capilar DB-1 de 0,32 mm diámetro interior, 50 m longitud y 1,20  $\mu$ m de espesor. Para determinar la conversión y selectividad usando  $\beta$ -pineno grado reactivo se empleó el método de normalización de áreas y para las mezclas con trementina se utilizó el método de estándar externo. Después de reacción, los catalizadores se recuperaron por filtración y se lavaron a 40 °C por 30 min con suficiente acetona, antes de ser reutilizados.

## Análisis de resultados y discusión

### Síntesis de los catalizadores

En la tabla 1 se muestra el contenido de Sn de los materiales sintetizados. En la figura 2 se presentan los difractogramas de MCM-41 y de muestras de Sn-MCM-41 de diferente composición. Como puede observarse en la figura 2, en cada uno de los materiales se identifican los picos característicos de MCM-41 [13]. En forma general, se aprecia disminución de la intensidad de los picos a mayor cantidad de Sn depositado; igual tendencia se observa con el área superficial. El área superficial de los catalizadores Sn-MCM-41 varió entre 1.247-1.072 m<sup>2</sup>/g; por ejemplo, el área superficial del catalizador Sn-MCM-41-1 fue 1.194 m<sup>2</sup>/g.

En la figura 3 se observa que el espectro IR de MCM-41 y de las muestras Sn-MCM-41 seleccionadas es similar. Sin embargo, la banda a 1.220 cm<sup>-1</sup> se desplaza a 1.240 cm<sup>-1</sup> luego de depositar el Sn. No obstante, parece que el estaño no se incorporó en la estructura del catalizador [14] ya que no se observa desplazamiento de la vibración del enlace T-O-T, 1.096 cm<sup>-1</sup>, hacia longitudes de onda menores.

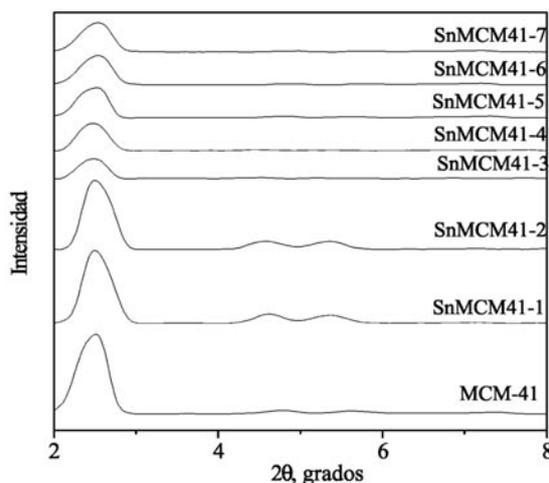


Figura 2 Difractogramas de los catalizadores basados en MCM-41

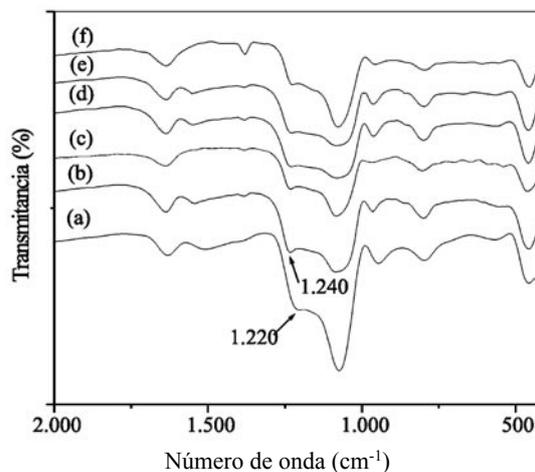


Figura 3 Análisis IR de algunos materiales sintetizados. MCM41 (a), SnMCM41-1 (b), SnMCM41-2 (c), SnMCM41-4 (d), SnMCM41-5 (e), SnMCM41-7 (f)

Los análisis ultravioleta visible (figura 4) de los catalizadores Sn-MCM-41 indican que mientras mayor es el contenido de estaño depositado mayor es la intensidad de la banda a ~230 nm, la cual ha sido atribuida a especies de Sn hexacoordinado [14]; no obstante, el catalizador basado en sílica presenta una banda de absorción amplia a pesar de que su contenido de Sn es bajo. En algunos materiales (SnMCM41-1, SnSiO<sub>2</sub> y SnMCM41-4) se puede observar un hombro a ~280 nm, que ha sido asignado a especies poliméricas de Sn hexacoordinado del tipo O-Sn-O [14].

**Tabla 1** Contenido de Sn de los catalizadores sintetizados

<i>Catalizador</i>	<i><math>\mu\text{mol SnCl}_4/\text{g catalizador}^*</math></i>	<i>% peso Sn (<math>\mu\text{mol Sn/g catalizador}</math>)**</i>
SnMCM41-1	160	0,37 (31,0)
SnMCM41-2	160	0,76 (64,4)
SnMCM41-3	320	0,86 (72,3)
SnMCM41-4	640	1,06 (90,0)
SnMCM41-5	1.280	5,35 (450,0)
SnMCM41-6	2.540	5,87 (490,0)
SnMCM41-7	5.090	9,76 (822,0)
Sn-SiO <sub>2</sub>	160	0,37 (31,0)

\* Cantidades usadas durante la síntesis.

\*\* Contenido de Sn determinado por absorción atómica.

### Ensayos catalíticos

#### *Ensayos catalíticos usando como materia prima $\beta$ -pineno de alta pureza*

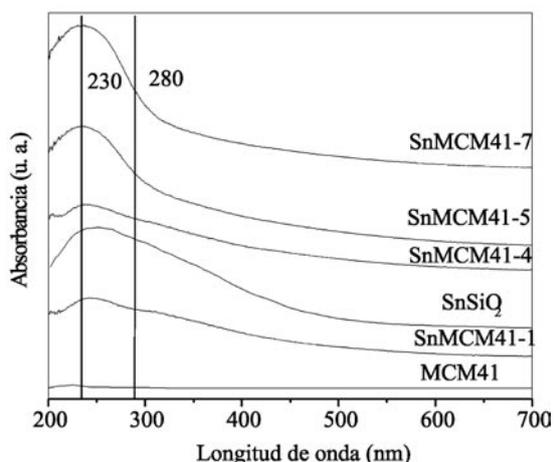
En los ensayos catalíticos realizados en fase homogénea con SnCl<sub>4</sub>, en atmósfera de nitrógeno para evitar la presencia de humedad, se obtuvo conversión total de  $\beta$ -pineno a otros productos diferentes del nopol. Estos resultados indicarían que la reacción en presencia de tolueno podría no ser adecuada para la obtención del alcohol insaturado, ya que en la literatura se ha reportado su síntesis mediante la reacción de Prins en

condiciones anhidras y en presencia de solventes halogenados o éter [7].

En la tabla 2 se presenta la actividad catalítica de los materiales sintetizados en la producción de nopol con  $\beta$ -pineno de alta pureza. Se observa que la actividad catalítica de los materiales con menor contenido de Sn (SnMCM41-1 a SnMCM41-4) es mejor que la obtenida con los de mayor contenido de Sn. Esto indica que la actividad de los catalizadores no influye tanto el contenido de Sn sino la naturaleza de las especies; como se observó en los análisis UV-vis de los catalizadores SnMCM41-1 y SnMCM41-4 presentan especies de Sn del tipo O-Sn-O hexacoordinadas, que pueden estar contribuyendo a este comportamiento. Además, con tiempo de reacción menor se alcanzaron resultados comparables a los reportados previamente con este sistema en fase heterogénea [11].

Los resultados de la tabla 2 muestran que para obtener un rendimiento a nopol del 100% se requiere 1 mmol de Sn/mmol de  $\beta$ -pineno y 1 h, comparado con 856 mmol de Fe/mmol de  $\beta$ -pineno y 4 h requerido con el catalizador de fosfato de hierro [12]; esto indica que el catalizador de Sn es mucho más activo que el catalizador de Fe.

La actividad de los catalizadores con bajo contenido de Sn (SnMCM41-1 y SnMCM41-3) reutilizados se presenta en la tabla 3. Ambos



**Figura 4** Espectro UV-vis de los materiales sintetizados

catalizadores presentan disminución progresiva de la conversión desde la primera reutilización. Sin embargo, luego de calcinar el catalizador SnMCM41-1 la actividad catalítica se recupera, lo que indicaría que una de las posibles causas de desactivación de este material sea la presencia de sustancias retenidas luego de reacción, las cuales son removidas por calcinación. Los demás catalizadores también fueron susceptibles de desactivación; por ejemplo, el catalizador SnMCM41-5 disminuye su rendimiento de nopol 10% luego de la primera reutilización.

Los resultados de la tabla 2 muestran que la heterogeneización del SnCl<sub>4</sub> en MCM-41 permitió convertir un ácido Lewis, corrosivo y sensible a la humedad, en un catalizador ambientalmente más amigable y activo para la síntesis selectiva de nopol en presencia de solventes no halogenados y con la posibilidad de ser recuperado y regenerado para reutilizarlo posteriormente.

#### *Ensayos catalíticos con aceite de trementina*

En la tabla 4 se compara la actividad catalítica utilizando dos fuentes de β-pineno: β-pineno grado reactivo (98%) y aceite de trementina (39% peso de β-pineno). El mejor desempeño

del catalizador basado en MCM-41 comparado con el basado en sílica, puede deberse al mayor contenido de Sn y las propiedades mesoporosas de la MCM-41 que facilitan la difusión de moléculas grandes. La menor actividad obtenida con aceite de trementina se puede atribuir a la competencia por los sitios activos del catalizador del β-pineno y el paraformaldehído con otros compuestos presentes en el aceite de trementina. No obstante, se ha reportado que catalizadores ácidos promueven reacciones de isomerización [15-21] y polimerizaciones [5] de terpenos.

#### **Efecto de la cantidad de tolueno**

Al variar la cantidad de tolueno de 0 a 0,5 mL por cada 0,5 mmol de β-pineno y con relaciones estequiométricas de β-pineno/paraformaldehído, la conversión permanece aproximadamente constante y la mayor selectividad a nopol (~85%) se obtiene con 0,1 y 0,25 mL de tolueno (figura 5). Se observa además que las menores selectividades de nopol se obtuvieron cuando se alcanzaron las mayores conversiones de β-pineno. Es claro que usando el aceite de trementina y en ausencia de solvente es posible la síntesis de nopol con el sistema catalítico estudiado; sin embargo, los resultados sugieren que es

**Tabla 2** Comparación de la actividad catalítica con β-pineno puro\*

<i>Catalizador</i>	<i>% conversión β-pineno</i>	<i>% selectividad nopol</i>
SnMCM41-1	99,3	98,7
SnMCM41-2	83,0**	100,0**
SnMCM41-3	98,7	98,4
SnMCM41-4	96,7	98,1
SnMCM41-5	95,2	98,5
SnMCM41-6	96,7	97,8
SnMCM41-7	83,8	92,4
Sn-SiO <sub>2</sub>	37,0**	100,0**

\* Condiciones de reacción: 25 mg de catalizador, 0,5 mL de tolueno, 0,5 mmol de paraformaldehído y 0,25 mmol β-pineno, 90 °C, 1 h.

\*\* 12,5 mg de catalizador, 0,5 mmol β-pineno, 90 °C, 1 h.

**Tabla 3** Reutilización de los catalizadores SnMCM41-1 y SnMCM41-3\*

Reutilización	SnMCM41-1		SnMCM41-3	
	% conversión $\beta$ -pineno	% selectividad nopol	% conversión $\beta$ -pineno	% selectividad nopol
Fresco	99,3	98,7	97,8	99,8
1. <sup>a</sup>	94,2	99,6	95,2	97,4
2. <sup>a</sup>	91,5	99,9	93,3	99,9
3. <sup>a</sup>	91,2	99,9	91,3	99,5
4. <sup>a</sup>	87,2	99,4		
5. <sup>a</sup>	99,7**	95,4**		
6. <sup>a</sup>	98,8	98,9		

\* Condiciones de reacción: 25 mg de catalizador, 0,5 mL de tolueno, 0,5 mmol de paraformaldehído y 0,25 mmol  $\beta$ -pineno, 90 °C, 1 h.

\*\* Después de la 4.<sup>a</sup> reutilización el catalizador recuperado se calcinó a 550 °C durante 5 h.

**Tabla 4** Síntesis de nopol con SnMCM41-2 y SnSiO<sub>2</sub> partiendo de diferentes fuentes de  $\beta$ -pineno\*

Fuente de $\beta$ -pineno	SnMCM41-2		SnSiO <sub>2</sub>	
	% conversión $\beta$ -pineno	% selectividad nopol	% conversión $\beta$ -pineno	% selectividad nopol
$\beta$ -pineno 98% p	82,8	100,0	37,0	100,0
Aceite de trementina	69,1	93,1	32,3	64,8

\* Condiciones de reacción: 12,5 mg de catalizador, 0,5 mL de tolueno, 0,5 mmol de paraformaldehído y 0,5 mmol  $\beta$ -pineno, 90 °C, 1 h.

necesario el solvente para propiciar el acceso a sitios en el catalizador requeridos para la formación de nopol y disminuir así los problemas difusionales.

#### **Efecto de la cantidad de catalizador**

Las mayores cantidades de catalizador favorecieron la conversión de  $\beta$ -pineno pero se obtuvieron menores selectividades a nopol (figura 6). El aumento en la conversión fue mayor con cantidades de Sn-MCM-41 entre 6 y 12,5 mg; adicionalmente, con 12,5 mg de catalizador se obtuvo la máxima selectividad a nopol. La conversión de  $\alpha$ -pineno como la de  $\beta$ -pineno, aumentó con el contenido de catalizador; esto puede indicar que los sitios activos promueven también otras reacciones como las de isome-

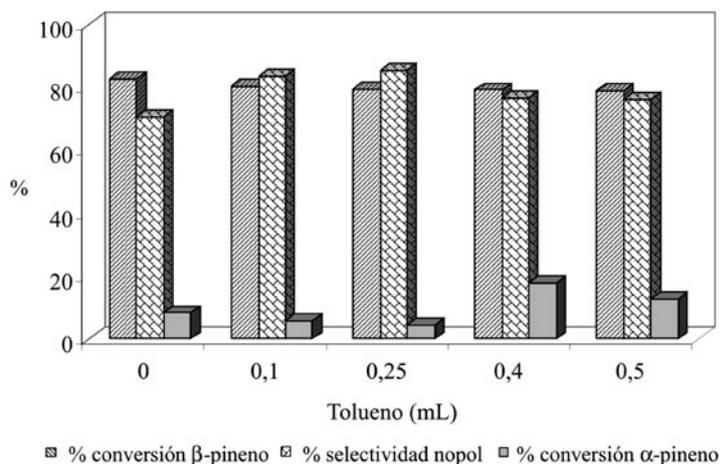
rización y oligomerización, disminuyendo de esta forma la selectividad al nopol.

#### **Efecto de la temperatura de reacción**

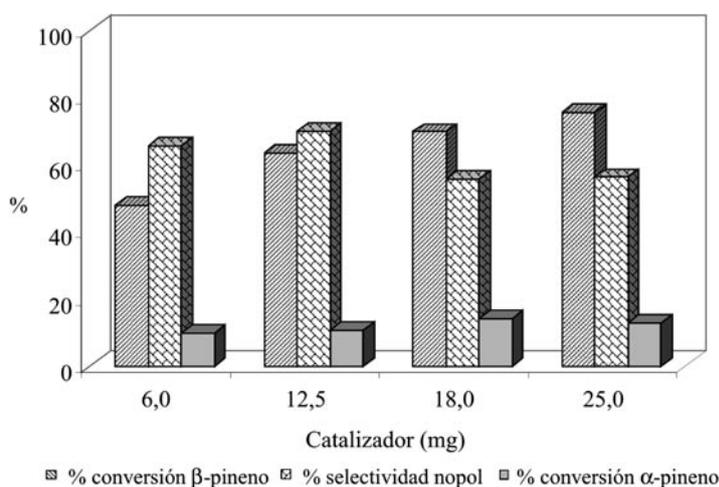
Al aumentar la temperatura de reacción se favorece la conversión de  $\beta$ -pineno y  $\alpha$ -pineno (figura 7), pero se presenta un máximo de selectividad a 90 °C (70%). El incremento de la conversión es mayor entre 70 y 80 °C, comparado con los otros intervalos.

#### **Efecto del tiempo de reacción**

El efecto del tiempo de reacción se evaluó con el catalizador SnMCM41-1 (figura 8). La selectividad a nopol aumenta con el tiempo y tiende a estabilizarse alrededor del 55% después de 3,5 h de reacción. Se observa que la conversión de



**Figura 5** Efecto de la cantidad de tolueno en la síntesis de nopal. Condiciones de reacción: 25 mg de SnMCM41-2, 0,5 mmol de paraformaldehído y 0,5 mmol β-pineno, 90 °C, 1 h



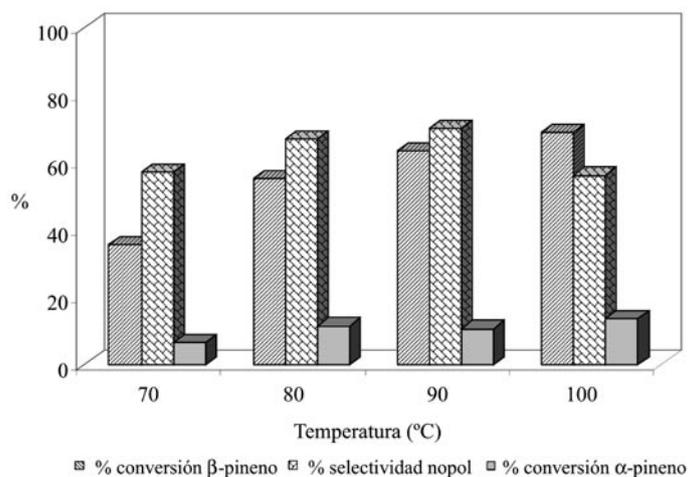
**Figura 6** Efecto de la cantidad de catalizador en la síntesis de nopal. Condiciones de reacción: catalizador SnMCM41-2, 0,1 mL de tolueno, 0,5 mmol de paraformaldehído y 0,5 mmol β-pineno en aceite de trementina, 90 °C, 1 h.

β-pineno aumenta con el tiempo de reacción, alcanzando un valor de aproximadamente 77% en 7 horas. En el trabajo anterior, con β-pineno de alta pureza y una relación de HCHO: β-pineno de 2, se obtuvo una conversión de 99% luego de 6,5 horas [11]; adicionalmente, los resultados de la tabla 2 indican que la misma conversión de β-pineno puede obtenerse en una hora de reacción. Sin embargo, utilizando aceite de trementina y con relaciones estequiométricas de reactivos no se alcanzó una conversión completa luego de

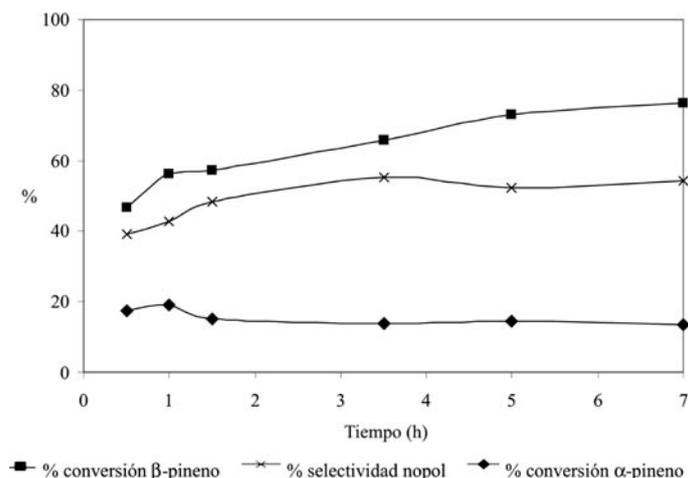
siete horas. Por tanto, parece adecuado utilizar un exceso de paraformaldehído para lograr una conversión más alta de β-pineno.

### **Reutilización del catalizador**

La desactivación del catalizador (figura 9) puede deberse a la disminución del área superficial después de la quinta reutilización, la cual varió de 1.194 a 852 m<sup>2</sup>/g y pudo ser producida por la presencia de sustancias del medio de reacción



**Figura 7** Efecto de la temperatura de reacción en la síntesis de nopol. Condiciones de reacción: 12,5 mg de SnMCM-41-2, 0,1 mL de tolueno, 0,5 mmol de paraformaldehído y 0,5 mmol  $\beta$ -pineno en aceite de trementina, 1 h



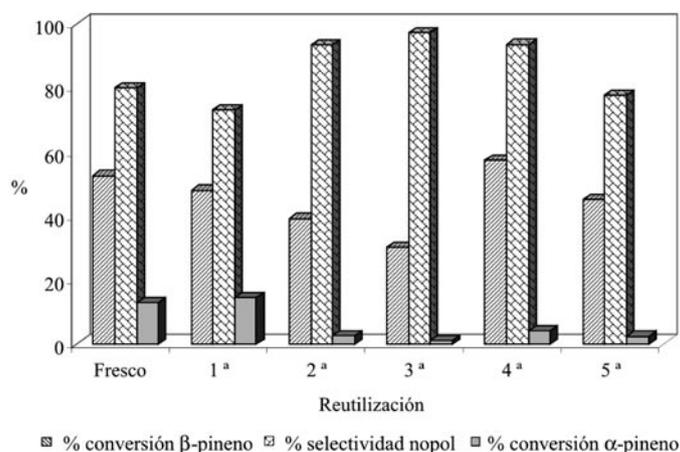
**Figura 8** Efecto del tiempo de reacción en la síntesis de nopol. Condiciones de reacción: 12,5 mg de SnMCM41-1, 0,1 mL de tolueno, 0,5 mmol de paraformaldehído y 0,5 mmol  $\beta$ -pineno en aceite de trementina, 90 °C

retenidas en el catalizador. Un efecto similar de desactivación por la adsorción de sustancias fue reportado por Severino y colaboradores [15] en reacciones de isomerización de  $\beta$ -pineno sobre zeolitas ácidas. Similarmente, Corma y colaboradores al evaluar la actividad de un catalizador de Sn-MCM-41 en la reacción de oxidación Baeyer-Villiger de cetonas [22], encontraron que el catalizador presentaba pérdida progresiva de actividad después de cuatro reutilizaciones y que esta además de recuperarse se mejoraba,

luego de calcinación; los autores atribuyeron este comportamiento a que el catalizador fresco presentaba aun residuos de agente estructurante o productos carbonosos de la síntesis [22].

## Conclusiones

Fue posible sintetizar catalizadores de Sn-MCM-41 con bajas cargas de Sn lo suficientemente activos para la síntesis de nopol en fase heterogénea, exhibiendo ventajas sobre los catalizadores con



**Figura 9** Reutilización del catalizador Sn-MCM-41.

**Nota** Condiciones de reacción: 0,1 g de SnMCM41-1, 0,128 g de paraformaldehído (4 mmol), 4 mmol  $\beta$ -pineno en aceite de trementina y 0,8 mL de tolueno, 90 °C, 1 h. Antes de la cuarta reutilización el catalizador se calcinó a 550 °C por 5 horas

mayores cargas de Sn y los demás sistemas heterogéneos reportados previamente. La retención de reactivos y productos del medio de reacción en el catalizador, está probablemente asociada a la desactivación del catalizador tanto con  $\beta$ -pineno como con aceite de trementina; sin embargo, la calcinación fue un proceso efectivo para regenerar los catalizadores. Las limitaciones asociadas con procesos de difusión y transferencia de masa son aspectos que deben considerarse en la reacción; se encontró que las características mesoporosas de la MCM-41 facilitaron la síntesis de nopol comparado con el catalizador soportado en sílica; adicionalmente, se obtuvo mayor productividad a nopol cuando el sustrato fue  $\beta$ -pineno de alta pureza en vez de trementina.

Fue posible la síntesis de nopol con trementina, en ausencia de tolueno, pero la productividad de nopol mejoró con cantidades adicionales de solvente. El nopol se obtuvo selectivamente (alrededor de 93%) partiendo de aceite de trementina, con relaciones estequiométricas de paraformaldehído y  $\beta$ -pineno, utilizando 0,1 mL de tolueno y 12,5 mg de catalizador Sn-MCM-41 por cada 0,5 mmol de sustrato a 90 °C. Sin embargo, bajo estas condiciones y luego de siete horas de reacción no se alcanzó conversión total

de  $\beta$ -pineno, indicando la conveniencia de un exceso de paraformaldehído para garantizar conversión alta.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a Colciencias y a la Universidad de Antioquia por la financiación a través del Centro de Excelencia CENIVAM, Contrato RC N.º 432-CENIVAM.

## Referencias

1. Universidad de Concepción Chile. *Trementina*. <http://www.udec.cl/sqrt/fich/TREMENT.htm>. Consultado el 14 de noviembre de 2003.
2. S. R. J. Robbins y W. S. A. Matthews. "Los productos menores del bosque. Su valor global es muy importante". *Décima conferencia mundial de la mancomunidad*. Oxford, septiembre de 1974. FAO 2003. <http://www.fao.org/docrep/fl360S/fl360SO2.htm>. Consultado el 10 de julio de 2004.
3. G. Sun. "Turpentine (more than paint thinner!), Applications Chemist". *Separations times* 12, 2 (1998). Agilent Technologies, 2000-2003. <http://www.chem.agilent.com/>. Consultado el 14 de noviembre de 2003.
4. R. E. Kirk y D. F. Othmer. *Encyclopedia of chemical technology*. John Wiley & sons. 2.ª ed. 1963. Vol. 19. p. 803.

5. J. Wiley. "Terpene Resins". *Encyclopedia of Polymer science and technology plastics resins rubbers fibers*. 1.<sup>a</sup> ed. Vol. 13. 1964.
6. J. P. Bain. "Nopol. I. The reaction of  $\beta$ -pinene with formaldehyde". En: *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 68. 1946. pp. 638-641.
7. E. Arundale, L. A. Mikeska. "The olefin-aldehyde condensation. The Prins Reaction". *Chem. Rev.* Vol. 52. N.º 1. 1953. pp. 505-555.
8. K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg. "Common Fragrance and Flavor Materials. Preparation, Properties and Uses". *VCH Verlagsgesellschaft*. 1990. p. 59.
9. R. S. Downing, H. Van Bekkum, R. A. Sheldon. "Zeolites and related materials for the solid-acid catalyzed production of fine chemicals". En: *Cattech* Vol. 2. 1997. pp. 95-109.
10. A. Corma, E. García. "Lewis acids: from conventional homogeneous to green homogeneous and heterogeneous catalysis". En: *Chem. Rev.* Vol. 103. 2003. pp. 4307-4366.
11. A. L. Villa de P.; E. Alarcón; C. Montes de C. "Synthesis of Nopol over MCM-41 catalysts". En: *Chem. Commun.* 2002. pp. 2654-2655.
12. U. R. Pillai, E. Sahle Demessie. "Mesoporous iron phosphate as an active, selective and recyclable catalyst for the synthesis of nopol by Prins condensation". En: *Chem. Commun.* 2004. pp. 826-827.
13. M. Grün, K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi. "Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology". En: *Microporous Mater.* Vol. 27. 1999. pp. 207-216.
14. K. Chaudhari, T. K. Das, P. R. Rajmohanam, K. Lazar, S. Sivasanker, A. J. Chandwadkar. "Synthesis, characterization and catalytic properties of mesoporous Tin-containing analogs of MCM-41". En: *J. Catal.* Vol. 183. 1999. pp. 281-291.
15. A. Severino, J. Vital, L. S. Lobo, L. S. "Isomerization of  $\alpha$ -pinene over  $\text{TiO}_2$ : kinetics and catalyst optimization". En: *M. Guisnet et al. Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III*. Elsevier Science Publishers. 1993. pp. 685-693.
16. A. Severino, A. Esculcas, J. Rocha, J. Vital, L. S. Lobo. "Effect of extra-lattice aluminium species on the activity, selectivity and stability of acid zeolites in the liquid phase isomerisation of  $\alpha$ -pinene." En: *Applied Catalysis A: General*. Vol. 142. 1996. pp. 255-278.
17. J. C. van der Waal, H. Van Bekkum, J. M. Vita. "The hydration and isomerization of  $\alpha$ -pinene over zeolite beta. A new coupling reaction between  $\alpha$ -pinene and ketones". En: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Vol. 105. 1996. 185-192.
18. D. V. Banthorpe, D. Whittaker. "Rearrangements of pinane derivatives". En: *Q. Rev. Chem. Soc.* Vol. 20. 1966. pp. 373-387.
19. G. J. Gainsford, C. Hosie, R. J. Weston, N. B. Milestone. "Reactions of pinenes over zeolites". En: *Proceedings of 15<sup>th</sup> Meeting of North American Catalysis Society*. Illinois. May 18-22. 1997. p. 132.
20. V. P. Wystrach, L. H. Barnum, M. Garber. "Liquid phase catalytic isomerization of  $\alpha$ -pinene". En: *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 79. 1957. pp. 5786-5790.
21. G. L. Kaiser. "Isomerization of alpha-pinene to beta-pinene with neutralized alumina-supported catalyst". *USA Patent N.º 4000208*. December 28. 1976.
22. A. Corma, M. T. Navarro, M. Renz. "Lewis acidic Sn (IV) centers-grafted onto MCM-41- as catalytic sites for the Baeyer-Villiger oxidation with hydrogen peroxide". En: *Journal of Catalysis*. Vol. 219. 2003. pp. 242-246.