



UNIVERSIDAD TÉCNICA PARTICULAR DE LOJA

La Universidad Católica de Loja

ÁREA BIOLÓGICA Y BIOMÉDICA

TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

**Transformación catalítica del aceite de palo santo sobre zeolita
faujasita HY**

TRABAJO DE TITULACIÓN

AUTORA: Capa Camacho, Verónica Lilibeth

DIRECTORA: López de García, Carmen Milena, PhD.

LOJA – ECUADOR

2019



Esta versión digital, ha sido acreditada bajo la licencia Creative Commons 4.0, CC BY-NY-SA: Reconocimiento-No comercial-Compartir igual; la cual permite copiar, distribuir y comunicar públicamente la obra, mientras se reconozca la autoría original, no se utilice con fines comerciales y se permiten obras derivadas, siempre que mantenga la misma licencia al ser divulgada. <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.es>

2019

APROBACIÓN DE LA DIRECTORA DEL TRABAJO DE TITULACIÓN

Doctora.

Carmen Milena López de García

DOCENTE DE LA TITULACIÓN

De mi consideración:

El presente trabajo de titulación: **Transformación catalítica del aceite de palo santo sobre zeolita faujasita HY** realizado por Capa Camacho Verónica Lilibeth ha sido orientado y revisado durante su ejecución, por cuanto se aprueba la presentación del mismo.

Loja, 8 de enero de 2019.

.....
PhD. Carmen Milena López de García

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS

Yo, **Verónica Lilibeth Capa Camacho** declaro ser autora del presente trabajo de titulación: Transformación catalítica del aceite de palo santo sobre zeolita faujasita HY de la Titulación de Ingeniería Química, siendo Carmen Milena López directora del presente trabajo; y eximo expresamente a la Universidad Técnica Particular de Loja y a sus representantes legales de posibles reclamos o acciones legales. Además, certifico que las ideas, conceptos, procedimientos y resultados vertidos en el presente trabajo investigativo, son de mi exclusiva responsabilidad.

Adicionalmente declaro conocer y aceptar la disposición del Art. 88 del Estatuto Orgánico de la Universidad Técnica Particular de Loja que en su parte pertinente textualmente dice: "Forman parte del patrimonio de la Universidad la propiedad intelectual de investigaciones, trabajos científicos o técnicos y tesis de grado o trabajos de titulación que se realicen con el apoyo financiero, académico o institucional (operativo) de la Universidad".

.....
Autora: Capa Camacho Verónica Lilibeth

Cédula: 1106059247

DEDICATORIA

El presente trabajo de investigación lo dedico a Dios y a la Virgen del Cisne por ser los guías de mi vida, luego a mis padres, Mireya y Juan por haber confiado en mis capacidades, quienes contribuyeron a la culminación de la presente carrera profesional, a mis hermanos, Ximena y Sebastián por el apoyo necesario en los momentos de debilidad y felicidad, a mis abuelitos, Vicente y Hortensia por brindarme sus sabios consejos, por mostrarme fortaleza, paciencia, humildad y amor, por enseñarme a valorar la salud y la vida, por enseñarme a creer y confiar en Dios en los momentos más felices y más difíciles; dedico también este trabajo a mis amigos en general quienes estuvieron presentes en toda mi vida Universitaria y ayudándome a ser cada día mejor.

Con amor,
Verónica Lilibeth.

AGRADECIMIENTO

A ti Dios te doy las gracias por dame mis talentos y capacidades, el tiempo, los recursos, las personas indicadas, los obstáculos y los retos, gracias porque cada uno de ellos me ayudaron a culminar con éxito mi carrera profesional, Agradezco a la Virgen del Cisne por haber puesto en el sendero de mi vida a las personas correctas a quienes quiero expresar mi sincero agradecimiento.

A la Dra. Milena López de García, en su calidad de Directora de Tesis, quien, con su experiencia, conocimientos, humildad, predisposición y buena voluntad, ha ayudado a desenvolverme en el campo de la investigación, apoyándome, dirigiéndome, buscando alternativas y soluciones frente a los obstáculos que se han presentado, mi más sincero agradecimiento.

A la Mgtr. Ximena Jaramillo y al Dr. Eduardo Valarezo, en su calidad de miembros designados del tribunal por las correcciones debidas al presente trabajo de titulación.

Al Mgtr. James Calva, por su paciencia brindada durante todo el proceso experimental de mi trabajo de fin de carrera.

A mis padres, Mireya Soledad y Juan Guillermo, a mis Hermanos, Ximena Katherine y Juan Sebastián, por su apoyo incondicional.

A mis compañeros, con quienes he trabajado en equipo y hemos escrito juntos una historia de lucha, sacrificio y constantes retos.

A mis amigos, quienes estuvieron apoyándome moralmente durante mis estudios siendo incondicionales y alentándome día a día.

De todo corazón les doy mis más sinceros agradecimientos.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CARÁTULA.....	I
APROBACIÓN DE LA DIRECTORA DEL TRABAJO DE TITULACIÓN.....	ii
DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS.....	iii
DEDICATORIA.....	iv
AGRADECIMIENTO.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
ÍNDICE DE TABLAS.....	x
NOMENCLATURA.....	xi
RESUMEN.....	1
ABSTRACT.....	2
INTRODUCCIÓN.....	3
OBJETIVOS.....	5
Objetivo General.....	5
Objetivos específicos.....	5
CAPITULO I.....	6
1. MARCO TEÓRICO.....	6
1.1. Palo Santo.....	7
1.2 Aceite esencial.....	7
1.3 Terpenos.....	7
1.3.1 Terpinoleno.....	8
1.3.2 α -Terpineno.....	8
1.3.3 γ -Terpineno.....	9
1.3.4 ρ -Cimeno.....	9
1.4 Limoneno.....	9
1.4.1 Reacciones del Limoneno.....	10
1.4.1.1 Isomerización de Limoneno.....	10
1.4.1.2 Epoxidación: óxido de limoneno.....	11
1.4.1.3 Obtención de ρ -Cimeno a partir de limoneno.....	12
1.5 Las Zeolitas.....	14
1.5.1 Estructura de las zeolitas.....	14
1.5.2 Zeolita sintéticas tipo Faujasita: X ó Y.....	16
1.5.3 Carácter Ácido y Básico de Zeolita.....	17
1.5.4 Propiedades y Aplicaciones de las zeolitas.....	18
1.5.4.1 Adsorción.....	18
1.5.4.2 Intercambio iónico.....	19
1.5.4.3 Actividad catalítica.....	20
1.6 Técnicas de caracterización.....	20
1.6.1 Difracción de Rayos X.....	20

1.6.2	Fluorescencia de Rayos X	22
1.6.3	Acidez Total (NH ₃).....	22
1.7	Cromatografía de gases con espectrómetro de masas.	23
1.8	Conversión y Selectividad de reacción.....	24
1.9	Regeneración de Catalizador.....	24
CAPITULO II:		26
2. MATERIALES Y MÉTODOS		26
2.1	Preparación de Catalizador.....	27
2.1.1	Obtención de la zeolita HY.....	27
2.2	Técnicas de caracterización.....	28
2.2.1	Difracción de rayos X.....	28
2.2.2	Fluorescencia de Rayos X (FRX).....	29
2.2.3	Área Específica.....	29
2.2.4	Análisis de acidez total:.....	30
2.3	Experiencias catalíticas.....	30
2.3.1	Pruebas catalíticas.....	30
2.3.2	Prueba en blanco.....	31
2.3.3	Análisis de reactivo y productos de reacción.....	31
2.3.4	Efecto de la relación Mc/Ma.....	32
2.3.5	Efecto del tiempo de reacción.....	32
2.3.6	Regeneración de Catalizador.....	32
2.4	Procesamiento de datos.....	32
2.4.1	Análisis cualitativo y cuantitativo.....	32
CAPITULO III		33
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES		33
3.1	Preparación de Catalizador.....	34
3.1.1	Obtención de la Zeolita HY.....	34
3.2	Técnicas de caracterización.....	34
3.3	Experiencias Catalíticas.....	37
3.3.1	Análisis de los reactivos.....	37
3.3.2	Prueba en blanco con el aceite de Palo Santo.....	38
3.3.3	Prueba catalítica con Limoneno.....	38
3.3.4	Influencia de la relación masa de catalizador/masa de aceite (Mc/Ma), en la transformación del aceite de Palo Santo.....	41
3.3.5	Influencia del tiempo de reacción en la transformación del aceite de Palo Santo.	44
3.3.6	Pruebas catalíticas con zeolita sódica.....	50
3.3.7	Prueba de recuperación del catalizador usado en la prueba catalítica.	51
CONCLUSIONES		52
RECOMENDACIONES		54

BIBLIOGRAFÍA	55
ANEXOS:	59
Anexo 1.....	60
Anexo 2.....	60
Anexo 3.....	61

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Reacciones del Limoneno	10
Figura 2. Reacciones del limoneno	12
Figura 3. Cadena de reacción: a) Desproporción del limoneno b) Isomerización c) Desproporción de terpenos intermedios d) Deshidrogenación de p-cymeno y e) Deshidrogenación del anillo, del limoneno.	13
Figura 4. (a) Unidad estructural primaria. (b) Unidades estructurales secundarias. (c) Unidades estructurales terciarias.	15
Figura 5. Ejemplo del proceso de formación de la estructura de una zeolita	16
Figura 6. Estructura de una Zeolita tipo Y.	16
Figura 7. Reacción de Zeolita en forma sódica a ácida.	17
Figura 8. Formación de sitios ácidos de Brönsted	18
Figura 9. Espectro de difracción de rayos X correspondiente a FAU NaY.	22
Figura 10. Zeolita Comercial LZY-52.....	27
Figura 11. Intercambio con Cloruro de Amonio a la zeolita comercial LYZ-52.....	27
Figura 12. Lavado con agua destilada de la Zeolita intercambiada al vacío.	28
Figura 13. Prueba con Nitrato de Plata de zeolita intercambiada.	28
Figura 14. Vista general del equipo de Difracción de polvo de rayos X.	29
Figura 15. Equipo de Fluorescencia de Rayos X.....	29
Figura 16. Equipo para medir el área específica Chemisorb 2720	30
Figura 17. Equipo de reflujo para la reacción de Aceite-Zeolita.....	31
Figura 18. Cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas	32
Figura 19. Esquema del proceso de obtención de zeolita HY	34
Figura 20. Patrones de DRX de las zeolitas NaY y HY	35
Figura 21. Acidez de zeolita sódica comercial LYZ-52	37
Figura 22. Acidez de zeolita protónica HLYZ-52	37
Figura 23. Distribución de productos en la reacción de limoneno.	40
Figura 24. Esquema de reacción para el limoneno	41
Figura 25. Variación de la concentración de limoneno y felandreno en función del tiempo de reacción y la relación Mc/Ma.	44
Figura 26. Variación de la conversión de limoneno en función del tiempo de reacción y la relación Mc/Ma.....	46
Figura 27. Distribución de productos en función del tiempo de reacción y la relación Mc/Ma.....	48
Figura 28. Selectividad de productos en función del tiempo de reacción y la relación Mc/Ma.....	49

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características de la Zeolita LZY-52 en forma sódica y forma protónica.....	36
Tabla 2. Acidez de Zeolita Faujasita LZY52 Y HLZY52	36
Tabla 3. Composición de los reactivos usados en las pruebas: aceite de Palo Santo y Limoneno.....	38
Tabla 4. Composición de la mezcla de reacción a 0.5 y 1 h, comparada con la composición inicial de limoneno.....	39
Tabla 5. Porcentaje de conversión de limoneno y % de selectividad de productos en función del tiempo para la reacción con limoneno.....	40
Tabla 6. Composición de la mezcla de reacción para la transformación del aceite de Palo Santo, para Mc/Ma de 0.05 y 0.15, a 0.5 y 2 h de reacción.	42
Tabla 7. Porcentaje de selectividad de productos (% SProducto) y de la conversión del aceite de Palo Santo (% XLimoneno y % XFelandreno), para la relación Mc/Ma 0.05.....	43
Tabla 8. Porcentaje de Selectividad de productos (%Sproducto) y de conversión del aceite de Palo Santo (% XLimoneno y XFelandreno), para la relación Mc/Ma de 0.15...	43
Tabla 9. Composición de la mezcla de reacción para las pruebas catalíticas realizadas con las zeolitas LYZ.52 y Na-LZY-52. (Ma/Mc=0.15, 165°C, 2h de reacción) comparada con la composición del Aceite de Palo Santo sin tratar.	50
Tabla 10. Composición de la mezcla de reacción para las pruebas catalíticas realizadas con las zeolitas HLYZ-52 y HLYZ52R (Mc/Ma=0.05, 165°C, 4h de reacción), comparada con l composición del Aceite de Palo Santo sin tratar.	51
Tabla 11. Propiedades de la zeolita recuperada HLYZ-52R	52
Tabla 12. Composición de la mezcla de la reacción de aceite de Palo Santo con una relación Mc/Ma de 0.05, a 0h, 0.5h, 1h, 1.5h y 2h de reacción.	60
Tabla 13. Porcentaje de conversión de reactantes mayoritarios existentes en el Aceite de Palo y % de selectividad de productos en función del tiempo para la reacción con el mismo con una relación Mc/Ma de 0.05.....	60
Tabla 14. Composición de la mezcla de la reacción de aceite de Palo Santo con una relación Mc/Ma de 0.1, a 0h, 0.5h, 1h, 1.5h y 2h de reacción.	61
Tabla 15. Porcentaje de conversión de reactantes mayoritarios existentes en el Aceite de Palo y % de selectividad de productos en función del tiempo para la reacción con el mismo con una relación Mc/Ma de 0.1.....	61
Tabla 16. Composición de la mezcla de la reacción de aceite de Palo Santo con una relación Mc/Ma de 0.15, a 0h, 0.5h, 1h, 1.5h y 2h de reacción.	62
Tabla 17. Porcentaje de conversión de reactantes mayoritarios existentes en el Aceite de Palo y % de selectividad de productos en función del tiempo para la reacción con el mismo con una relación Mc/Ma de 0.15.....	62

NOMENCLATURA

FRX	Fluorescencia Rayos X
DRX	Difracción de Rayos X
AE	Análisis de Área Específica
AT	Análisis de Acidez Total
CG	Cromatografía de Gases
UHPLC	Cromatografía de líquidos de ultra-alta resolución
LYZ-52	Zeolita comercial faujasita tipo Y sódica (NaY)
HLYZ-52	Zeolita comercial faujasita tipo Y protónica (HY)
LDL	Lipoproteínas de baja densidad
α	Alfa
β	Beta
ρ	Para (patrones de sustitución)
γ	Gamma
SiO ₂	Dióxido de silicio
AlO ₂	Dióxido de aluminio
Å	Angstrom
OH	Hidróxido
mmol	Milimol
°C	Grados centígrados
H ⁺	Sitios ácidos Brönsted
NH ₄ ⁺	Amonio
NaZ	Zeolita sódica
H ⁺ Z	Zeolita protónica
NH ₃	Amoniacó
Li ⁺	Catión Litio
Na ⁺	Catión Sodio
K ⁺	Catión potasio
Rb ⁺	Catión rubidio
Cs ⁺	Catión cesio
N ₂	Nitrógeno
He	Helio
m ²	Metros cuadrados
g	Gramos
H ₂ S	Ácido Sulfhídrico

CO	Monóxido de carbono
$^{\circ}\theta$	Grados teta
Cr_{DRX}	Porcentaje de cristalinidad
Int.	Intensidad
d_{hkl}	Distancia entre planos de reflexión presentando los índices de Miller h-k-l.
λ	Longitud de onda de la radiación de RX.
θ	Angulo correspondiente a la línea de difracción de índices h, k, l.
FAU	Faujasita
a_0	Parámetro de celda
Si	Silicio
Al	Aluminio
TPD	Temperature Programmed Desorption
TCD	Thermal Conductivity Detector
Ar	Argón
He	Helio
H ₂	Hidrógeno
FID	Detector de ionización de flama
n_{R0} y n_R	Número de moles de reactivo inicial y al tiempo t, respectivamente
t	Tiempo
h	Horas
Mc/Ma	Masa catalizadora / Masa aceite
mL	Mililitros
STP	Condiciones estándar
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la transformación del aceite esencial de Palo Santo en fase líquida, usando como catalizador una zeolita comercial tipo Y. La zeolita fue llevada a la forma protónica y caracterizada mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX), Difracción de Rayos X (DRX), análisis de Área Específica (AE) y análisis de Acidez Total (AT). La reacción del aceite catalizada por la zeolita HY se realizó en un sistema por carga en fase líquida, sin el uso de solvente, a presión atmosférica y ebullición bajo reflujo. El análisis de los productos de reacción fue realizado mediante Cromatografía de Gases (CG) con un detector de espectrometría de masas. En las pruebas con catalizador se observó un aumento en la conversión de los componentes principales del aceite, limoneno y felandreno, al incrementar la relación masa catalizador/masa aceite (Mc/Ma) y el tiempo de reacción. Relaciones Mc/Ma bajas favorecieron la isomerización para menores conversiones y al aumentar esta relación se obtuvo mayor conversión y mayor proporción de los productos denominados Otros. Se comprobó la factibilidad de recuperar el catalizador usado.

PALABRAS CLAVES: Aceite esencial, *Bursera Graveolens*, Zeolita tipo Y, Catalizador, Selectividad, Isomerización de Limoneno.

ABSTRACT

In the present work, the transformation of the essential oil of Palo Santo in liquid phase was studied, using as catalyst a commercial type Y zeolite. The zeolite was taken to the proton shape and characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), specific area analysis (AE) and Total Acidity (TA) analysis. The reaction of the oil catalyzed by the HY zeolite was carried out in a system by loading in liquid phase, without the use of solvent, at atmospheric pressure and boiling under reflux. The analysis of the reaction products was performed by Gas Chromatography (GC) with a mass spectrometry detector. In the tests with catalyst, an increase in the conversion of the main components of the oil, limonene and phellandrene was observed, increasing the mass ratio catalyst / mass oil (M_c / M_a) and the reaction time. Low M_c / M_a ratios favored isomerization for lower conversions and as this ratio increased, greater conversion was obtained and a higher proportion of products called Others. The feasibility of recovering the used catalyst was checked.

KEYWORDS: Essential oil, *Bursera Graveolens*, Zeolite type Y, Catalyst, Selectivity, Limonene Isomerization.

INTRODUCCIÓN

En el trabajo propuesto, se estudia la transformación del aceite de palo santo sobre una zeolita ácida HY. Uno de los principales componentes del aceite de palo santo es el limoneno. La isomerización del limoneno ocurre por catálisis ácida, por lo que se espera que la reacción del aceite con la zeolita HY produzca una mezcla de Terpinenos y Terpinolenos, que podrían potenciar las aplicaciones del aceite de palo santo.

El presente trabajo se desarrolla en 3 capítulos, el primer capítulo hace referencia al marco teórico el cual trata sobre el estudio del estado del arte de este tema. El segundo capítulo trata sobre la metodología a utilizar en este estudio y los materiales para poder llevar a cabo la investigación, además se describen las técnicas correspondientes para la caracterización de la zeolita y las pruebas catalíticas zeolita-aceite. En el capítulo 3 se expone el análisis de los resultados obtenidos durante todo el proceso de investigación. Finalmente se exponen las principales conclusiones derivadas del trabajo, sus respectivas recomendaciones y las referencias bibliográficas utilizadas.

La importancia de la presente investigación es la generación de conocimientos sobre posibles rutas catalíticas empleando zeolitas, para la transformación del aceite de palo santo en productos que podrían mejorar sus propiedades. Las zeolitas son la base de una variedad de catalizadores utilizados en procesos industriales de transformación de hidrocarburos, tales como isomerización y craqueo. Por otra parte, los productos de isomerización del limoneno, compuesto mayoritario en el aceite de palo santo, son compuestos valiosos ampliamente utilizados como aditivos para alimentos, cosméticos o productos farmacéuticos. En la isomerización de limoneno, se puede obtener γ -Terpineno, α -Terpineno y terpinoleno con amplias aplicaciones: bactericida, fungicida, viricida, neurotónico o sedante, espasmolítico, antiinflamatorio y diuréticos. Los terpinolenos se han utilizado durante toda la historia como antiséptico natural, pero sin duda el potencial oculto más impresionante de terpinolenos es el de combatir el cáncer, este terpeno ayuda a prevenir daños por oxidación en las células y otras moléculas, y también se ha detectado su capacidad para combatir y reducir la proliferación celular de algunos tipos de cáncer.

Las plantas son fábricas químicas bajo el comando bioquímico y genético, ellas forman compuestos químicos sintetizados donde cumplen funciones no esenciales en ellas. Estos compuestos se pueden usar después de varios pasos de aislamiento y purificación, la diversidad de propiedades biológicas ha alentado una profunda investigación como medicamentos, antibióticos, insecticidas y herbicidas entre otras.

Por otro lado, la pérdida de biodiversidad e inclusive la destrucción de bosques naturales, representan dos grandes problemas si se desea producir estos productos químicos en gran escala. La mayoría de los procesos industriales aplicados hasta ahora se basan en el método

de catálisis homogénea, lo que genera cantidades sustanciales de desechos ácidos peligrosos. La catálisis heterogénea, menos estudiada en este dominio, podría ofrecer soluciones para la isomerización de limoneno, ofreciendo oportunidades relacionadas con la mejora de los rendimientos y la selectividad de estos procesos. Afortunadamente existe una creciente búsqueda por nuevos procesos catalíticos para la producción de química fina a partir de recursos renovables, entre los diferentes procesos basados en fuentes renovables se encuentran los productos de química fina a partir de terpenos los cuales son de gran uso industrial. Así mismo la catálisis con zeolita se está expandiendo en las áreas de síntesis de productos químicos especiales y finos.

OBJETIVOS

Objetivo General

Estudiar la transformación del aceite de palo santo en fase líquida, empleando zeolita Faujasita tipo Y en su forma ácida como catalizador.

Objetivos específicos

- Preparar la forma ácida de la zeolita comercial LYZ-52.
- Caracterización de la zeolita protónica con el fin de determinar las propiedades fisicoquímicas comparadas con la zeolita original y el efecto del tratamiento realizado.
- Evaluar la actividad catalítica de la zeolita protónica en la reacción en fase líquida del aceite de palo santo, a temperatura de ebullición y presión atmosférica.
- Evaluar el efecto de la relación masa de catalizador/masa de aceite y del tiempo de reacción sobre la conversión del aceite y la distribución de productos.
- Evaluar la posibilidad de recuperación y reutilización del catalizador usado en la reacción.

CAPITULO I

1. MARCO TEÓRICO

1.1. Palo Santo.

La especie *Bursera Graveolens* denominada Palo Santo es una planta nativa de las costas ecuatorianas y peruanas la cual significa “árbol santo o sagrado”.

El árbol tiene un significado especial en las prácticas chamánicas y es venerado por su complejidad y los efectos en los niveles físico, emocional, mental y espiritual. Se utiliza para elevar los espíritus, limpieza profunda y protección poderosa. A menudo se usa como ayuda en muchos tipos de prácticas meditativas y muchas personas informan que estimula la glándula pineal. Tiene un fuerte aroma a madera con un matiz cítrico y su presencia definitivamente se puede sentir en una habitación. El uso popular de esta planta es conocido como por ejemplo la madera seca como sahumerio y para espantar mosquitos. (Vacancela , 2012)

1.2 Aceite esencial.

Los aceites esenciales son mezclas complejas conformadas por una gran variedad de componentes como: alcoholes, cetonas, éteres, aldehídos, terpenos, fenilpropanos y otros compuestos, aunque con menor frecuencia siempre en proporciones más pequeñas.

Todos son hidrocarburos y sus correspondientes derivados oxigenados, aunque también pueden contener nitrógeno o azufre. Generalmente son compuestos de bajo peso molecular con solubilidad limitada en agua. Son destilados generalmente por arrastre con vapor, contiene fracciones líquidas volátiles las cuales son las responsables del aroma de las plantas y son de suma importancia en las industrias. (Martínez, 2001)

1.3 Terpenos.

Con el nombre de terpenos se conoce a un grupo importante de componentes vegetales que tienen un origen biosintético común. Todos, aunque con estructuras químicas muy distintas proceden de la condensación, en número variable de unidades de isopreno, un hidrocarburo de 5 átomos de carbono. La llamada regla del isopreno ha permitido clasificarlos y estudiarlos, pero realmente los terpenos no derivan del isopreno ya que éste nunca se ha encontrado como producto natural.

Los terpenos, cuando contienen oxígeno son conocidos como terpenoides o isoprenoides, considerado como el grupo más grande de compuestos naturales, con más de 30 000 estructuras conocidas. Su nombre proviene de la trementina debido a que los primeros compuestos aislados provienen de la misma.

Los terpenos se clasifican por el número de unidades de isopreno de las que se derivaron biogénicamente, aunque posteriormente se haya producido la pérdida o la adición de átomos de carbono. Por lo tanto, hemiterpenos, monoterpenos, sesquiterpenos y diterpenos contienen 1, 2, 3 y 4 unidades de isopreno, respectivamente. Los triterpenos y tetraterpenos contienen 6 y 8 unidades de isopreno, respectivamente. Los monoterpenos son los terpenos más comunes

que se encuentran en los aceites esenciales, seguidos de los sesquiterpenos. Muchos aceites esenciales se componen principalmente de monoterpenos y sesquiterpenos y sus derivados oxigenados. (Thormar, 2011)

1.3.1 Terpinoleno.

El terpinoleno se usa como aditivo alimentario, por ejemplo, en productos horneados, helados, refrescos y dulces. Además, es un componente en agentes de limpieza y desodorantes. También se utiliza para la síntesis de terpinol, 1-metil-4-isopropilideno y ciclohexano-1-ol, y en reacciones de polimerización que proceden en solución acuosa. Terpinoleno también exhibe un efecto calmante. Los estudios sobre este compuesto mostraron que el terpinoleno estimula una parte diferente del cerebro que el limoneno.

La inhalación de terpinoleno afecta la acción del sistema nervioso y la psique humana, como consecuencia, el terpinoleno reduce la tensión y aumentó la sensación de relajación. Por lo tanto, este compuesto podría usarse para tratar trastornos mentales como la depresión. También es un compuesto intermediario en la biosíntesis de Hinocitol (4-isopropil tropolona) por las células de ciprés. Este compuesto tiene actividad antitumoral, propiedades antimicrobianas y antifúngicas.

Los estudios sobre las células del árbol de ciprés sugieren la posibilidad de utilizar este compuesto para la síntesis de derivados de tropolona. (Retajczyk & Wróblewska, 2017)

Terpinoleno es una sustancia altamente lipofílica y posee una buena capacidad antioxidante en los sistemas de pruebas lipofílicas y se pueden enriquecer muy eficazmente en LDL (lipoproteínas de baja densidad) y protegerla de la oxidación. Con el fin de probar el mecanismo por el cual el terpinoleno protege al LDL de la oxidación, se aisló LDL del plasma sanguíneo humano enriquecido en terpinoleno.

En esta preparación, no solo la parte lipídica del LDL está protegida contra la oxidación inducida por cobre, como se demuestra al seguir la formación de dienos conjugados, sino que también se inhibe la oxidación de la parte proteica, ya que la pérdida de la fluorescencia de triptófano se retrasa mucho. Esta inhibición se debe a una oxidación retardada de los carotenoides intrínsecos de LDL, y no, como en el caso de algunos flavonoides, atribuible a una protección del α -tocoferol intrínseco. (Graßmann, Hippeli, Spitzenberger, & Elstner, 2005)

1.3.2 α -Terpineno.

Es un compuesto natural y fragante que se encuentra en naranjas, cilantro y orégano. Gracias a su fragancia refrescante, es ampliamente utilizado en productos alimenticios. α -Terpineno tiene aplicaciones como un compuesto de fragancia en cosméticos y en productos químicos domésticos, también es un componente del aceite de árbol de té y es responsable de las propiedades antioxidantes de este aceite, que permiten su aplicación tópica como agente

antimicrobiano y antiinflamatorio, se usa principalmente para tratar afecciones de la piel como el acné o la micosis. Cuando α -Terpineno se usa como aditivo para alimentos, medicinas y cosméticos, también les proporciona estabilidad oxidativa. Estudios realizados sobre α -Terpineno han demostrado la efectividad de este compuesto en el tratamiento de la infección parasitaria de *Trypanosoma* en caballos. La fina capa de plasma de α -Terpineno se usa para encapsular células solares, lo que las protege de los agentes atmosféricos y la humedad. (Retajczyk & Wróblewska, 2017)

1.3.3 γ -Terpineno

γ -Terpineno es un compuesto monocíclico que demuestra propiedades antimicrobianas. Es sintetizado por ciertas especies de plantas, incluido el arroz, y causa la destrucción de la membrana celular de bacterias que provocan la enfermedad en esta planta, así como en otras especies de plantas. También tiene el potencial de ser utilizado en el tratamiento de aterosclerosis: se sabe que el colesterol malo o LDL, se oxida fácilmente por radicales libres, lo que da lugar a lesiones ateroscleróticas en los vasos sanguíneos; gracias a las propiedades antioxidantes de γ -Terpineno, se puede prevenir la oxidación del LDL, ya que tiene la capacidad de atrapar radicales libres. (Retajczyk & Wróblewska, 2017)

1.3.4 p -Cimeno

El p -Cimeno es la única forma natural de cimeno (un aceite esencial de alcaravea o tomillo). Este compuesto es una materia prima para la síntesis de cresoles. El p -Cimeno también se usa como aditivo para enmascarar olores en jabones y productos industriales. Otra aplicación de este monoterpeno es su transformación en monómeros aromáticos, tales como ácido tereftálico o dimetilestireno. El p -Cimeno se usa como disolvente para colorantes y barnices, como agente de transferencia de calor y como aditivo en fragancias de almizcle y perfumes. (Retajczyk & Wróblewska, 2017)

1.4 Limoneno.

El limoneno está presente en forma natural en algunos árboles y arbustos, es un líquido incoloro a temperatura ambiente. Posee un carbono asimétrico como estereocentro por lo tanto existen dos isómeros ópticos, D- y L limoneno. La presión de vapor del limoneno es alta y su solubilidad en agua es baja, dando un alto valor de la constante de la ley de Henry, que predice una alta tasa de vaporización del limoneno. Al tratarse de dos isómeros, sus olores son distintos ya que el D-limoneno huele a limón mientras que el L-limoneno huele a pino.

El limoneno se utiliza como disolvente para desengrasar los metales antes de la pintura industrial, para la limpieza en la industria electrónica y de la imprenta, y como disolvente en la pintura. Se emplea asimismo como aditivo de sabor y aroma en alimentos, productos de limpieza de uso doméstico y perfumes (Filipsson, Bard, & y Karlsson, 1998).

Uno de los terpenos más estudiados en síntesis orgánica es el limoneno, debido a que tiene un esqueleto de carbono similar al de muchos compuestos biológicamente activos, usados en medicina y en la industria de cosméticos y perfumes. (Malko & Wróblewska, 2016)

1.4.1 Reacciones del Limoneno

El limoneno es un terpeno muy reactivo que puede ser sometido a una variedad de reacciones, tal como se esquematiza en la Figura 1. Entre las diferentes reacciones se tiene:

1.4.1.1 Isomerización de Limoneno

Las reacciones de isomerización generalmente producen mezclas complejas debido a la aparición de reacciones secundarias de desproporcionación, aromatización y polimerización, además de la aromatización de olefinas cíclicas. Se pueden encontrar ejemplos en la literatura sobre la isomerización de limoneno en terpinoleno y terpineno en presencia de ácidos fuertes o catalizadores básicos. Las transformaciones de limoneno en terpinoleno, terpinenos y cimeno mediante catálisis ácida o básica no son procesos selectivos, debido a la gran variedad de reacciones que se producen a través de los diferentes carbocationes y carbaniones formados en estos catalizadores. Esto hace necesaria la destilación intensiva de productos para separar el producto deseado (Corma, Iborra, & Velty, 2007).

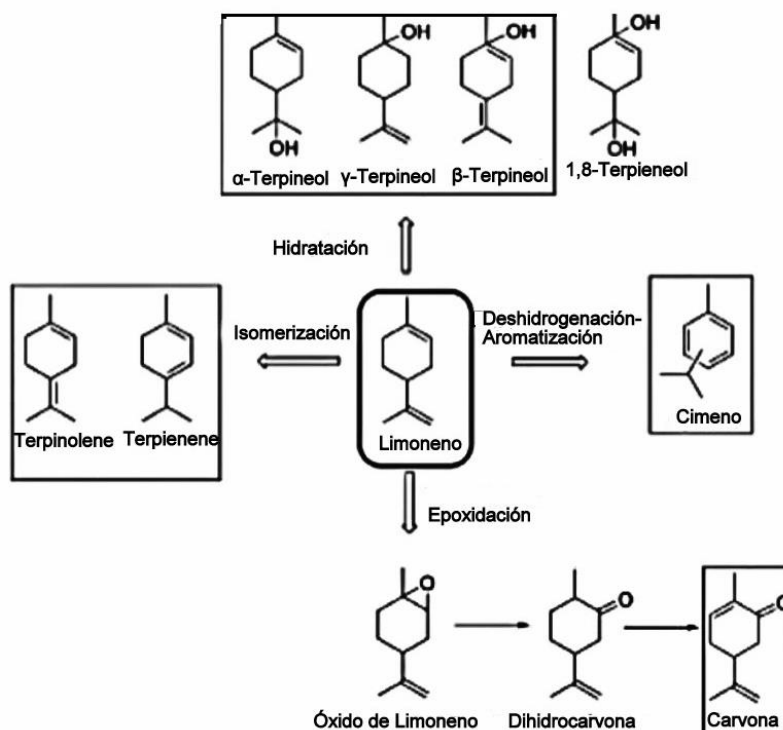


Figura 1. Reacciones del Limoneno

Fuente: (Corma et al., 2007)

Elaboración: (Corma et al., 2007)

Johnson (Patente nº US4551570A, 1985) expone el uso de un catalizador de ácido ortotitánico (H₄TiO₄), para la isomerización de limoneno en fase líquida entre 100 °C y 140°C, usando sistemas por carga entre 1 y 21.5 horas de reacción, para la conversión de limoneno de 41.5% a 61.19% y alta selectividad a terpinoleno 75.84% a 67,09%. (Catrinescu, Fernandes, Castilho, & Breen, 2006) estudian la influencia del intercambio de cationes en arcillas, para la transformación de limoneno a 150°C para producir productos de transformación de isomerización (Terpinoleno, α -Terpineno, γ -Terpineno), productos de desproporción (p -Cimeno y p -Mentenos). Existe en la bibliografía un número considerable de trabajos sobre la isomerización de este compuesto.

1.4.1.2 Epoxidación: óxido de limoneno.

El óxido de limoneno, también conocido como limoneno-1,2-epóxido o monóxido de limoneno, se puede encontrar en fuentes naturales y se usa en fragancias (Comelli, Ponzi, & Ponzi, 2005). El caso de la epoxidación catalítica de limoneno ha sido objeto de muchas investigaciones recientes motivadas por sus usos en fragancias, perfumes y aditivos alimentarios.

La epoxidación de limoneno es una reacción interesante desde varios puntos de vista. El material de partida es barato y abundante, contiene un centro quiral natural, el producto puede ser útil en la síntesis orgánica y desde un punto de vista fundamental, el limoneno se puede utilizar como un modelo conveniente para estudiar la doble inducción asimétrica. (Pinto, Dupont, Souza, & Gusmão, 2008)

En la Figura 2 se muestran las reacciones potenciales que pueden ocurrir durante la epoxidación de limoneno. Allí podemos ver que no será una tarea fácil encontrar un catalizador de epoxidación selectivo, capaz de trabajar a altos niveles de conversión (Corma et al., 2007).

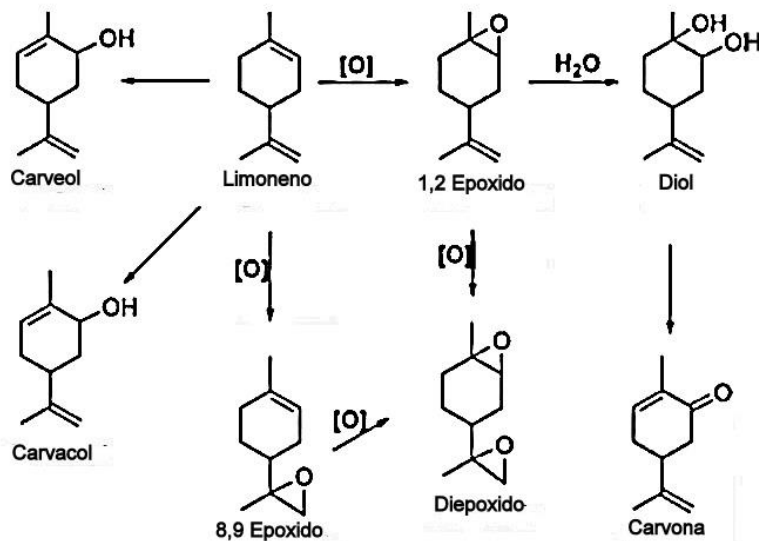


Figura 2. Reacciones del limoneno
Fuente: (Corma et al., 2007)
Elaboración: (Corma et al., 2007)

Como resultado de la revisión de la literatura, el proceso de epoxidación de limoneno es muy complicado porque aparte de la formación de reacción principal de 1,2-epoxilimoneno, también pueden ocurrir reacciones secundarias en este proceso y se observa la formación de los siguientes productos: 1,2-epoxilimoneno diol, 8,9-epoxilimoneno, 8,9 epoxilimoneno diol, carvone, carveol, diepóxido (1,2 y 8,9), el diol de este epóxido, perillal, ácido perilílico y alcohol perilílico. (Wróblewska, 2014)

1.4.1.3 Obtención de *p*-Cimeno a partir de limoneno.

El *p*-Cimeno es una molécula importante. Se utiliza como material de partida para la síntesis de *p*-Cresol y como intermediario en la síntesis de sustancias de Química fina, para perfumes, fungicidas y pesticidas, así como para mejorar el olor de los productos industriales y como disolvente de colorantes y barnices. La conversión de limoneno en *p*-cimeno es una ruta verde prometedora porque el limoneno es un subproducto barato de la industria de los cítricos. Esta conversión requiere catalizadores sólidos con doble funcionalidad, es decir, sitios ácidos para la desproporción-isomerización y sitios metálicos para la etapa posterior de deshidrogenación implicada en todo el proceso. (Lycourghiotis, y otros, 2018)

La isomerización, la desproporción y la polimerización son catalizadas por los sitios ácidos a través de los mecanismos del ión carbenio. Las pequeñas moléculas intermedias mencionadas anteriormente se deshidrogenan luego en sitios metálicos. Como la etapa de deshidrogenación es endotérmica, se requieren temperaturas relativamente altas para obtener rendimientos aceptables en *p*-Cimeno. (Lycourghiotis et al., 2018)

En catalizadores ácidos sin una función metálica, también se ha observado la formación de p-Cimeno. Para explicar este comportamiento, se propone que el limoneno se isomeriza a terpinenos y terpinolenos, ocurriendo después reacciones de transferencia de hidrógeno (reacción de desproporción), que originan Mentenos y p-Cimeno. Esta es una reacción bimolecular con un estado de transición voluminoso que requiere catalizadores con poros grandes, por lo que estará limitada en catalizadores microporosos (Yilmazoğlu & Akgün, 2018). Catrinescu (2006) y colaboradores informaron que hay tres vías de reacción competitivas (isomerización, desproporción y polimerización).

La figura 3 es un esquema de la reacción en 5 pasos (a, b, c y e), de la transformación de limoneno en p-Cimeno, la reacción comienza con la isomerización de limoneno a otros terpenos (α -Terpineno, γ -Terpineno, Terpinoleno, iso-Terpinoleno) a través de la migración del doble enlace exocíclico al anillo (b). Esto es seguido por deshidrogenación de anillo (e). La desproporción de limoneno (a) y los terpenos intermedios anteriormente mencionados (c) a 3-Menteno, p-Ment-1-eno, p-Mentano y p-Cimeno seguido de su deshidrogenación a p-Cimeno (d) (Makarouni, y otros, 2018). La desproporción del limoneno en los dienos se produce como la principal vía de reacción, ya que se detectan cantidades casi iguales de p-Cimeno y p-Menteno (Cui, Jingjing, Zhicheng, & Chen, 2016)

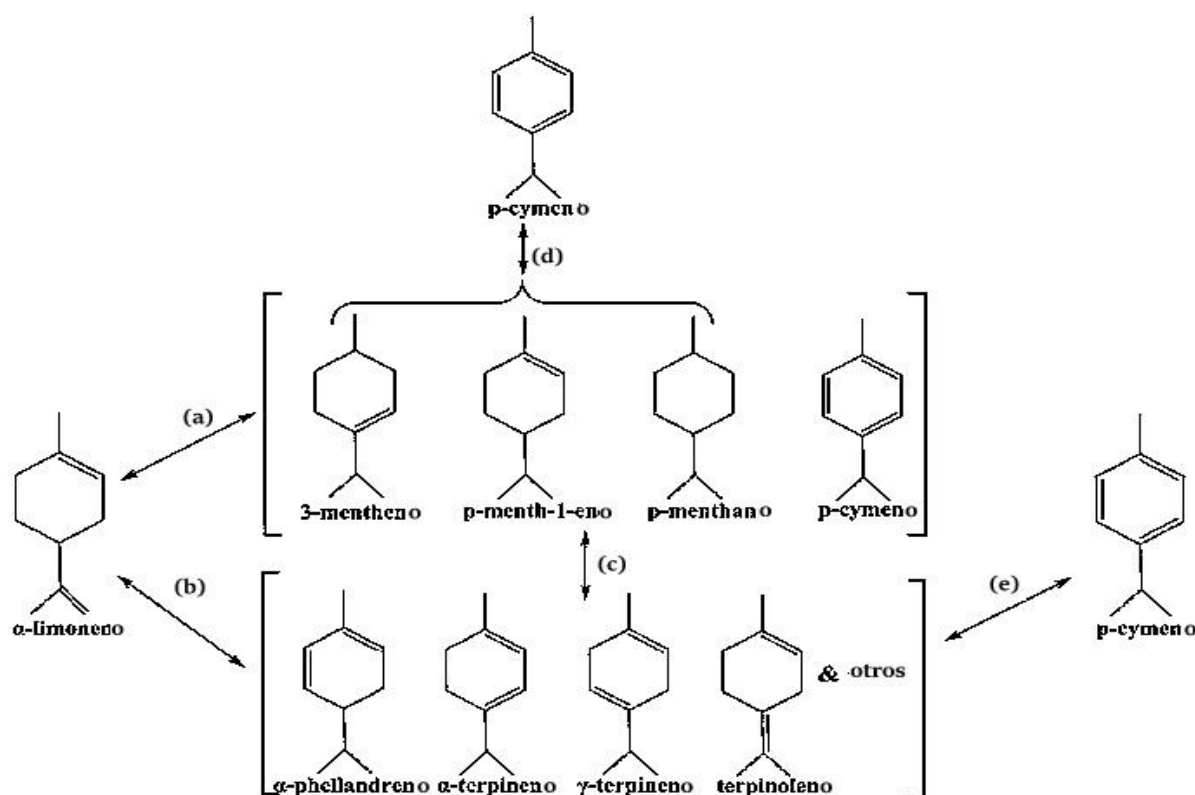


Figura 3. Cadena de reacción: a) Desproporción del limoneno b) Isomerización c) Desproporción de terpenos intermedios d) Deshidrogenación de p-cimeno y e) Deshidrogenación del anillo, del limoneno.

Fuente: (Makarouni et al., 2018)

Elaboración: (Makarouni et al., 2018)

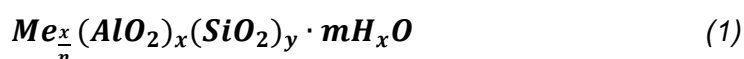
Trabajos recientes han reportado la obtención de p-Cimeno en zeolitas microporosas como la mordenita, sin la formación de mentenos, para la reacción de limoneno en presencia de aire. Los autores proponen que, en estos casos, el limoneno se isomeriza en los sitios ácidos en terpinenos y terpinolenos, y luego ocurre una deshidrogenación oxidativa, considerada no catalítica, que produce p-Cimeno. Al realizar la reacción en atmosfera de nitrógeno no ocurre la formación de p-Cimeno, lo que es un argumento de peso en la ruta de reacción propuesta. (Lycourghiotis et al., 2018)

1.5 Las Zeolitas.

El término "zeolita" fue utilizado inicialmente para designar a una familia de minerales naturales que presentaban como propiedades particulares, el intercambio de iones y la deshidratación reversible de agua. Esta última propiedad dio origen al nombre genérico de zeolita, el cual deriva de dos palabras griegas, *zeo*: que ebulle, y *lithos*: piedra (Gomez, 2001). Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos hidratados, que pueden ser de origen natural o sintético. Las zeolitas naturales se formaron como resultado de las erupciones volcánicas mediante reacciones hidrotérmicas de rocas volcánicas de silicio y ricas en álcalis. (Jiménez, 2004). Este origen, dio lugar al estudio de la síntesis de zeolitas a partir de soluciones acuosas que contienen silicio y aluminio, bajo condiciones alcalinas y temperaturas moderadas de hasta 200 °C, obteniendo zeolitas sintéticas en el laboratorio.

1.5.1 Estructura de las zeolitas.

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de fórmula general:



La estructura tiene una relación de oxígeno a metal de 2, con tetraedros de composición neta (SiO₂) y (AlO₂) y una carga negativa igual al número de átomos de aluminio en posiciones estructurales. La estructura mostrada en la Figura 4 (a) consiste en una red tridimensional de tetraedros con átomos centrales de silicio o aluminio (átomos T), oxígenos (O) en los vértices. Estos tetraedros (unidad fundamental) se enlazan por sus átomos de oxígeno originando estructuras poliédricas (poliedros simples) que constituyen las estructuras secundarias en la Figura 4(b). Finalmente, estos poliedros se unen formando las estructuras terciarias más o menos complejas mostradas en la Figura 4(c) Las diferentes formas de coordinación de los tetraedros, así como la relación silicio/aluminio originan los distintos tipos de zeolitas, alguno de ellos presentados en la Figura 5. En este proceso, se van formando cavidades o canales de distinto tamaño, donde se alojan cationes y moléculas de agua, que están conectados

entre sí por medio de aberturas o poros de dimensiones constantes. Cada átomo de aluminio que sustituye isomórficamente a uno de silicio proporciona una carga negativa, la cual se neutraliza con las cargas positivas que aportan los cationes. (Gomez, 2001).

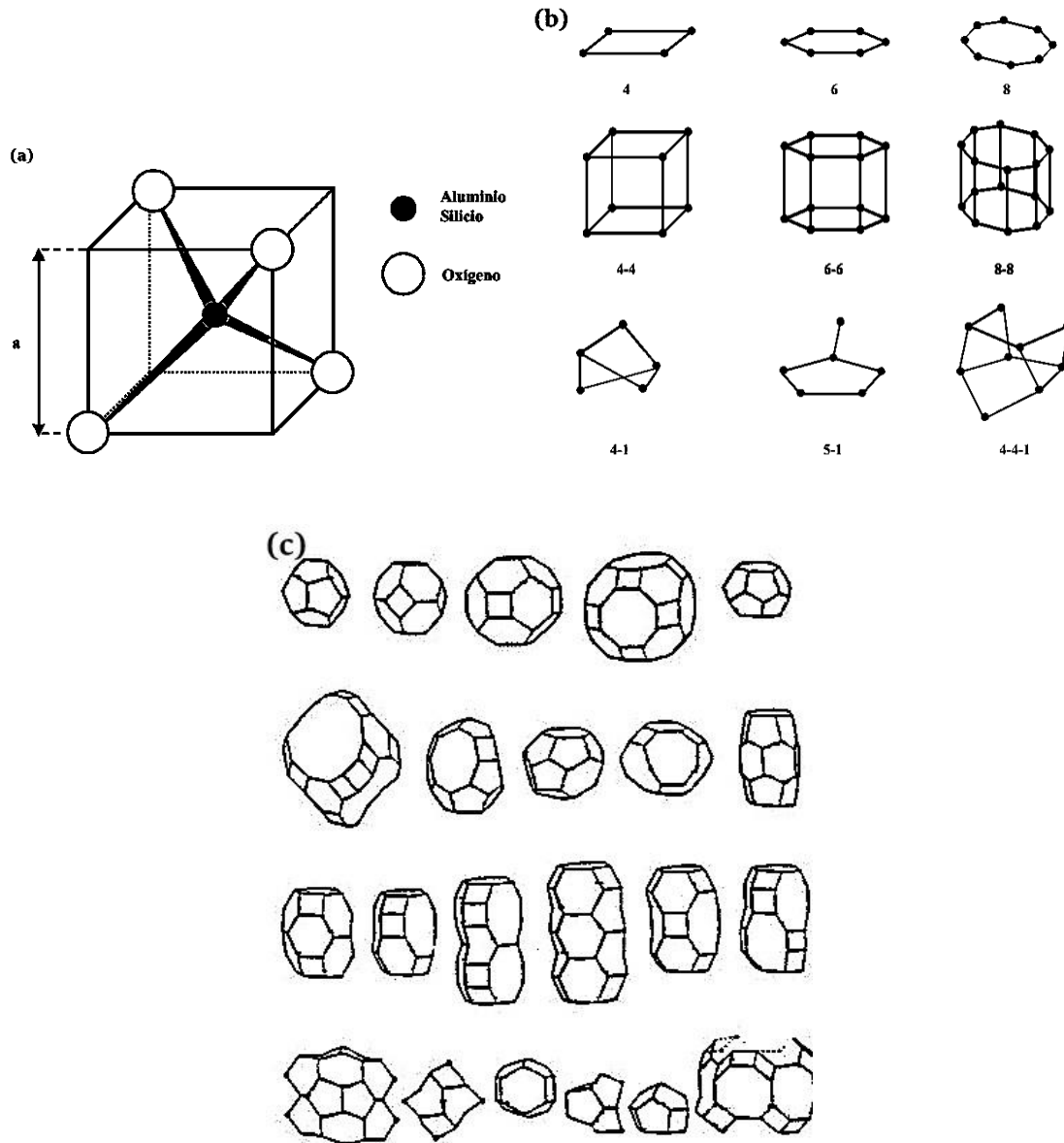


Figura 4. (a) Unidad estructural primaria. (b) Unidades estructurales secundarias. (c) Unidades estructurales terciarias.
 Fuente: (Gomez, 2001)
 Elaboración: (Gomez, 2001)

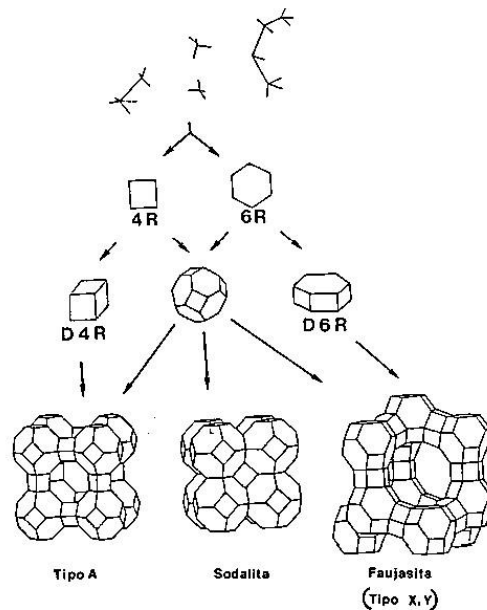


Figura 5. Ejemplo del proceso de formación de la estructura de una zeolita
 Fuente: (Gomez, 2001).
 Elaboración: (Gomez, 2001)

1.5.2 Zeolita sintéticas tipo Faujasita: X ó Y

Las zeolitas tipo X o Y, son las versiones sintéticas de la zeolita natural Faujasita, diferenciadas por la relación silicio/aluminio. La nomenclatura utilizada para este tipo de zeolitas, es mediante el código de tres letras usado por la International Zeolite Association (IZA). (International Zeolite Association , 2017). La estructura tipo X presenta una relación Si/Al entre 1 a 1,5; mientras que la zeolita tipo Y tiene relaciones Si/Al mayores a 1,5. La estructura porosa de la zeolita tipo FAU, forma sistemas tridimensionales de cavidades: las comprendidas por la súper-cajas (α -cavidades) de 13 Å de diámetro que conectadas a otras cuatro súper cajas que forman una ventana de 7 Å y las cavidades formadas por sodalitas (β -cavidades), que debido a su reducido tamaño no son accesibles a moléculas orgánicas. La súper cavidad de 13 Å, es la ruta de acceso de moléculas orgánicas, dándole a este tipo de estructura las propiedades catalíticas en procesos de refinación de craqueo catalítico fluidizado. (Vizcaíno, 2016).

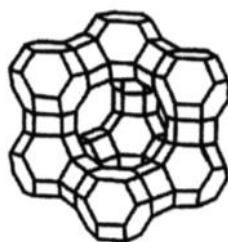


Figura 6. Estructura de una Zeolita tipo Y.
 Fuente: (Carballos Suárez, 2002)
 Elaboración: (Carballos Suárez, 2002)

1.5.3 Carácter Ácido y Básico de Zeolita

Las transformaciones de hidrocarburos que utilizan la acidez y los poros de las zeolitas son muy importantes en la industria del petróleo. La acidez de las zeolitas ha sido ampliamente estudiada por métodos espectroscópicos y enfoques teóricos. Las zeolitas también tienen propiedades anfóteras, implicación dual de sitios ácidos y básicos que están presentes en la estructura de la zeolita. El protón del grupo OH unido al puente Si-O-Al se denomina sitio ácido Brönsted en zeolitas. Por el contrario, no se ha informado que exista un grupo OH para una estructura básica. Las zeolitas pueden contener sitios ácidos Brönsted y Lewis. Estos últimos están constituidos por sitios deficientes de electrones, por ejemplo, sitios de aluminio tri-coordinados y cationes compensadores de carga, ya que son especies deficientes de electrones. En particular, los oxígenos adyacentes a Al (oxígenos Si-O-Al) son más básicos debido a una mayor carga negativa sobre el oxígeno. (Tuzcuoglu, 2003)

La acidez de Lewis generalmente está relacionada con una propiedad de aceptación de electrones y la basicidad de una propiedad de donación de electrones. Por lo tanto, las zeolitas se comportan como donantes de electrones y comoceptoras de intensidad moderada para las especies huéspedes, dependiendo del sitio de adsorción. Como regla general, la fuerza del ácido o la capacidad de aceptación de electrones aumenta al aumentar la relación Si / Al y las zeolitas con cationes de metal alcalino más pequeños ($Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$). Por ejemplo, $Li^+ - Y$ es más ácido que $Cs^+ - X$. Por otro lado, la basicidad (capacidad de donación de electrones) de las zeolitas aumenta al disminuir la relación Si / Al y las zeolitas con cationes de metales alcalinos más grandes. En este sentido, $Cs^+ - X$ es más básico que $Li^+ - Y$. De acuerdo con esto, las propiedades químicas de las zeolitas pueden ajustarse en términos de composición, cationes y estructura. (Tuzcuoglu, 2003)

Los sitios ácidos de Brönsted pueden ser generados por el intercambio iónico acuoso con una sal de amonio seguido por la descomposición térmica de los iones de amonio dentro de la zeolita (Ilustración 8). Tras un tratamiento térmico severo ($> 500^\circ C$), los sitios de ácido Brönsted son eliminados ("deshidroxilación"), formando agua y generando aluminio tri-coordinado como sitios ácidos de Lewis.

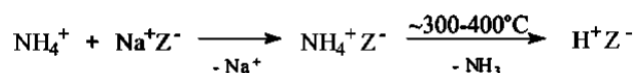


Figura 7. Reacción de Zeolita en forma sódica a ácida.

Fuente: (Figueiredo, Rangel, & Urquieta, 2013)

Elaboración: (Figueiredo, Rangel, & Urquieta, 2013)

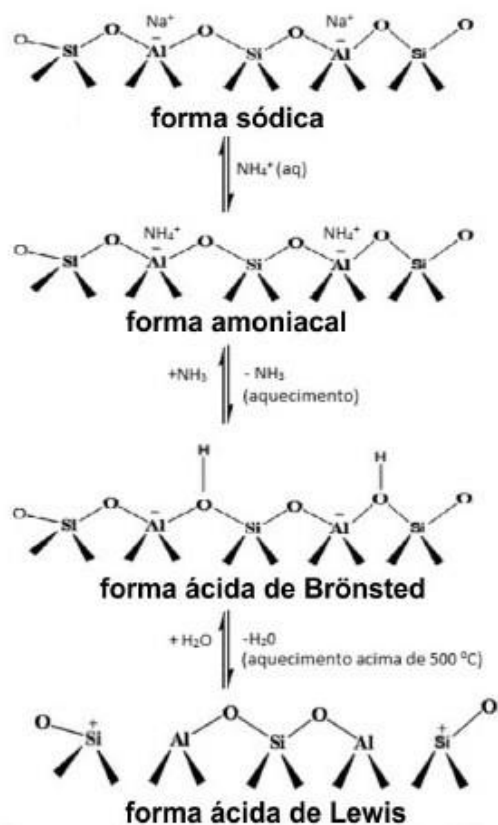


Figura 8. Formación de sitios ácidos de Brønsted

Fuente: (Figueiredo et al., 2013)

Elaboración: (Figueiredo et al., 2013)

Al elegir las zeolitas X e Y como medio de reacción, es importante conocer las consecuencias de la presencia de incluso un pequeño número de sitios de ácido Brønsted en las zeolitas CaY, HY y NaY, las cuales pueden originar cambios en la distribución de productos (Tuzcuoglu, 2003).

1.5.4 Propiedades y Aplicaciones de las zeolitas

Las aplicaciones industriales de las zeolitas son consecuencia de sus propiedades físico-químicas. Muchas de estas propiedades resultan tan ventajosas que han motivado la sustitución de otros productos convencionales por zeolitas en numerosos procesos industriales. De estas propiedades, podemos distinguir como más importantes la adsorción, el intercambio iónico y la actividad catalítica.

1.5.4.1 Adsorción

Es característica común de las zeolitas que al ser calentadas a vacío o en corriente de gas (N₂, He, aire) pierdan el agua de hidratación que alojan en sus cavidades, sin que se modifique su estructura. En este estado de deshidratación, y dada la gran superficie interna creada (300-800 m²/g), las zeolitas presentan una gran capacidad para la adsorción selectiva de cualquier molécula que pueda penetrar en sus cavidades.

Las zeolitas sintéticas poseen características especiales que las diferencian de otros materiales adsorbentes usuales (carbón activo, gel de sílice, alúmina.) entre las que destacan:

- Distribución de poro uniforme, que les imprime carácter de tamiz molecular para separar moléculas de distintos tamaños.
- Adsorben preferentemente sustancias polares o apolares a bajos o altos valores de relación silicio/aluminio, respectivamente.
- Mayor afinidad por lo que les permite separar compuestos no sólo en razón de su tamaño, sino, a igualdad de éste, por diferencias de configuración.
- Mayor capacidad de adsorción que los otros adsorbentes, consiguiéndose mejores rendimientos incluso en condiciones desfavorables (elevadas temperaturas y bajas concentraciones de absorbible). (Gomez, 2001)

1.5.4.2 Intercambio iónico.

La capacidad de las zeolitas para intercambiar sus cationes hace de estas un medio excelente para estudiar los fenómenos de intercambio iónico, pero su importancia radica en que pueden modificar sus propiedades de adsorción (variando el tamaño de poro o la fuerza de interacción con los adsorbatos) y sus propiedades catalíticas. La mayor o menor capacidad de intercambio de una zeolita depende fundamentalmente de la mayor o menor proporción de aluminio en su estructura, mostrando cada tipo de zeolita una selectividad diferente hacia determinados cationes. La capacidad de intercambio va a depender de:

- Naturaleza, tamaño (tanto anhidro como hidratado) y carga del catión.
- Temperatura a la cual se realiza el intercambio.
- Concentración de las especies catiónicas en disolución.
- Especies aniónicas asociadas con las catiónicas en disolución.
- Naturaleza del disolvente (acuoso u orgánico).
- Características estructurales de cada zeolita en particular.

La posibilidad de las zeolitas de actuar como tamiz iónico ha encontrado sus aplicaciones en operaciones de separación de cationes por intercambio iónico, sustituyendo a los intercambiadores convencionales de tipo orgánico y resinas cambiadoras. Sin embargo, aunque tienen la ventaja de poseer mayor capacidad de intercambio, presentan el inconveniente de ser inestables en medios fuertemente ácidos o básicos. Por ello, se aplican principalmente en procesos tales como la desalinización del agua, formulación de detergentes, eliminación de residuos radiactivos, preparación de abonos de acción retardada, etc., aunque la capacidad de intercambio iónico de las zeolitas se ha utilizado fundamentalmente en la preparación de catalizadores

específicos, siendo numerosos los trabajos que tratan de relacionar la actividad catalítica con el grado de intercambio y el catión intercambiado. (Gomez, 2001)

1.5.4.3 Actividad catalítica

Las zeolitas son los catalizadores más utilizados a nivel mundial, por esa razón son probablemente, el grupo de catalizadores heterogéneos que ha sido mejor caracterizado. Han recibido una atención especial debido a sus propiedades (estructura microporosa, composición química muy variada y facilidad de intercambio de los cationes compensadores de carga) lo que hace de ellas un grupo de materiales muy extensamente usados en procesos catalíticos como la conversión de hidrocarburos (alquilación, craqueo, hidrocraqueo, isomerización, hidrodeshidrogenación, reformado selectivo, deshidratación, conversión de metanol a gasolina); reacciones inorgánicas de oxidación de H₂S, oxidación de monóxido de carbono (CO), disociación de agua; y en reacciones de química orgánica para la obtención de intermedios y productos de mayor valor agregado.

Los factores que influyen en la actividad catalítica de las zeolitas son:

- La estructura de la zeolita, determinada por la forma y tamaño de sus poros.
- El tipo, tamaño y carga del catión de la red.
- La localización de los cationes en la zeolita y el grado de intercambio.
- La relación silicio/aluminio, que puede afectar a la actividad y selectividad.
- La cantidad de protones disponibles a ser liberados presentes en la estructura.
- La presencia de elementos metálicos activos y su grado de dispersión. Una ventaja que presentan las zeolitas, en su uso como catalizadores heterogéneos, es que al generar centros activos en los tamices moleculares además de la selectividad debida a la fuerza de los centros existe una selectividad de forma. (Gomez, 2001)

1.6 Técnicas de caracterización

1.6.1 Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción 2θ . La forma de proceder en los experimentos consiste en realizar un barrido partiendo de ángulos 2θ bajos hasta altos. La radiación difractada es recogida por un detector móvil situado en todo momento en la dirección de los rayos difractados. Por lo tanto, un

difractograma proporciona información sobre los planos cristalinos difractados en función del ángulo 2θ . (Grzon, 2015).

Cada estructura zeolítica tiene un patrón de DRX característico, con líneas de difracción principalmente en la zona de 4 a 40 ° 2θ . Al respecto está disponible en la bibliografía la Colección de patrones de DRX simulados de zeolitas (Tracy & Higgings, 2001) que también provee información acerca del grupo espacial y los parámetros de celda unitaria característicos de cada estructura. La cristalinidad de las zeolitas puede ser estimada en base a la intensidad de las líneas de difracción características de las estructuras, tomando como referencia una zeolita patrón, que puede ser una muestra comercial o la zeolita con mayor intensidad de las líneas de difracción, dentro de una serie sintetizada. El % de cristalinidad (% Cr_{DRX}) puede ser determinado por la ecuación (2), esta es una medida relativa y los valores dependen de la muestra tomada como referencia.

$$\%Cr_{DRX} = \frac{\sum Int_{muestra\ analizada}}{\sum Int_{muestra\ referencia}} * 100 \quad (2)$$

De acuerdo al sistema cristalino de la zeolita, es posible la determinación del parámetro de celda unitaria a partir del patrón de DRX. Uno de los casos más sencillos está representado por las celdas unitarias cúbicas, como la estructura FAU. En este caso la celda está caracterizada por un solo parámetro que constituye la arista del cubo. A partir del ángulo 2θ donde aparece el pico de difracción y conociendo la longitud de onda de los RX que inciden en la muestra, se determina la distancia inter-planar de acuerdo a la ecuación de la ley de Bragg:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\text{Sen}\theta} \quad (3)$$

Donde:

d_{hkl} : Distancia entre planos de reflexión presentando los índices de Miller hkl (en Å)

λ : Longitud de onda de la radiación de RX. Para la radiación $K\alpha$ del cobre es 1,5404Å.

θ : Angulo correspondiente a la línea de difracción de índices h, k, l.

Para un sistema cristalino cúbico, el parámetro de celda puede ser calculado a partir de la distancia inter-planar (d) y los índices de Miller del plano de difracción, según

$$a_o = [(d_{hkl})^2 * (h^2 + k^2 + l^2)]^{1/2} \quad (4)$$

Particularmente para las zeolitas tipo Faujasita, se ha correlacionado el parámetro de celda con la relación Si/Al estructural de la zeolita. Al respecto varios investigadores han reportado una relación lineal entre el contenido de átomos de aluminio en la estructura con el parámetro de celda, un ejemplo es la ecuación (ZZ) propuesta por Breck y Flannigen (Giannetto P, 1990):

$$N_{Al} = 115,2 * (a_0 - 24,191) \quad (5)$$

En la estructura de la zeolita faujasita se cumple que:

$$Si + Al = 192 \quad (6)$$

1.6.2 Fluorescencia de Rayos X

Es una técnica analítica instrumental no destructiva que mide la composición elemental de una sustancia generalmente sólida la ser sometida a una radiación de Rayos-X. Los Rayos-X presentan gran energía que al momento de incidir sobre la muestra pueden ionizarla, lo que provoca la expulsión de los electrones de las capas más internas; estos iones son altamente inestables y esos espacios vacíos que quedan, son ocupados por los electrones de capas superiores esto va en secuencia. Estos saltos de electrones de un nivel de mayor a menor energía desprenden una radiación conocida como FRX (Feijó, 2016). Cada transición se realiza a una longitud de onda determinada característica de un elemento en particular, y constituye una forma de estimar la concentración del mismo.

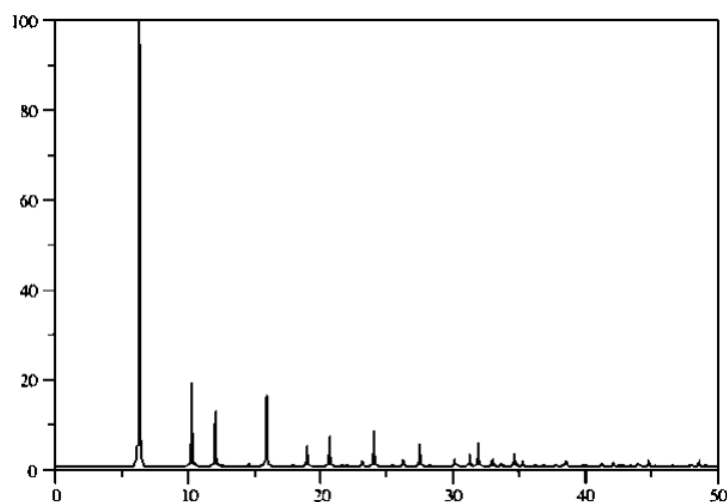


Figura 9. Espectro de difracción de rayos X correspondiente a FAU NaY.

Fuente: (Tracy & Higgings, 2001)

Elaboración: (Tracy & Higgings, 2001)

1.6.3 Acidez Total (NH3)

La adsorción de NH₃ se usa con frecuencia para medir el número y la fuerza de los sitios ácidos en catalizadores sólidos. La fuerza y la concentración de sitios ácidos se reflejan en la temperatura de desorción y el área del pico, respectivamente, siguiendo la desorción del NH₃ adsorbido a temperatura programada, conocido como espectro TPD (temperature programmed desorption). La desorción a temperatura programada de

amoníaco normalmente implica la saturación de la superficie con amoníaco bajo un conjunto de condiciones de adsorción, seguido de calentamiento mediante una rampa lineal de la temperatura de la muestra en una corriente de gas inerte. En la caracterización de sitios ácidos en zeolitas por TPD, la cantidad de amoníaco (molécula de base) que desorbe por encima de cierta temperatura se toma como proporcional a la concentración del sitio ácido y las temperaturas pico de desorción de los espectros TPD como medidas de la fuerza (relativa) de los sitios. Los espectros a menudo son relativamente amplios y, la técnica no proporciona información sobre la naturaleza de los sitios de los que se desprende la molécula de la sonda. (Ramesh Ch, 1998)

1.7 Cromatografía de gases con espectrómetro de masas.

Durante la transferencia al GC, la muestra se volatiliza por exposición rápida a una zona mantenida a temperatura relativamente alta (200-300 ° C) y se mezcla con una corriente de gas portador (Ar, He, N₂ o H₂). La mezcla gaseosa resultante entra en la sección de separación, una columna cromatográfica, que en su versión actual es un capilar tubular de sílice fundida recubierto internamente con una película delgada de polímero. Tras su desplazamiento a través de la columna, las moléculas de analito se reparten entre la corriente de soporte de gas (fase móvil) y el recubrimiento de polímero (fase estacionaria), hasta un punto que depende principalmente de su estructura química. (Martinez & Stashenko , 2014). La Espectrometría de masas es una técnica analítica que permite estudiar compuestos de naturaleza diversa: orgánica, inorgánica o biológica (incluyendo biopolímeros y macromoléculas naturales o artificiales) y obtener información cualitativa o cuantitativa. Mediante el análisis por Espectrometría de masas es posible obtener información de la masa molecular del compuesto analizado, así como obtener información estructural del mismo, o simplemente detectar su presencia y/o cuantificar su concentración. Para ello es necesario ionizar las moléculas, utilizando si fuera preciso una separación cromatográfica (UHPLC, GC) previa, y obtener los iones formados en fase gaseosa. Este proceso tiene lugar en la fuente de ionización. Los iones generados son acelerados hacia un analizador y separados en función de su relación masa/carga (m/z) mediante la aplicación de campos eléctricos, magnéticos o simplemente determinando el tiempo de llegada a un detector. Los iones que llegan al detector producen una señal eléctrica que es procesada, ampliada y enviada a un ordenador. El registro obtenido se denomina Espectro de masas y representa las abundancias iónicas obtenidas en función de la relación masa/carga de los iones detectados. (Amézquita & Mendoza, 2008)

1.8 Conversión y Selectividad de reacción.

Los detectores de ionización de llama (FID) producen una señal proporcional a la masa del producto detectado de la muestra analizada, que se refleja en el área del pico cromatográfico determinada por el integrador del cromatógrafo. En general, estas áreas deben corregirse mediante los correspondientes factores de respuesta que dependen de la naturaleza del componente detectado. Para hidrocarburos, el factor de respuesta es aproximadamente igual a la unidad, siendo posible obtener las fracciones molares de los compuestos de la mezcla de reacción. (Gonzo E. , 2011). De esta manera, una vez conocidos los moles de reactivo iniciales y en cualquier tiempo t de reacción, la conversión de reactivo se calcula como:

$$X_{\text{Reactivo}} = \frac{n_{R_0} - n_R}{n_{R_0}} = \frac{[(\% \text{Área})_o - (\% \text{Área}_{\text{muestra}})]}{(\% \text{Área})_o} * 100 \quad (7)$$

n_{R_0} y n_R = número de moles de reactivo inicial y al tiempo t , respectivamente

Se considera que el número de moles es proporcional al área del pico cromatográfico.

La selectividad a los productos de reacción (S_i), se define como, la relación entre la cantidad de un determinado producto respecto a la cantidad total de productos de reacción, representado según la siguiente ecuación:

$$S_{\text{producto}} = \frac{(\% \text{Área})_{\text{producto}}}{\sum_{i=1}^n (\% \text{Área})_{\text{producto}}} * 100 \quad (8)$$

1.9 Regeneración de Catalizador

La regeneración es el proceso destinado a recuperar la actividad (u otra propiedad) original del catalizador desactivado, para permitir su reutilización en el proceso catalítico. El proceso de regeneración se realiza cuando las causas de la desactivación pueden ser revertidas, como en el caso de la deposición de coque que se eliminan mediante gasificación con oxígeno, agua o hidrógeno.

La desactivación en catalizadores sólidos se origina por modificación de los sitios activos presentes, ocasionada por cubrimiento de estos productos de reacción fuertemente adsorbidos, o por reacción con impurezas presentes que inactivan el sitio. El primer tipo de desactivación es reversible y eliminando los compuestos adsorbidos sobre la superficie mediante tratamiento con calor, lavado químico u oxidación, es posible recuperar las propiedades iniciales del catalizador. En otros casos, esto no es posible sin destruir de alguna forma la estructura del catalizador. La reacción de los sitios ácidos con impurezas, se conoce como envenenamiento del catalizador, esta desactivación generalmente es irreversible. Para que un proceso regenerativo sea exitoso, las

condiciones ideales son: recuperar las propiedades texturales originales del catalizador (área específica y volumen de poros) y de la fase metálica (dispersión, reductibilidad y actividad catalítica). (Cabral, 2015)

CAPITULO II:

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Preparación de Catalizador

Uno de los principales objetivos en el presente trabajo es el estudio de la zeolita faujasita como catalizador, su medio de preparación, caracterización y relación de sus propiedades fisicoquímicas con la actividad catalítica.

2.1.1 Obtención de la zeolita HY

La zeolita de partida es una zeolita comercial denominada LZY-52 en la forma sódica (NaY) expuesta en la figura 10. Para llevarla a la forma protónica se realiza en primer lugar un intercambio con solución 3M de una sal de amonio (cloruro de amonio), empleando 20 mL de solución por gramo de zeolita, durante 3 horas a 60 °C con agitación continua como se muestra en la figura 11. Al terminar el intercambio se separó la zeolita por filtración, se lavó con agua destilada al vacío mostrada en la figura 12, donde se realiza la prueba con nitrato de plata la que nos indicó si existía aún cloruro de amonio, presentándose un color blanco la cual nos revelará si se debe seguir lavando con agua destilada (Figura 13). Se secó a 100 °C durante toda la noche en una estufa marca Pol-Eko. Finalmente se calcinó a 550 °C por 6 horas a una velocidad de 2°C/min en una mufla marca Thermolyne.

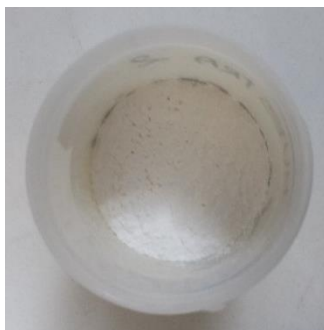


Figura 10. Zeolita Comercial LZY-52

Fuente: Autora

Elaboración: Autora

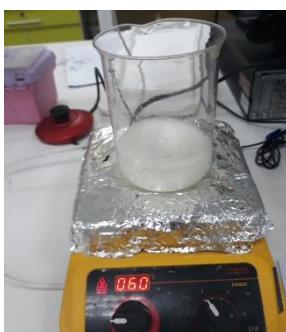


Figura 11. Intercambio con Cloruro de Amonio

Fuente: Autora

Elaboración: Autora



Figura 12. Lavado con agua destilada de la Zeolita intercambiada al vacío.
Fuente: Autora
Elaboración: Autora

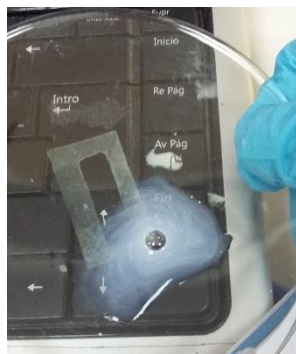


Figura 13. Prueba con Nitrato de Plata de zeolita intercambiada.
Fuente: Autora
Elaboración: Autora

2.2 Técnicas de caracterización

Se realizaron diferentes técnicas de caracterización de la zeolita de partida NaY y la zeolita tratada HY, esto es con el fin de obtener un análisis y caracterización de los materiales para su uso en catálisis, donde cada técnica de análisis, indica una característica particular de la muestra, y por lo tanto es necesario una combinación de métodos de caracterización para obtener una mejor descripción del material.

2.2.1 Difracción de rayos X

Mediante esta técnica se puede determinar la cristalinidad y el parámetro de celda de las zeolitas aplicando las ecuaciones 2, 3, 4, 5 y 6 indicadas en el marco teórico.

El análisis se realizó en el Difractómetro de Rayos X marca D8 ADVANCE ECO, disponible en el Laboratorio de Física donde la muestra será analizada por medio de una base de datos para comparar los picos de la misma expuesto en la figura 14.



Figura 14. Vista general del equipo de Difracción de polvo de rayos X.
Fuente: Autora
Elaboración: Autora

2.2.2 Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Mediante esta técnica es posible determinar la composición química en óxidos y elementos presentes, mediante la identificación de las longitudes de onda del espectro. El análisis se realizó en el equipo de Fluorescencia de Rayos X portátil, marca Bruker modelo S1 el cual se encuentra en el Laboratorio de Geología y Minas (Figura 15). Mediante el método de “Mining Light Elements” se obtuvo la concentración como % en peso de los principales elementos mayoritarios de la zeolita ya tratada anteriormente.



Figura 15. Equipo de Fluorescencia de Rayos X
Fuente: Autora
Elaboración: Autora

2.2.3 Área Específica

Previo a la determinación de área, se realiza un pretratamiento de la muestra, calentando hasta 200 °C en corriente de nitrógeno por 2 h. Se colocó aproximadamente 100 mg de zeolita para determinar el área específica (AE) expresada en m^2/g , mediante adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (-196 °C), empleando una mezcla gaseosa de 30%N₂:70%He. Los análisis se realizaron en el equipo Chemisorb 2720 de Micromeritics utilizando el software Chemisoft TPxV1.03 (Figura 16), adaptado al equipo.



Figura 16. Equipo para medir el área específica Chemisorb 2720

Fuente: Autora

Elaboración: Autora

2.2.4 Análisis de acidez total:

Para este análisis se pesó aproximadamente entre 0.05 y 0.1 gramos de muestra en el tubo de cuarzo colocado previamente la lana de cuarzo en el tubo. Luego se colocó el tubo en el puerto de preparación del equipo con la manta de calentamiento, donde se calentó a 200°C bajo flujo de nitrógeno por 2 horas con el fin de eliminar el agua o el CO₂ del ambiente absorbido por la muestra. Durante el pretratamiento se selecciona como gas de arrastre Nitrógeno. Una vez terminado el calentamiento con N₂, se deja enfriar el tubo hasta alcanzar temperatura de 100 °C. A esta temperatura, se hace pasar un flujo de mezcla 10%NH₃:90%He durante 30 min, con el objetivo de saturar la muestra con el NH₃ adsorbido químicamente, ya que, a 100 °C, es poco probable que ocurra adsorción física de esta base. Nuevamente se pasó nitrógeno manteniendo 100 °C por 30 min para desalojar el NH₃ presente en el tubo y posiblemente sobre la muestra. Luego el tubo se enfría y se cambia la muestra al puerto de análisis para iniciar la Termodesorción programada de NH₃ bajo corriente de He, desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de calcinación de 550°C con una velocidad de 10°C/min. Al terminar la desorción con flujo de He, se dejó enfriar el tubo y se pesó tapado para determinar el peso final de la muestra. Para la determinación se utiliza el equipo Chemisoft 2016 (Figura 16), con el software Chemisoft TPxV1.03. Para el cálculo de acidez se utilizó el volumen de NH₃, el cual se encuentra en mililitros(mL) por medio de la ecuación 9.

$$Acidez = mLNH_3 \text{ STP} * \frac{1 \text{ molNH}_3}{22400 \text{ mLSTPnh}_3} * \frac{1000 \text{ mmolNH}_3}{1 \text{ molNH}_3} * \frac{1}{\text{peso final de muestra(g)}} = \frac{\text{mmolNH}_3}{g} \quad (9)$$

2.3 Experiencias catalíticas

2.3.1 Pruebas catalíticas

Se realizaron las pruebas, partiendo de una masa determinado de aceite, sin solvente adicional, a presión atmosférica y ebullición bajo reflujo. El sistema de reacción a usar es por carga, fijando un determinado tiempo de reacción y una temperatura de ebullición

del aceite de 165°C. Al concluir el tiempo estipulado, se enfría para detener la reacción y se separa el líquido final del catalizador sólido (zeolita HY). En la figura 17, se muestra una imagen del equipo usado, consiste en un balón de dos bocas, dentro de él se colocó un refrigerante y un termómetro. Se colocó una plancha de calentamiento con un recipiente de aluminio ya que es un buen conductor de calor y dentro de esto se colocó glicerina, debido a que se necesita mantener temperaturas elevadas y constantes.



Figura 17. Equipo de reflujo para la reacción de Aceite-Zeolita
Fuente: Autora
Elaboración: Autora

2.3.2 Prueba en blanco

Se realizó sin catalizador sólido, bajo iguales condiciones de temperatura y tiempo de reacción, con el objetivo de determinar el efecto de la reacción en fase homogénea en la transformación del aceite.

Como reactivos se utilizaron aceite de Palo Santo, suministrado por el Dr. Eduardo Valarezo del Laboratorio de Operaciones Unitarias, y limoneno grado reactivo >94 en su porcentaje de pureza perteneciente al Laboratorio de Materiales, proveniente de la compañía farmacéutica Merck Schuchardt.

2.3.3 Análisis de reactivo y productos de reacción

El aceite de palo santo y los productos de reacción fueron analizados por cromatografía de gases, para identificación de los componentes. Este análisis permite determinar la distribución de productos y proponer un esquema de reacción. El análisis se realizó en los laboratorios de la Sección de Química Básica y Aplicada.

2.3.4 Efecto de la relación Mc/Ma

Se realizaron pruebas para determinar el efecto de la relación masa de zeolita (Mc)/Masa de aceite (Ma), variando la relación Mc/Ma y manteniendo fijos los valores de temperatura y tiempo de reacción. Estas pruebas se realizaron con el fin de determinar la mejor relación Mc/Ma en un cierto intervalo, en cuanto a nivel de conversión y distribución de productos.

2.3.5 Efecto del tiempo de reacción

Para un valor seleccionado de Mc/Ma, se varía el tiempo de reacción en un cierto intervalo de tiempo de 1 a 4 horas como máximo de tiempo.

2.3.6 Regeneración de Catalizador.

Para la regeneración del catalizador, se realizó la reacción del aceite de palo santo con HY durante 4h, empleando la relación Mc/Ma igual a 0.05 bajo reflujo a ebullición ($T = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$). Al terminar la reacción se separó el catalizador sólido por filtración al vacío, lavando con metanol para eliminar el exceso de aceite. Después de sacar el exceso de solución con el vacío, se colocó la muestra en una estufa a 90°C durante 24 h para secar la muestra. La muestra seca se calienta hasta $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 6 horas a una velocidad de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en una mufla marca Thermolyne.

2.4 Procesamiento de datos

2.4.1 Análisis cualitativo y cuantitativo

El propósito general es poder identificar los componentes presentes en la muestra, comparando los diferentes tiempos de retención de los compuestos analizados con los de estándares y complementar información estructural con métodos espectroscópicos. La concentración de los componentes se determina mediante el área de los picos del análisis del cromatógrafo de gases. Para el análisis de los productos de reacción se utilizó un cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies 6890N acoplado a espectrometría de masas (Agilent Technologies 5973 inert) expuesto en la figura 18.



Figura 18. Cromatógrafo de gases acoplado a espectrometría de masas
Fuente: Autora
Elaboración: Autora

CAPITULO III

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Preparación de Catalizador

3.1.1 Obtención de la Zeolita HY

Para obtener la zeolita protónica, se realiza en primer lugar un intercambio iónico con solución de NH_4Cl 3M, en este proceso los cationes de compensación Na^+ , son intercambiados por cationes amonio NH_4^+ . La calcinación posterior de la zeolita amoniaca a $550\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas, produce la descomposición del ion amonio liberando $\text{NH}_3(\text{g})$, dejando como catión de compensación un protón H^+ . Debido a la baja relación Si/Al de la zeolita Faujasita, no es conveniente realizar un intercambio con alguna solución de ácido mineral, debido a su poca estabilidad para soluciones ácidas. En la Figura 19 se ilustra esquemáticamente la transformación de la zeolita sódica (NaY) en amónica (NH_4Y), y de esta a la zeolita protónica (HY).

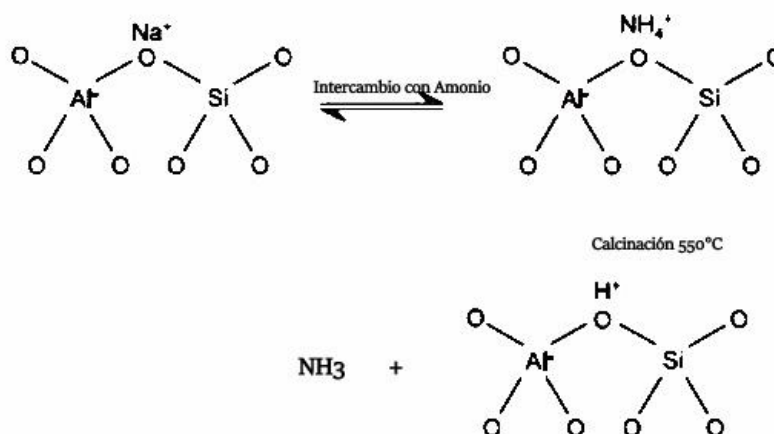


Figura 19. Esquema del proceso de obtención de zeolita HY
Fuente: Autora
Elaboración: Autora

3.2 Técnicas de caracterización

Las zeolitas sódica y protónica fueron caracterizadas por DRX, FRX y adsorción física de N_2 . Los resultados de la caracterización se muestran en la Tabla 1. La relación molar Si/Al de las dos formas zeolíticas, determinada por FRX son muy parecidas. Este resultado se debe a que en el análisis químico realizado por FRX se determina la cantidad de Si y Al global que existe en el sólido, tanto en posiciones estructurales como en extra-estructurales. El valor de 2.8 determinado por FRX coincide muy bien con la relación Si/Al global determinada por absorción atómica y reportada en un trabajo anterior (López, y otros, 1988).

En la Figura 20, se muestran los patrones de DRX de las zeolitas NaY y HY , en base a los cuales se determinó la cristalinidad y el parámetro de celda de las zeolitas. La relación Si/Al calculada a partir del parámetro de celda, indica la relación estructural y

contabiliza los átomos de Al y Si presentes en la estructura tetraédrica de la zeolita. Esta relación fue calculada empleando la ecuación de Decanio (Giannetto P, 1990). En base a la relación Si/Al estructural, se determina que la cantidad de Aluminio en la estructura en la zeolita NaY es 49, mientras que en la zeolita HY es igual a 44, indicando 10% de desaluminación durante el proceso de obtención de HY, con una pérdida de cristalinidad de 30%. A pesar de esta pérdida de cristalinidad, se obtiene un aumento de área específica en HY ocasionada por el reemplazo de los cationes Na^+ por H^+ .

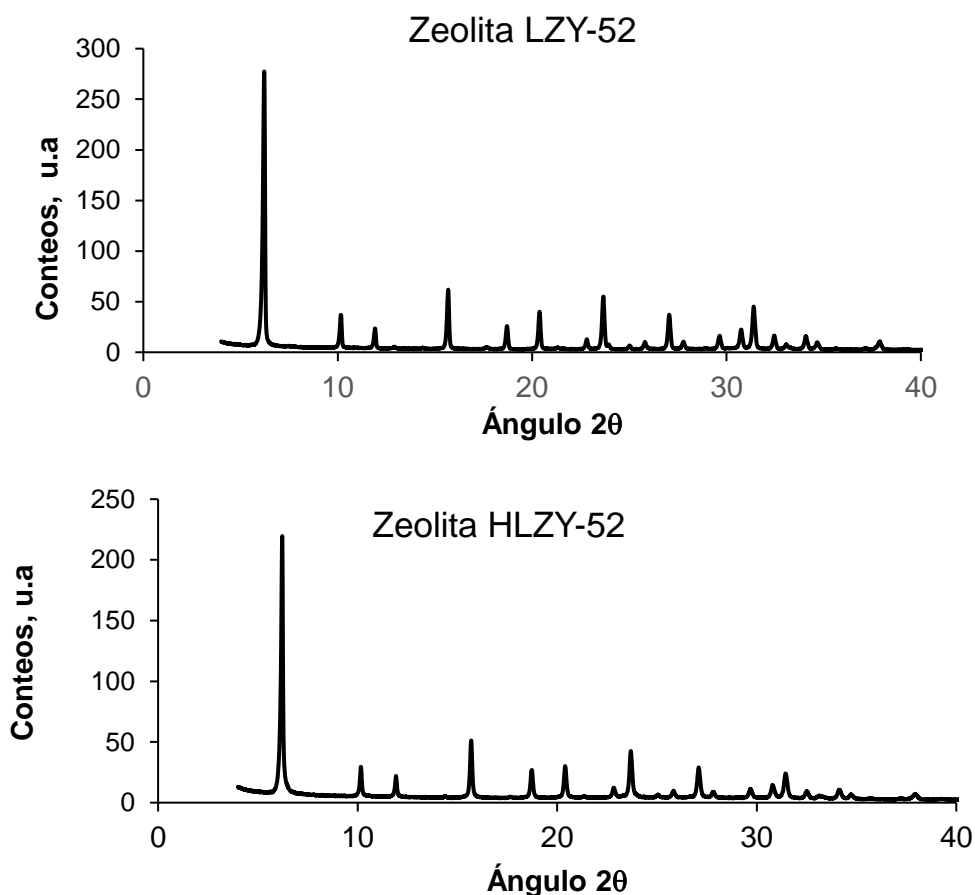


Figura 20. Patrones de DRX de las zeolitas NaY y HY
Fuente: Autora
Elaboración: Autora

Los valores de acidez total de la zeolita original en su forma sódica (LZY-52), y de la zeolita protónica (HLZY-52) expresados como mmol de NH_3/g , y la temperatura del máximo de desorción de NH_3 se muestran en la Tabla 2. En los patrones de TPD de NH_3 de las zeolitas (Figura 21 y 22), se puede ver la ubicación de los máximos de desorción de las dos zeolitas. La zeolita comercial original es una zeolita sódica, sin embargo, presenta un valor de acidez de 1.77 mmol de NH_3/g , con desorción entre 120 y 400 °C (Figura 21). A esta última temperatura se ha desorbido todo el NH_3 de la superficie de la zeolita.

Tabla 1. Características de la Zeolita LZY-52 en forma sódica y forma protónica.

Zeolita	Análisis Químico (FRX)		(Si/Al) Molar	%Cristalinidad	$a_0(A^\circ)$	(Si/Al) DRX	Área Específica (m ² /g)
	%SiO ₂	%Al ₂ O ₃	FRX				
LZY- 52	52.50	15.90	2.8	100	24.61±0.01	2.9	510
HLZY- 52	57.5	19.8	2.5	73	24.58±0.01	3.4	716

Fuente: Autora

Elaboración: Autora'

El patrón de TPD de la zeolita protónica HLZY-52 (Figura 22), muestra una distribución más amplia de la señal de TCD y abarca un intervalo de temperatura de 130 hasta 600 °C, aunque la temperatura real fue de 530°C en el tubo, a esta temperatura aún se registra una pequeña señal de TCD, debido a moléculas de NH₃ fuertemente adsorbidas sobre los sitios ácidos y por ende sitios de acidez fuerte. El máximo de desorción se ubica en 270 °C, indicando sitios ácidos de mayor fuerza comparado con la zeolita original. El valor de acidez total de HLZY-52 igual a 2.97 mmol de NH₃/g es casi el doble del encontrado para LZY-52, indicando una mayor concentración de sitios ácidos.

El NH₃ como base se puede coordinar a sitios ácidos Brönsted (H⁺) para formar el ion amonio, NH₄⁺, y con sitios ácidos Lewis deficientes de electrones, compartiendo el par de electrones libres sobre el nitrógeno. La técnica de TPD suministra valores de acidez total, sin distinción del tipo de sitio. En la zeolita original pueden existir defectos estructurales que originan átomos de Al tri-coordinados en el sólido, deficientes de electrones y por lo tanto con acidez Lewis. Igualmente, las especies catiónicas presentes son deficientes de electrones, también presentarían acidez Lewis. En la zeolita HLZY-52 existen sitios ácidos Brönsted producidos en la calcinación de la zeolita amónica y pueden existir sitios ácidos Lewis de naturaleza similar a los de la zeolita original.

Tabla 2. Acidez de Zeolita Faujasita LZY52 Y HLZY52

Zeolita	Acidez total (mmol NH ₃ /g)	Temperatura °C, máximo de desorción.
LYZ-52	1.77	182
HLYZ-52	2.97	270

Fuente: Autora

Elaboración: Autora'

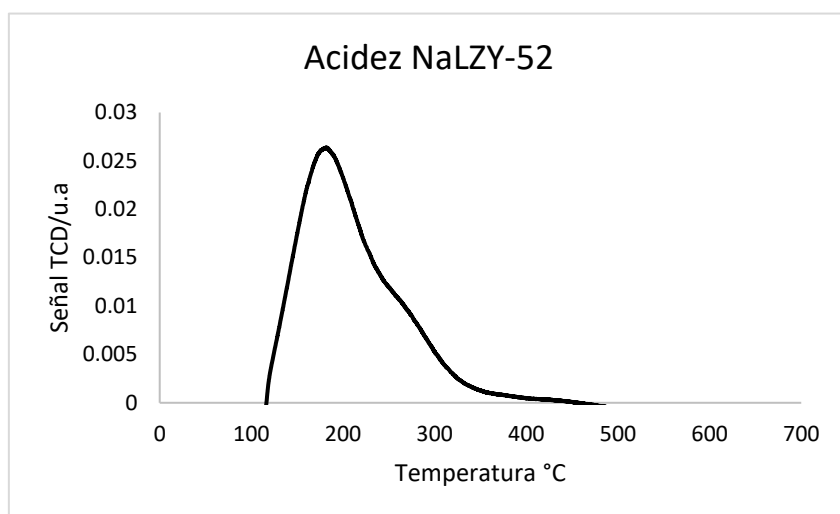


Figura 21. Acidez de zeolita sódica comercial LYZ-52
 Fuente: Autora
 Elaboración: Autora

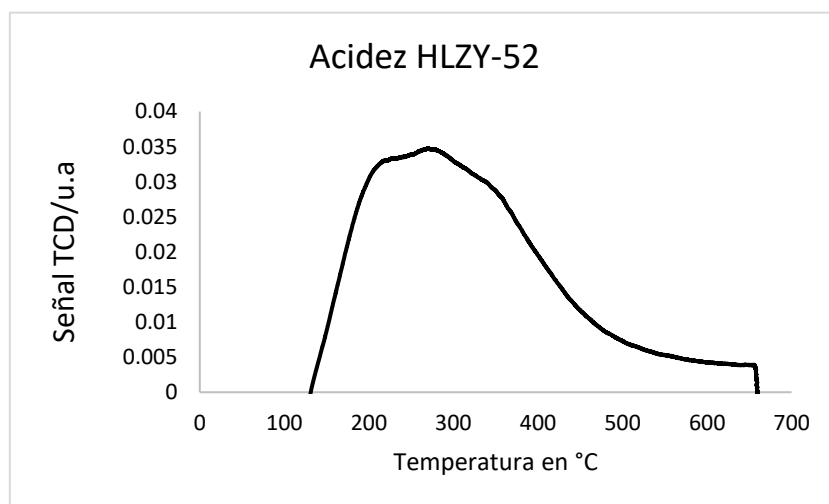


Figura 22. Acidez de zeolita protónica HLYZ-52
 Fuente: Autora
 Elaboración: Autora

3.3 Experiencias Catalíticas

3.3.1 Análisis de los reactivos

En la tabla 3 se muestra la composición de estos dos reactivos. Los componentes mayoritarios en el aceite de Palo Santo, son limoneno y felandreno, por lo que se espera que sean estos compuestos los que reaccionen al tratarlos con un catalizador ácido. El objetivo de usar limoneno como reactivo fue el de observar cuales eran los productos de reacción que podían provenir de este terpeno. No fue posible realizar las pruebas usando felandreno ya que no se disponía de este reactivo con suficiente pureza.

Tabla 3. Composición de los reactivos usados en las pruebas: aceite de Palo Santo y Limoneno

COMPUESTO	Aceite de Palo Santo	Limoneno
	%Área	%Área
α -Tujeno	0,13	
α -Pineno	0,56	0,51
Sabineno	0,16	0,36
β -Mirceno	0,66	1,31
α -Felandreno	33,32	
Terpineno	0,00	
p-Cimeno	1,77	
Limoneno	58,88	97,82
Ocimeno	0,33	
y-Terpineno	0,02	
Mentofurano	3,96	
Germancreno	0,20	
Total	100,00	100,00

Fuente: Autora
Elaboración: Autora

3.3.2 Prueba en blanco con el aceite de Palo Santo.

Se realizó una prueba en blanco, sin catalizador, calentando el aceite de Palo santo por 2 horas en el sistema de reacción. No se observó un cambio notable en la composición del aceite de Palo Santo, salvo un leve aumento de la relación de limoneno/felandreno 1.8 en el aceite original a 2.0 en el aceite calentado, que puede sugerir interconversión del felandreno a limoneno, sin embargo, es posible que esta diferencia pudiera estar dentro del error de análisis. En base a este resultado se considera que al menos de 2 horas de reacción, la influencia de la transformación en fase homogénea es muy baja.

3.3.3 Prueba catalítica con Limoneno

Se realizó una prueba con el limoneno empleando la zeolita HLZY-52 como catalizador, usando la relación masa catalizador/masa de limoneno (Mc/Ma) de 0.1 a la temperatura de reflujo igual a 165°C, tomando dos muestras a 0.5 y 1 h de reacción.

En la tabla 4 se muestra la composición de la mezcla de reacción a 0.5 y 1 h, comparada con la composición inicial del limoneno, con los valores como % de área de los picos obtenidos en el cromatograma. Como puede verse en esta tabla, el % de limoneno disminuye al aumentar el tiempo de reacción, llegando hasta 86% de conversión, para 1 hora de reacción. En la tabla 4, se puede ver que a las 0.5 h de reacción se forma algo

de felandreno que luego disminuye al aumentar el tiempo de reacción. Similarmente, el % de α -pineno aumenta para 0.5h de reacción y luego desaparece a 1 h, esto sugiere que al iniciar la reacción se forman estos compuestos y luego reaccionan. Este comportamiento indica un esquema de reacciones consecutivas, en acuerdo con lo reportado por la bibliografía (Corma et al.,2007). Los componentes Sabineno y β -Mirceno reaccionan completamente a 0.5 h.

Tabla 4. Composición de la mezcla de reacción a 0.5 y 1 h, comparada con la composición inicial de limoneno.

Compuesto	Tiempo (H)		
	0h	0,5h	1h
α -pineno	0,51		
Sabineno	0,32		
β -Mirceno	1,31		
Limoneno	97,82	32,60	14,22
α -Felandreno		2,14	1,79
α -Terpineno		23,53	31,52
p-Cimeno		3,22	5,83
γ -Terpineno		10,01	13,99
Terpinoleno		26,24	28,72
Otros	0,04	2,26	3,93
Total	100,00	100,00	100,00

Fuente: Autora
Elaboración: Autora

En la figura 23 se indica la distribución de los productos de isomerización: terpinoleno, α -Terpineno, γ -Terpineno y como producto de deshidroisomerización el p-Cimeno. Los isómeros Terpinoleno y α -Terpineno se producen en proporciones similares, las cuales son mayores en comparación a la proporción de γ -Terpineno, en tanto que el % de p-cimeno es bajo.

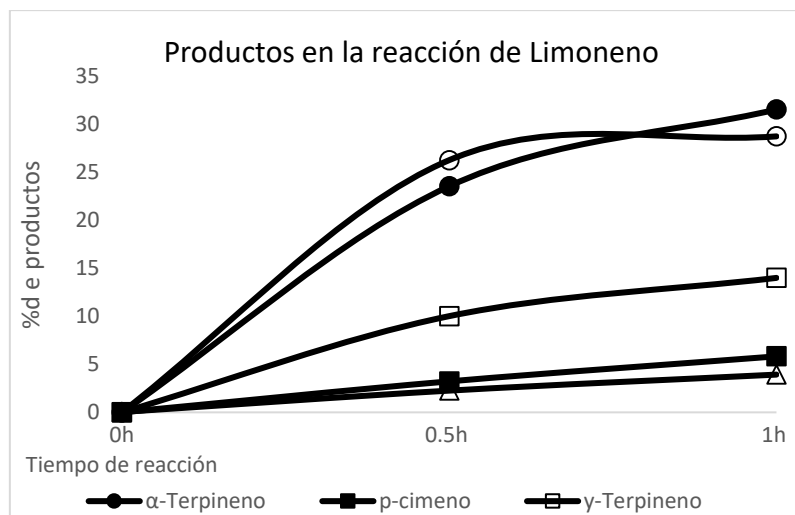


Figura 23. Distribución de productos en la reacción de limoneno.

Fuente: Autora

Elaboración: Autora

La distribución de productos obtenida en la figura 23 resulta similar a la reportada por varios autores en trabajos sobre la isomerización de limoneno en fase líquida: Comelli et al (2005), estudian la reacción a 120°C sobre zirconia sulfatada con 15% de H₂SO₄; Retajczyk & Wróblewska, (2017) con la isomerización de limoneno sobre catalizadores de Ti-SBA-15 a 160°C; Catrinescu et al (2006) en la isomerización de limoneno a 150°C sobre arcillas; Martín Luengo et al (2008) en la isomerización de limoneno a 150°C sobre sílice-alumina comerciales.

En las condiciones de reacción ensayadas, la isomerización es la reacción predominante, los isómeros α -Terpineno y Terpinoleno son los productos mayoritarios. En la tabla 5 donde se indican la selectividad de productos, se observa que la selectividad a terpinoleno disminuye ligeramente al aumentar el tiempo de reacción, mientras que para los isómeros α y γ -Terpinoleno, y en el p-Cimeno la selectividad aumenta. Este comportamiento sugiere que el terpinoleno formado es más reactivo que los otros compuestos, y es posible que al alcanzar una concentración apreciable reaccione para dar otros compuestos. En la figura 24 se presenta un esquema simplificado de la reacción de limoneno, en este esquema se formarían en primer lugar los productos de isomerización, la reacción subsiguiente de alguno de los isómeros formados produciría p-Cimeno. Este último producto parece ser el final de la serie.

Tabla 5. Porcentaje de conversión de limoneno y % de selectividad de productos en función del tiempo para la reacción con limoneno.

Parámetro calculado	Tiempo de reacción	
	0.5h	1h
Selectividad a α -Terpineno ($S_{\alpha T, \%}$)	35,30	36,75
Selectividad a γ -Terpineno ($S_{\gamma T, \%}$)	15,02	16,31
Selectividad a Terpinoleno ($S_T, \%$)	39,37	33,48

Selectividad a p-Cimeno ($S_{pc,\%}$)	4,83	6,80
Conversión de Limoneno ($X_L,\%$)	66,68	85,46

Fuente: Autora
Elaboración: Autora

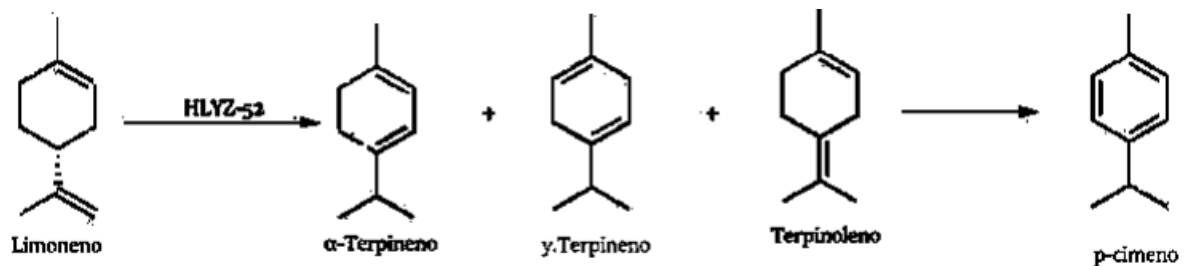


Figura 24. Esquema de reacción para el limoneno

Fuente: Autora
Elaboración: Autora

3.3.4 Influencia de la relación masa de catalizador/masa de aceite (Mc/Ma), en la transformación del aceite de Palo Santo.

En sistemas heterogéneos fluido-sólido operados por carga, son importantes dos parámetros para determinar la conversión final del reactivo: el tiempo de reacción y la relación masa de catalizador/masa de reactivo. Se espera que la conversión sea directamente proporcional a estos dos parámetros, en ambos casos se alcanzaría un valor límite en la conversión lograda.

Cuando aumenta la relación masa de catalizador/masa de reactivo para un tiempo fijo de reacción, se está utilizando una mayor cantidad de catalizador, por lo tanto, hay mayor superficie activa para que ocurra la reacción y la conversión aumenta hasta un valor límite que puede ser 100%, dependiendo de las características de la reacción (reversible o irreversible) y de la desactivación del catalizado. Igual comportamiento se espera para la variación de la conversión con el tiempo de reacción.

En todo caso el comportamiento deseable sería un valor bajo de la relación Mc/Ma, ya que implica mayor efectividad del catalizador porque requiere menor cantidad del mismo. Sin embargo, los valores adecuados de esta relación y del tiempo de reacción son un compromiso entre una buena conversión y selectividad hacia el producto deseado.

Para estudiar el efecto de la variación de la relación Mc/Ma, se realizaron experiencias variando este parámetro entre 0.05 y 0.15, manteniendo el tiempo de reacción fijo en 0.5 y 2 h. En la tabla 6 se presenta la composición de la mezcla de reacción para las relaciones Mc/Ma y los tiempos estudiados. En esta tabla se indican los productos de reacción identificados en la prueba catalítica con limoneno como reactivo, que se pueden producir según el esquema de la figura 24. Los productos diferentes a los

presentados en este esquema fueron agrupados bajo el nombre de otros. Entre estos productos están: Menta-2,8-dieno; p-3-Menteno; p-1-Menteno; p- Menta-3,8-dieno, denominados como mentenos.

Como se puede observar en la tabla 6, con la menor relación Mc/Ma, un 98% de los productos generados, corresponden a los indicados en el esquema de reacción de la figura 24, para dos tiempos de reacción.

Tabla 6. Composición de la mezcla de reacción para la transformación del aceite de Palo Santo, para Mc/Ma de 0.05 y 0.15, a 0.5 y 2 h de reacción.

Compuesto	Relación Mc/Ma 0.05		Relación Mc/Ma 0.15	
	Tiempo de reacción(H)		Tiempo de reacción(H)	
	0.5h	2h	0.5h	2h
α -Felandreno	16,48	3,48	1,67	1,51
α -Terpineno	14,40	32,20	32,41	35,72
p-Cimeno	2,51	6,39	12,90	12,93
Limoneno	58,26	29,47	14,10	6,72
y-Terpineno	2,08	8,00	11,310	13,57
Terpinoleno	5,16	20,46	23,76	21,56
Otros	1,11	0,00	3,85	7,99

Fuente: Autora
Elaboración: Autora

El aceite de Palo Santo contiene dos componentes principales, limoneno y felandreno. Ya que no es posible distinguir si los productos formados provienen de alguno de estos dos componentes, se calcularon los valores de conversión para estos dos componentes por separado, en base a los % de entrada y salida. Los valores de selectividad y de conversión de los dos componentes principales del aceite de Palo Santo, con las dos relaciones Mc/Ma, se indican en las tablas 7 y 8.

Comparando los valores de conversión de las tablas 7 y 8, se pueden ver que para uno mismo tiempo de reacción la conversión aumenta al aumentar la relación Mc/Ma. También puede verse que para las dos relaciones Mc/Ma usadas, la conversión aumenta con el tiempo de reacción, siendo este aumento más notable para la menor relación estudiada.

Usando mayor cantidad de catalizador (mayor relación Mc/Ma) se logra mayor conversión de limoneno, sin embargo, la selectividad hacia los productos de isomerización: α -terpineno, y-terpineno y terpinoleno, disminuye. Al existir una masa mayor de catalizador, el área disponible para que ocurra la reacción es mayor, y hay mayor probabilidad de que ocurran reacciones de condensación tanto de los reactivos iniciales, como de los productos formados, que disminuye la selectividad hacia la isomerización. Se puede ver en la tabla 8, que para la mayor relación Mc/Ma hay mayor formación del conjunto de productos denominados como Otros.

De estas experiencias podemos decir, que la relación Mc/Ma de 0.05 resulta más adecuada para obtener mayor proporción de productos de isomerización. Para lograr mayor conversión se usaría un tiempo de reacción mayor de 2 h.

Tabla 7. Porcentaje de selectividad de productos ($\% S_{\text{producto}}$) y de la conversión del aceite de Palo Santo ($\% X_{\text{Limoneno}}$ y $\% X_{\text{Felandreno}}$), para la relación Mc/Ma de 0.05.

Relación Mc/Ma 0.05	Tiempo de reacción (H)	
	0.5h	2h
Parámetro Calculado		
Selectividad a α -Terpineno ($S_{\alpha T, \%}$)	58,58	48,02
Selectividad a p-Cimeno ($S_{pc, \%}$)	10,23	9,53
Selectividad a γ -Terpineno ($S_{\gamma T, \%}$)	8,44	11,94
Selectividad a Terpinoleno ($S_T, \%$)	20,99	30,51
Selectividad Otros (S_o)	4,00	0,00
Conversión de α -Felandreno ($X_{\alpha f, \%}$)	50,54	89,56
Conversión de Limoneno ($X_L, \%$)	1,26	49,95

Fuente: Autora
Elaboración: Autora

Tabla 8. Porcentaje de Selectividad de productos ($\% S_{\text{producto}}$) y de conversión del aceite de Palo Santo ($\% X_{\text{Limoneno}}$ y $X_{\text{Felandreno}}$), para la relación Mc/Ma de 0.15.

Relación Mc/Ma 0.15	Tiempo de reacción (H)	
	0.5h	2h
Parámetro Calculado		
Selectividad a α -Terpineno ($S_{\alpha T, \%}$)	39,9	42,0
Selectividad a p-Cimeno ($S_{pc, \%}$)	15,9	15,2
Selectividad a γ -Terpineno ($S_{\gamma T, \%}$)	13,9	16,0
Selectividad a Terpinoleno ($S_T, \%$)	29,2	25,4
Selectividad Otros (S_o)	5,0	9,0
Conversión de α -Felandreno ($X_{\alpha f, \%}$)	95,0	95,5
Conversión de Limoneno ($X_L, \%$)	76,1	88,6

Fuente: Autora
Elaboración: Autora

3.3.5 Influencia del tiempo de reacción en la transformación del aceite de Palo

Santo.

Para las relaciones masa de catalizador/masa de aceite (Mc/Ma), se estudió la variación de la composición de la mezcla de reacción en función del tiempo de reacción, con el fin de observar la distribución de productos, conversión de reactivos y la selectividad de productos.

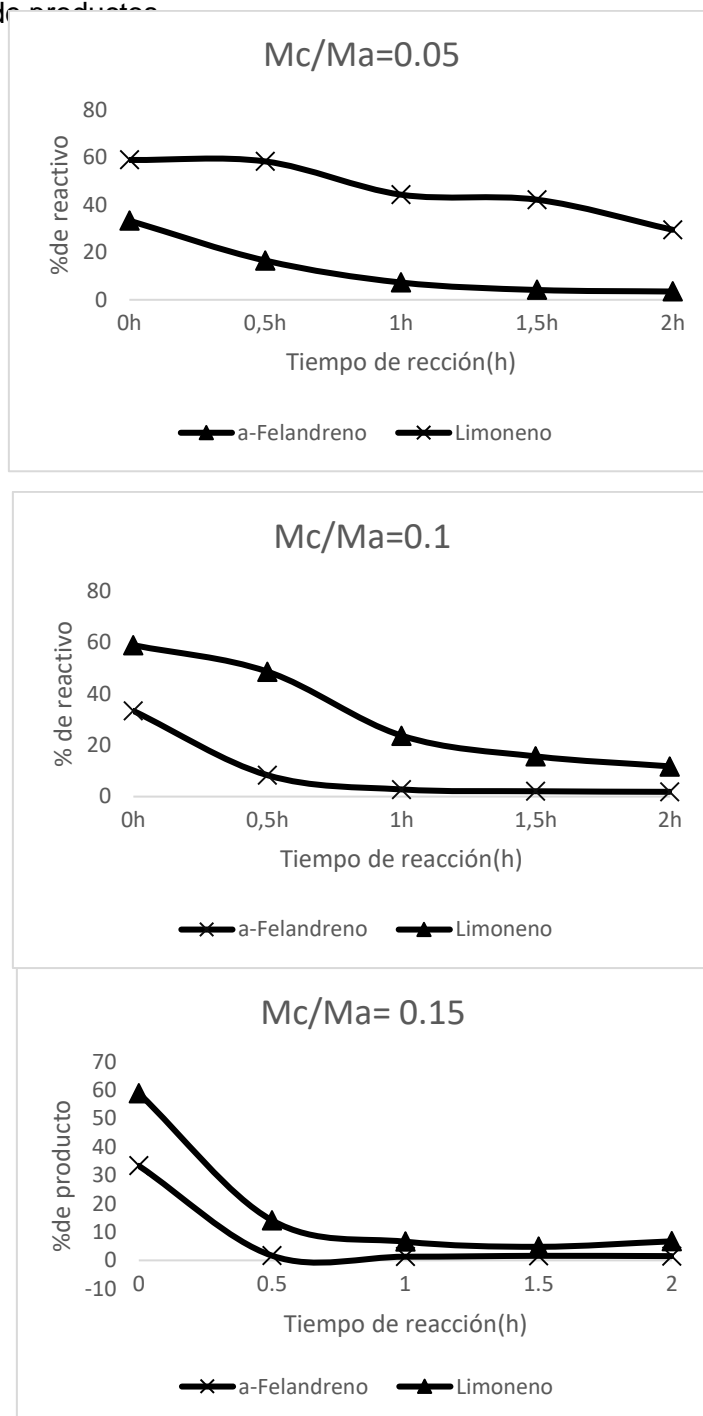


Figura 25. Variación de la concentración de limoneno y felandreno en función del tiempo de reacción y la relación Mc/Ma.

Fuente: Autora

Elaboración: Autora

En las figuras 25 a 27, se muestran los resultados para las tres relaciones M_c/M_a ensayadas. Las tablas con los valores de los parámetros graficados se encuentran en la sección del Anexo. Igualmente se detalla la variación de los productos en el esquema de la reacción de la figura 24. Los productos diferentes a los mostrados en este esquema, se denominan como Otros. La reactividad del aceite de Palo Santo se estudió en función de sus dos componentes principales: limoneno y felandreno.

Como era de esperar. La concentración de limoneno y felandreno disminuye con el tiempo de reacción en las tres relaciones M_c/M_a ensayadas (Figura 25). Con la menor relación M_c/M_a , se observó una disminución más rápida del felandreno, en comparación al limoneno.

Al aumentar la relación M_c/M_a , la diferencia entre la rapidez de la disminución de la concentración de limoneno y felandreno va siendo menor. Y para la relación $M_c/M_a=0.15$, la disminución en la concentración de estos reactivos es muy similar. Este comportamiento se refleja en la variación de la conversión de los reactivos con el tiempo de reacción presentado en la figura 26. Puede verse en esta figura, que la diferencia en las conversiones de limoneno y felandreno, disminuye al aumentar la relación M_c/M_a .

Los resultados anteriores sugieren una mayor reactividad del felandreno en relación al limoneno. Al aumentar la cantidad de catalizador, manteniendo constante la cantidad de aceite, hay mayor superficie de reacción disponible para que reaccionen los dos componentes, y lograr una alta conversión en los dos casos.

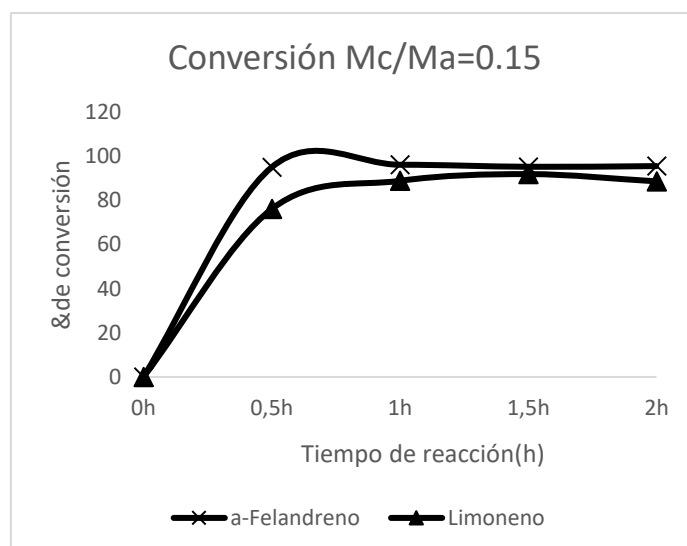
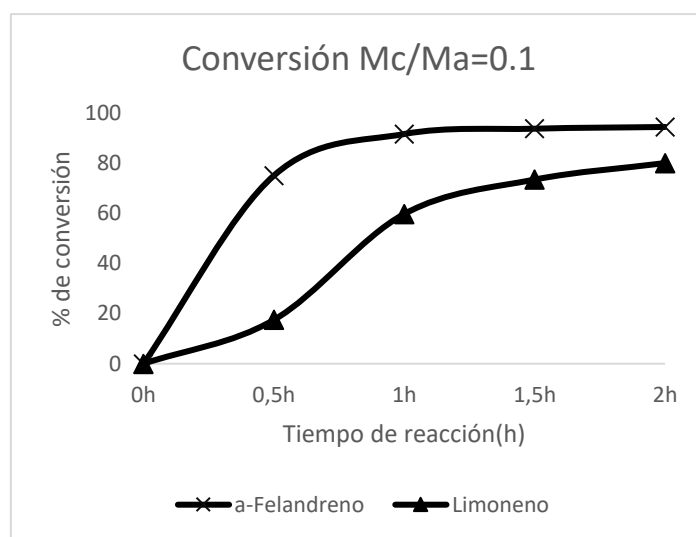
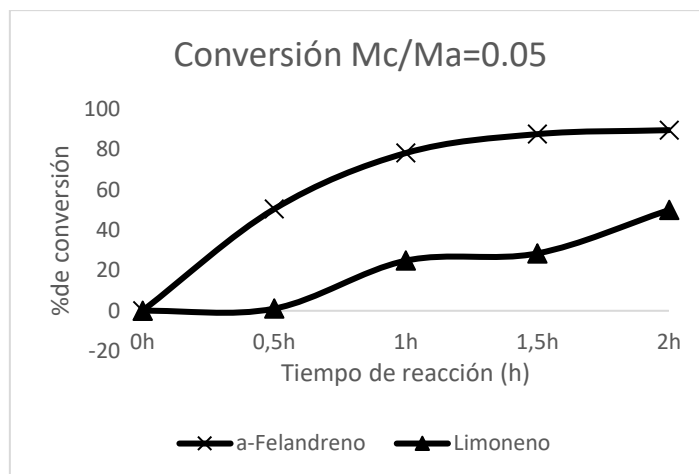


Figura 26. Variación de la conversión de limoneno en función del tiempo de reacción y la relación M_c/M_a .
 Fuente: Autora
 Elaboración: Autora

La distribución y selectividad de productos en función del tiempo de reacción se presenta en las figuras 27 y 28.

Usando la relación Mc/Ma igual a 0.05, se obtiene principalmente α -Terpineno con selectividad entre 60 y 50%. El segundo producto principal es terpinoleno, con menores concentraciones de los otros productos, γ -Terpineno y p-Cimeno, y una cantidad muy baja de los productos denominados como Otros.

Esta relación resulta la más adecuada para obtener principalmente productos de isomerización, como el de α -Terpineno y Terpinoleno, con interesantes aplicaciones.

Con la segunda relación Mc/Ma intermedia de 0.10, las proporciones de α -Terpineno y Terpinoleno, son más parecidas. La selectividad hacia α -Terpinoleno disminuye comparada con la obtenida con Mc/Ma de 0.05, con los valores entre 50 y 40% (Figura 28). En este caso el % de terpinoleno aumenta a expensas del % de α -Terpinoleno, sugiriendo una posible interconversión entre estos componentes. Los productos p-Cimeno y γ -Terpineno, se obtienen en proporciones similares, igual que la relación Mc/Ma de 0.05, y la cantidad hacia los productos denominados Otros aumenta.

Para la mayor relación Mc/Ma igual a 0.15, el α -Terpineno sigue estando en mayor proporción, sin embargo, esta proporción disminuye en relación a la encontrada por Mc/Ma igual a 0.05. La selectividad hacia α -Terpineno se mantiene alrededor de 40%. Por otra parte, la selectividad hacia p-Cimeno, último producto en esquema de reacción consecutivas del limoneno, aumenta notablemente, al igual que la selectividad de los productos denominados como Otros. Al existir una mayor cantidad de catalizador, la superficie disponible para la reacción incrementa, alcanzando una mayor conversión del reactivo y de los productos de isomerización. Para esta relación Mc/Ma, se logra mayor conversión, pero disminuye la selectividad a los productos de isomerización.

Los porcentajes de composición, conversión y selectividad de las reacciones de aceite de palo santo con zeolita faujasita HY, a las relaciones Mc/Ma de 0.05, 0.1 y 0.15 a 0h, 0.5h, 1h, 1.5h y 2h de reacción, se encuentran adjuntas en los anexos 1, 2 y 3 respectivamente.

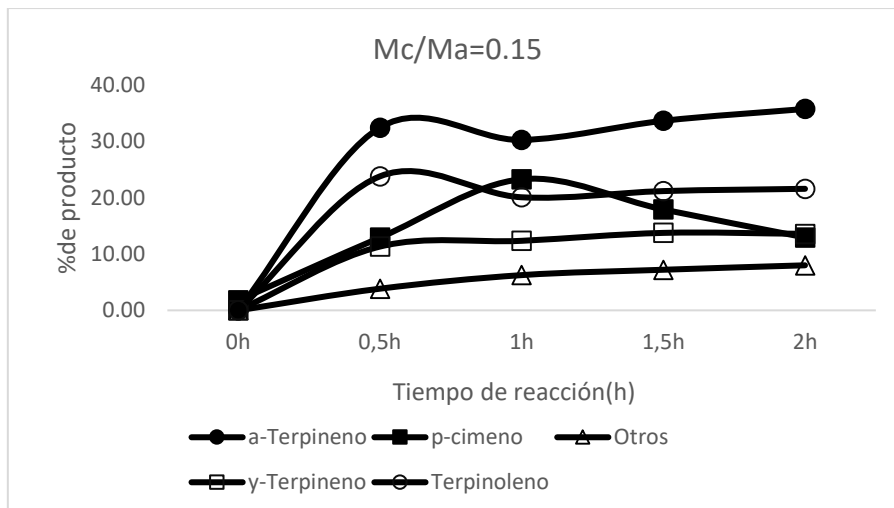
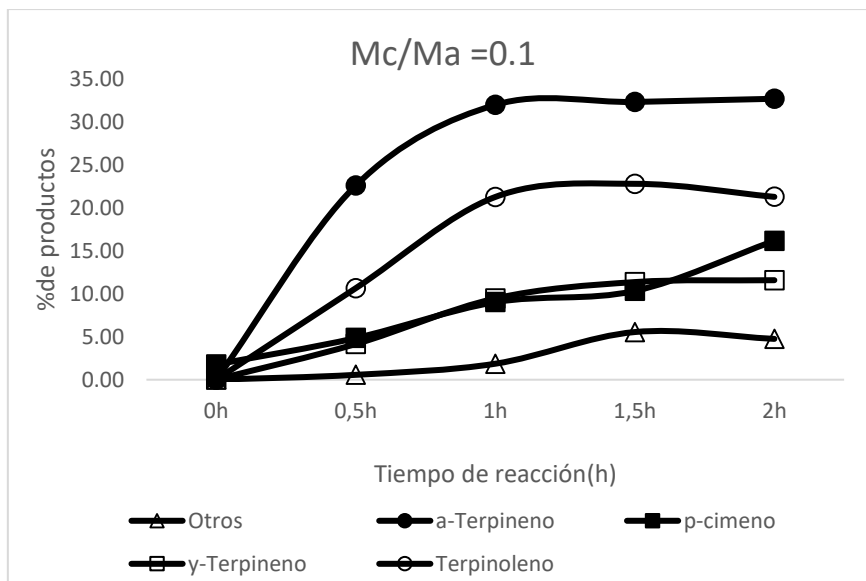
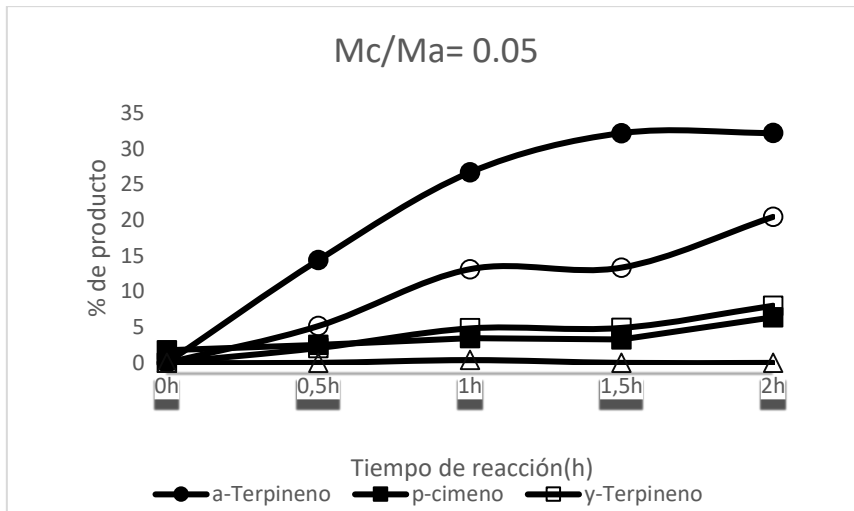


Figura 27. Distribución de productos en función del tiempo de reacción y la relación Mc/Ma.

Fuente: Autora

Elaboración: Autora

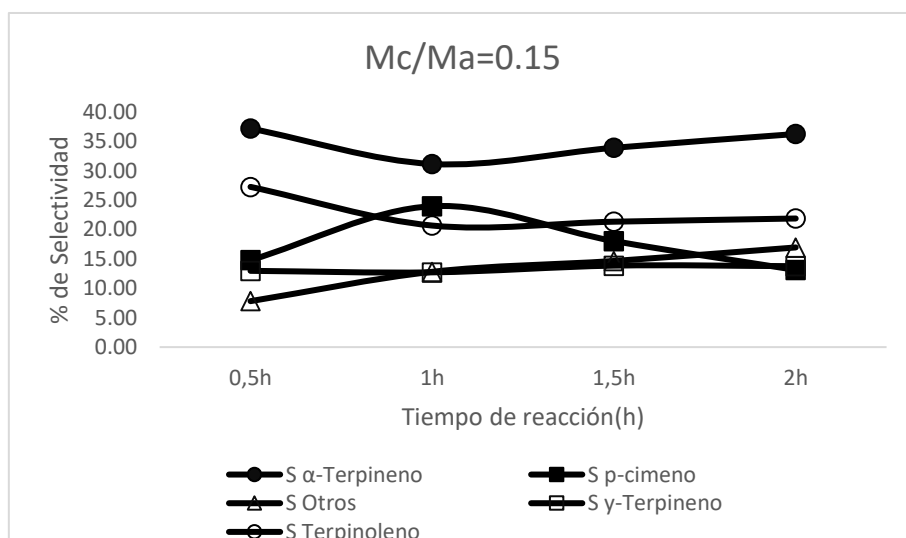
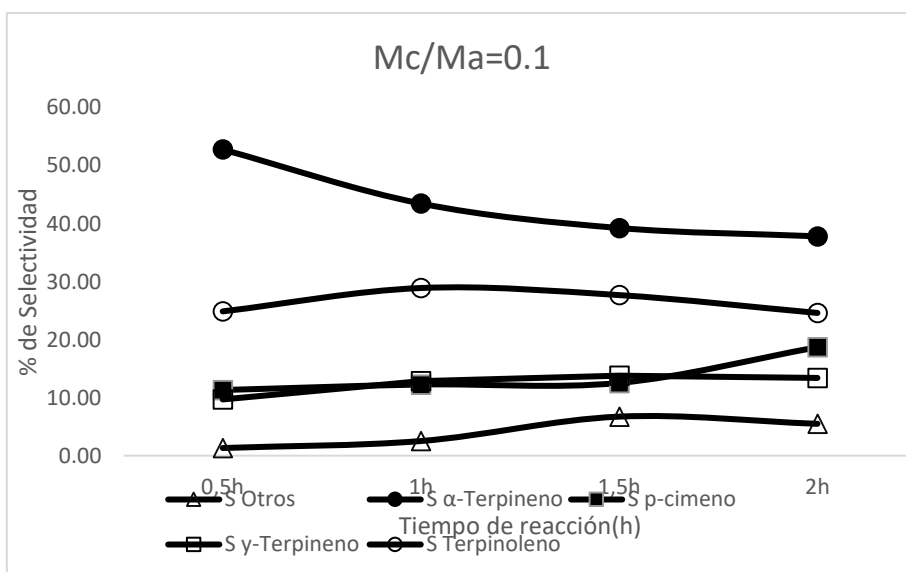
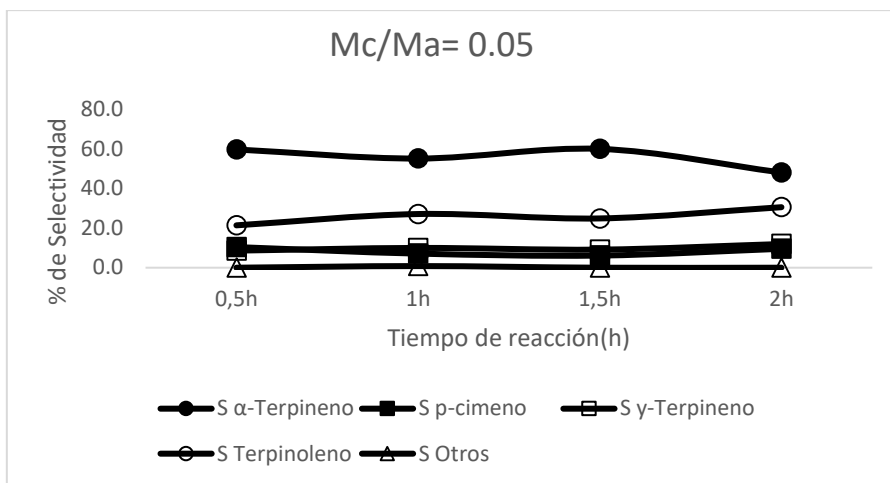


Figura 28. Selectividad de productos en función del tiempo de reacción y la relación Mc/Ma.

Fuente: Autora

Elaboración: Autora'

3.3.6 Pruebas catalíticas con zeolita sódica.

Se realizaron pruebas catalíticas con la zeolita comercial original (LYZ-52) y esta zeolita intercambiada con una solución de NaCl 3molar a 60°C por 3horas (Na-LYZ-52). El intercambio se realizó con el objetivo de garantizar que la zeolita estaba en forma sódica. Ambas zeolitas fueron evaluadas en la reacción del aceite de Palo Santo a 165°C, usando la mayor relación masa catalizador/masa aceite de 0.15 y tiempo de 2 horas.

En la tabla 9 se muestra la composición de la mezcla de reacción después de las 2 horas de reacción, comparada con la composición de aceite sin tratar.

Tabla 9. Composición de la mezcla de reacción para las pruebas catalíticas realizadas con las zeolitas LYZ.52 y Na-LZY-52. (Ma/Mc=0.15, 165°C, 2h de reacción) comparada con la composición del Aceite de Palo Santo sin tratar.

Compuesto	Aceite de Palo Santo. %ÁREA	LYZ-52. %ÁREA	NaLYZ-52. %ÁREA
α-Tujeno	0,13	0,00	0,00
α-Pineno	0,56	0,00	0,49
Sabineno	0,16	0,00	0,00
B-Mirceno	0,66	0,00	0,59
α-Felandreno	33,32	22,11	23,45
Terpineno	0,00	6,09	5,91
p-Cimeno	1,77	3,37	3,90
Limoneno	58,88	61,66	58,31
Ocimeno	0,33	0,00	0,51
γ-Terpineno	0,02	1,05	1,09
Terpinoleno	0,00	2,10	2,21
Mentofurano	3,96	3,61	3,54
Germancreno	0,20	0,00	0,00
Total	100,00	100,00	100,00

Fuente: Autora
Elaboración: Autora

Los valores de la composición de la mezcla, mostrados en la tabla 9, son muy similares para las dos muestras evaluadas, indicando que la zeolita sin tratar efectivamente se encuentra en la forma sódica. De los componentes del Aceite de Palo Santo, se observó una mayor disminución de felandreno, por lo tanto, es probable que los productos formados procedan de este componente, dado su mayor reactividad.

Entre los productos de reacción, el p-Cimeno estuvo en mayor concentración posiblemente por deshidrogenación oxidativa, considerada como una reacción no catalítica (Lycourghiotis, y otros, 2018).

Los resultados anteriores indican que la isomerización del Aceite de Palo Santo, requiere de la acidez de Brönsted presente en la zeolita protónica HLYZ-52. La zeolita en su forma sódica no posee acidez de Brönsted (ausencia de protones H+).

La acidez de la zeolita original HLYZ-52, medida como mmol NH₃/g de zeolita, es del tipo de Lewis, producida por especies deficientes de electrones, entre estas los cationes Na⁺. Estas especies no tienen una participación importante en la reacción de isomerización.

3.3.7 Prueba de recuperación del catalizador usado en la prueba

catalítica. Para explorar la posibilidad de recuperar el catalizador usado en la prueba catalítica, se realizó la reacción empleando la menor relación Mc/Ma=0.05, a 165°C durante 4 horas de reacción. Al final de la reacción, se separó el sólido por filtración, el cual presentó un color ocre, debido a los compuestos (posiblemente polímeros) depositados sobre la superficie.

Como se indicó en la metodología experimental, el catalizador fue lavado con metanol para retirar el exceso de compuesto adsorbidos. Luego el catalizador fue secado y sometido a calentamiento hasta 550°C con aire, durante 6 horas. Después de este tratamiento, el catalizador recupera su color blanco, indicando que se elimina efectivamente los compuestos adsorbidos por combustión. En la tabla 10, se muestran la composición de la mezcla de reacción, obtenida con la zeolita HLYZ-52 y con la zeolita recuperada HLYZ-52R.

Tabla 10. Composición de la mezcla de reacción para las pruebas catalíticas realizadas con las zeolitas HLYZ-52 y HLYZ52R (Mc/Ma=0.05, 165°C, 4h de reacción), comparada con la composición del Aceite de Palo Santo sin tratar.

Compuesto	Composición %	Catalizador	
	Aceite de Palo Santo. %ÁREA	HLYZ-52 a 4h.	HLZ-52R a 4h.
α-Felandreno	33,32	4,88	5,81
Terpineno	0,00	32,13	25,20
p-Cimeno	1,77	6,51	6,75
Limoneno	58,88	17,44	38,20
γ-Terpineno	0,02	11,79	5,63
Terpinoleno	0,00	24,14	15,74
Otros	6,01	3,11	2,67
Conversión de Limoneno ($X_L, \%$)		70,00	35,00
Conversión de felandreno ($X_{af}, \%$)		85,00	83,00

Fuente: Autora

Elaboración: Autora

Se observa en la tabla que ambas zeolitas son activas para la transformación del Aceite de Palo Santo, con mayor conversión de la zeolita original HLYZ-52. La conversión de felandreno es muy similar con el catalizador original y recuperado.

Para tratar de explicar el comportamiento de la zeolita HLYZ-52R(recuperada); se determinó el área específica y la acidez en mmol de NH₃/g. Los resultados del área específica y de la acidez, debido al uso del catalizador. Comparando los valores de la tabla 11 con las propiedades de la zeolita original, se tiene que el área específica disminuye 40%, y la acidez en 36%. Para este último parámetro, se mantiene el máximo de desorción muy cercano al observado para el catalizador HLZY-52, lo cual indica que la fuerza de los sitios se mantiene constante, y disminuye la concentración.

De estos resultados se puede decir que el catalizador es regenerable, sin embargo, se debe mejorar el método de recuperación para aumentar la actividad catalítica del sólido recuperado.

Tabla 11. Propiedades de la zeolita recuperada HLYZ-52R

PROPIEDAD	
Área Específica	429 m^2/g
Acidez	1.90 mmol de NH ₃ /g, máximo de desorción en 260°C.

Fuente: Autora

Elaboración: Autora

CONCLUSIONES

1. El tratamiento realizado para obtener la forma ácida de la zeolita comercial LYZ-52 resultó efectivo, manteniendo 70% de cristalinidad, con desaluminación de 10%, y un incremento de 40% en el área específica, con relación a la zeolita original. En cuanto a las propiedades de acidez, se obtuvo un incremento en la acidez total, expresada como mmol de NH₃/g, y un incremento en la fuerza de los sitios ácidos, manifestada en una mayor temperatura promedio de desorción del NH₃ adsorbido.
2. La zeolita ácida HLZY-52 resultó activa para la transformación del Aceite de Palo Santo en fase líquida. La ruta de reacción observada fue muy similar a la del limoneno, componente mayoritario del aceite, con la isomerización como reacción principal.
3. La contribución de la reacción en fase homogénea sin catalizador, es muy baja con menos de 2% de conversión. Se comprobó que la reacción procede mediante catálisis ácida por sitios Brønsted, dado que la zeolita sódica mostró baja actividad catalítica.
4. El aumento de la relación masa del catalizador/masa del aceite (Mc/Ma) y del tiempo de reacción, incrementa la conversión del Aceite de Palo Santo. La distribución de productos también depende de estos dos parámetros. Relaciones Mc/Ma bajas favorecen la isomerización para menores conversiones, y al aumentar esta relación se obtiene mayor proporción de los productos denominados Otros. Para aumentar la selectividad hacia la isomerización, conviene utilizar baja relación Mc/Ma y tiempos de reacción más largos.
5. El método de regeneración de catalizador usado permite mantener el 60% del área específica y de la acidez del catalizador. La fuerza de los sitios ácidos se mantiene, y disminuye la concentración de éstos. En cuanto a la actividad catalítica, al utilizar catalizador regenerado, la conversión del limoneno disminuye y la de felandreno se mantiene, comparada con el catalizador original. En ambos casos, los productos de isomerización son mayoritarios.

RECOMENDACIONES

- Se recomienda trabajar con glicerina como buen conductor de calor debido a que la temperatura de este llega a 290°C y solo se necesita llegar a 165° C para poder realizar la reacción con diferentes tiempos.
- Se recomienda no trabajar con muy altas relaciones de masa catalizador/ masa aceite debido a que provoca una reacción un poco violenta al comienzo de la reacción.
- También se recomienda guardar las muestras en frascos de color ámbar y en refrigeración debido a que son compuestos sensibles a la luz con su respectivo etiquetado.

BIBLIOGRAFÍA

- Amézquita, F., & Mendoza, D. (2008). *Espectrometría de Masas*. Material Didáctico, Universidad de Guanajuato, México. Obtenido de <http://www.dcne.ugto.mx/Contenido/MaterialDidactico/amezquita/Analitica4/Espectrometria%20de%20Masas.pdf>
- Cabral, A. (2015). *Desativação e regeneração de catalisadores zeolíticos (HY e HZSM-5) utilizados em craqueamento catalítico fluidizado*. Dissertação de mestrado, Universidade federal do Rio Grande do Norte Centro de Tecnologia . Centro de Ciências exatas e da terra – Ccet programa de pós-graduação em ciência engenharia de petróleo - PPGCEP, Natal, Brazil. Obtenido de http://repositorio.ufrn.br:8080/jspui/bitstream/123456789/20334/1/AndresaJacianeCabralDeLima_DISSERT.pdf
- Carballos Suárez, L. (2002). *Introducción a la Catálisis Heterogénea*. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia Facultad de Ingeniería. Obtenido de http://bdigital.unal.edu.co/43138/6/9587012070_Parte%201.pdf
- Catrinescu, C., Fernandes, C., Castilho, P., & Breen, C. (September de 2006). Influence of exchange cations on the catalytic conversion of limonene over Serra de Dentro (SD) and SAz-1 clays - Correlations between acidity and catalytic activity/selectivity. *Applied Catalyst A.*, 311, 172-184. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.06.023>
- Comelli, N., Ponzi, E., & Ponzi, M. (2005). Isomerization of α -Pinene, Limonene, α -Terpinene, and Terpinolene on Sulfated Zirconia. 82, 531-534. doi:<https://doi.org/10.1007/s11746-005-1105-2>
- Corma, A., Iborra, S., & Veltý, A. (May de 2007). Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals. 6(107), 2411-2502. doi:10.1021/cr50989d
- Cui, H., Jingjing, Z., Zhicheng, L., & Chen, Z. (Junio de 2016). Mechanisms into dehydroaromatization of bioderived limonene to p-cymene over Pd/HZSM-5 in the presence and absence of H₂. *Royal Society of Chemistry*, 66695–66704. doi:10.1039/c6ra17159a
- Deka, R. (Mayo de 1998). Acidity in zeolites and their characterization by different spectroscopic methods. *Indian Journal of Chemical Technology*, 5, 109-123.
- Feijó, M. (2016). *Caracterización de los materiales del Distrito Minero Nambija por Fluorescencia de Rayos-X*. Universidad Técnica Particular de Loja, Geología y Minas. Loja: Trabajo Fin de Titulaciónn. Obtenido de <http://dspace.utpl.edu.ec/handle/123456789/13549>

- Figueiredo, S., Rangel, M., & Urquieta, E. (26 de Noviembre de 2013). Hierarchically structured zeolites. *Quim Nova*, 36(1), 131-142. Obtenido de <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013000100023>
- Filipsson, F., Bard, J., & y Karlsson, S. (1998). *Limoneno*. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, la Organización Internacional del Trabajo y la Organización Mundial de la Salud. Geneva: World Health Organization. Obtenido de <http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/42039/9241530057.pdf;jsessionid=C4FD3313A2B459D37EFA512B5C3FE95B?sequence=1>
- Giannetto P, G. (1990). Zeolitas: Características, Propiedades y aplicaciones industriales. En G. G. Pace, *Zeolitas* (Segunda ed., pág. 351). Caracas: Ediciones Innovación Tecnológicas. Obtenido de https://www.researchgate.net/publication/44545235_Zeolitas_caracteristicas_propiedades_y_aplicaciones_industriales_Giuseppe_Giannetto_P/citations
- Gomez, J. (2001). *Síntesis, Caracterización y Aplicaciones Catalíticas de Zeolitas Básicas*. Memoria presentada para optar al grado de Doctor., Universidad Complutense de Madrid, Ingeniería Química, Madrid. doi:84-669-1825-6
- Gonzo, E. (2011). *Conceptos Básicos sobre los Fenómenos de Transporte y Transformación en Catálisis Heterogénea* (1ra ed.). Salta, Argentina: Universidad Nacional de Salta. doi:978-978-633-074-9
- Graßmann, J., Hippeli, S., Spitzenberger, R., & Elstner, E. (Junio de 2005). The monoterpene terpinolene from the oil of *Pinus mugo* L. in concert with α -tocopherol and β -carotene effectively prevents oxidation of LDL. *Phytomedicine*, 12, 416-423. doi:<https://doi.org/10.1016/j.phymed.2003.10.005>
- Grzon, L. (2015). *Isomerización de α -Pino sobre heteropolímeros*. Tesis de doctorado, Universidad Nacional de La Plata, Departamento de Ingeniería, Buenos Aires. Obtenido de http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/50123/Documento_completo.pdf-PDFA.pdf?sequence=3
- International Zeolite Association . (15 de Agosto de 2017). Obtenido de IZA: <http://www.iza-online.org/>
- Jiménez, M. (2004). *Caracterización de Minerales Zeolíticos Mexicanos*. Tesis para obtener el título de Químico, Universidad Autónoma del estado de Mexico, Química, Toluca. Obtenido de https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/37/022/37022042.pdf
- Johnson, W. (November de 1985). *Patente nº US4551570A*.

- López, C., Machado, F., Rodríguez, K., Méndez, B., Hasegawa, M., & Pekerar, S. (11 de Octubre de 1988). Selective liquid-phase transformation of α -pinene over dealuminated mordenites and Y-zeolites. *Catalysis*, 173, 75-85. doi:[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00148-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00148-3)
- Luengo, M., Yates, M., Martínez, J., Casal, B., Iglesias, M., Esteban, M., & Ruiz-Hitzky, E. (Junio de 2008). Synthesis of p-cymene from limonene, a renewable feedstock. (E. B.V., Ed.) *Catalysis*, 81, 218-224. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.12.003>
- Lycourghiotis, S., Makarouni, D., Kordouli, E., Bourikas, K., Kordulis, C., & Dourtoglou, V. (May de 2018). Activation of natural mordenite by various acids: Characterization and transformation of limonene into p-cymene. *Molecular Catalysis*, 450, 95-103. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.03.013>
- Makarouni, D., Lycourghiotis, S., Kordouli, E., Bourikas, K., Kordulis, C., & Dourtoglou, V. (May de 2018). Transformation of limonene into p-cymene over acid activated natural mordenite utilizing atmospheric oxygen as a green oxidant: A novel mechanism. *Catalysis*, 224, 740-750. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.006>.
- Malko, M., & Wróblewska, A. (2016). The importance of R-(+)-limonene as the raw material for organic syntheses and for organic industry. *Chemik*, 198-202. Obtenido de <http://www.chemikinternational.com/wp-content/uploads/2016/04/4-16-Malko-GB.pdf>
- Martínez, A. (Febrero de 2001). *Aceites Esenciales*. Obtenido de [med-informatica.com](http://www.med-informatica.com): http://www.med-informatica.com/OBSERVAMED/Descripciones/AceitesEsencialesUdeA_esencias2001b.pdf
- Martinez, J., & Stashenko, E. (2014). *Gas Chromatography-Mass Spectrometry*. Universidad Industrial de Santander., Centro de Investigación de Biomoléculas. Colombia: INTECH. doi:10.5772/57492
- Pinto, L., Dupont, J., Souza, R., & Gusmão, K. (Enero de 2008). Catalytic asymmetric epoxidation of limonene using manganese Schiff-base complexes immobilized in ionic liquids. *Catalysis Communications*, 9, 135-139. doi:<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.05.025>
- Ramesh Ch, D. (May de 1998). Acidity in zeolites and their characterization by different spectroscopic methods. *Indian Journal of Chemical Technology*, 5, 109-123. Obtenido de <http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/30826/1/IJCT%205%283%29%20109-123.pdf>

- Retajczyk, M., & Wróblewska, A. (2017). The Isomerization of Limonene over the Ti-SBA-15 Catalyst—The Influence of Reaction Time, Temperature, and Catalyst Content. *Catalysts*, 1-13. doi:10.3390/catal7090273
- Thormar, H. (Febrero de 2011). *Lipids and Essential Oils as Antimicrobial Agents*. Iceland: John Wiley y Sons, Ltd. doi:978-0-470-74178-8
- Tracy, J., & Higgings, B. (2001). Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. *Structure Commission of the International Zeolite Association*, 4. Obtenido de http://www.iza-structure.org/books/Collection_4ed.pdf
- Tuzcuoglu, E. (2003). *Thermal and Photodehydrogenation Reactions of Terpenes Over Zeolites*. Master or Science, İzmir Institute of Technology, Chemistry, İzmir.
- Vacancela, M. F. (2012). *Diseño y desarrollo de una loción repelente a partir del aceite esencial de la especie palo santo (Bursera graveolens)*. Trabajo de fin de titulación, Universidad Técnica Particular de Loja, Loja.
- Vizcaíno, P. (2016). *Obtención y modificación de una Zeolita tipo Faujasita*. Proyecto Previo a la Obtención del Título de Ingeniero Químico, Escuela Politécnica Nacional, Ingeniería Química y Agroindustria, Quito.
- Wróblewska. (19 de Noviembre de 2014). The Epoxidation of Limonene over the TS-1 and Ti-SBA-15 Catalysts. (G. Price, Ed.) *Molecules*, 19907-19922. doi:10.3390/molecules191219907
- Yilmazoglu, E., & Akgün, M. (Enero de 2018). p-Cymene production from orange peel oil using some metal catalyst in supercritical alcohols. *Supercritical Fluids*, 131, 37-46. doi:<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.08.015>

ANEXOS:

Anexo 1.

Composición, conversión y selectividad de reacción de aceite de palo santo con zeolita faujasita HY, a una relación Mc/Ma de 0.05 a 0h, 0.5h, 1h, 1.5h y 2h de reacción.

Tabla 12 . Composición de la mezcla de la reacción de aceite de Palo Santo con una relación Mc/Ma de 0.05, a 0h, 0.5h, 1h, 1.5h y 2h de reacción.

Mc/Ma= 0.05					
Compuesto	0h	0,5h	1h	1,5h	2h
a-Pineno	0,6	0,2	0,0	0,0	0,0
B-Mirceno	0,7	0,6	0,4	0,0	0,0
a-Felandreno	33,3	16,5	7,3	4,1	3,5
a-Terpineno	0,0	14,4	26,7	32,2	32,2
p-Cimeno	1,8	2,5	3,4	3,3	6,4
Limoneno	58,9	58,3	44,3	42,1	29,5
Ocimeno	0,3	0,2	0,0	0,0	0,0
y-Terpineno	0,0	2,1	4,8	4,9	8,0
Terpinoleno	0,0	5,2	13,1	13,4	20,5

Fuente: Autora
Elaboración: Autora

Tabla 13. Porcentaje de conversión de reactantes mayoritarios existentes en el Aceite de Palo y % de selectividad de productos en función del tiempo para la reacción con el mismo con una relación Mc/Ma de 0.05.

Mc/Ma= 0.05				
Compuesto	0,5h	1h	1,5h	2h
S α-Terpineno	59,6	55,1	59,9	48,0
S p-Cimeno	10,4	7,1	6,1	9,5
S y-Terpineno	8,6	10,0	9,1	11,9
S Terpinoleno	21,4	27,1	24,8	30,5
S Otros	0,0	0,8	0,0	0,0
X-α -Felandreno	50,4	78,2	89,6	89,6
X-Limoneno	1,1	24,8	50,0	50,0

Fuente: Autora
Elaboración: Autora

Anexo 2.

Composición, conversión y selectividad de reacción de aceite de palo santo con zeolita faujasita HY, a una relación Mc/Ma de 0.1 a 0h, 0.5h, 1h, 1.5h y 2h de reacción.

Tabla 14. Composición de la mezcla de la reacción de aceite de Palo Santo con una relación Mc/Ma de 0.1, a 0h, 0.5h, 1h, 1.5h y 2h de reacción.

Mc/Ma= 0.1					
Compuesto	0h	0,5h	1h	1,5h	2h
Mentenos	0,00	0,56	1,86	5,54	4,74
B-Mirceno	0,70	0,35	0,00	0,00	0,00
a-Felandreno	33,32	8,32	2,79	2,08	1,85
a-Terpineno	0,00	22,57	31,95	32,30	32,66
p-Cimeno	1,77	4,84	9,02	10,32	16,15
Limoneno	58,88	48,58	23,70	15,63	11,76
y-Terpineno	0,02	4,15	9,44	11,35	11,57
Terpinoleno	0,00	10,64	21,25	22,78	21,26

Fuente: Autora
Elaboración: Autora

Tabla 15. Porcentaje de conversión de reactantes mayoritarios existentes en el Aceite de Palo y % de selectividad de productos en función del tiempo para la reacción con el mismo con una relación Mc/Ma de 0.1.

Mc/Ma= 0.1				
Compuesto	0,5h	1h	1,5h	2h
S Otros	1,32	2,53	6,73	5,49
S α -Terpineno	52,78	43,46	39,25	37,81
S p-Cimeno	11,32	12,26	12,54	18,69
S y-Terpineno	9,70	12,84	13,79	13,39
S Terpinoleno	24,88	28,90	27,68	24,61
X a-Felandreno	75,04	91,62	93,74	94,43
X Limoneno	17,49	59,75	73,45	80,03

Fuente: Autora
Elaboración: Autora

Anexo 3.

Composición, conversión y selectividad de reacción de aceite de palo santo con zeolita faujasita HY, a una relación Mc/Ma de 0.15 a 0h, 0.5h, 1h, 1.5h y 2h de reacción.

Tabla 16. Composición de la mezcla de la reacción de aceite de Palo Santo con una relación Mc/Ma de 0.15, a 0h, 0.5h, 1h, 1.5h y 2h de reacción.

Mc/Ma= 0.15					
Compuesto	0h	0,5h	1h	1,5h	2h
Mentenos	0	3,84	6,23	7,2	8
B-Mirceno	0,66	0	0	0	0
a-Felandreno	33,32	1,7	1,3	1,6	1,5
a-Terpineno	0	32,4	30,2	33,6	35,7
p-Cimeno	1,77	12,9	23,3	17,9	12,9
Limoneno	58,88	14,1	6,6	4,8	6,7
y-Terpineno	0,02	11,3	12,3	13,7	13,6
Terpinoleno	0	23,8	20,1	21,2	21,6

Fuente: Autora

Elaboración: Autora

Tabla 17. Porcentaje de conversión de reactantes mayoritarios existentes en el Aceite de Palo y % de selectividad de productos en función del tiempo para la reacción con el mismo con una relación Mc/Ma de 0.15.

Mc/Ma= 0.15				
Compuesto	0,5h	1h	1,5h	2h
S α -Terpineno	37,17	31,15	33,90	36,24
S p-Cimeno	14,79	23,97	18,04	13,12
S Otros	7,82	12,80	14,65	16,95
S y-Terpineno	12,97	12,71	13,86	13,76
S Terpinoleno	27,25	20,67	21,33	21,87
X a-Felandreno	94,99	96,1	95,2	95,5
X Limoneno	76,06	88,8	91,9	88,6

Fuente: Autora

Elaboración: Autora