



Ingeniería, investigación y tecnología
ISSN: 1405-7743
Facultad de Ingeniería, UNAM

López-Córdoba, Carmen Milena; Capa-Camacho, Verónica
Lilibet; García-Berfon, Luis Vicente; García-López, Adriana Lucía
Transformación catalítica del aceite esencial de Palo Santo sobre zeolita Faujasita HY
Ingeniería, investigación y tecnología, vol. XXI, núm. 2, e1731, 2020, Abril-Junio
Facultad de Ingeniería, UNAM

DOI: <https://doi.org/10.22201/fi.25940732e.2020.21n2.013>

Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=40465092010>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org



Transformación catalítica del aceite esencial de Palo Santo sobre zeolita Faujasita HY

Catalytic transformation of Palo Santo essential oil over Zeolite Faujasita HY

López-Córdoba Carmen Milena

Universidad Técnica Particular de Loja, Ecuador
 Departamento de Química y Ciencias Exactas
 Correo: milena.lopez2009@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-3759-3957>

Capa-Camacho Verónica Lilibet

Universidad Técnica Particular de Loja, Ecuador
 Correo: veronica.lili@hotmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-0577-1237>

García-Berfon Luis Vicente

Universidad Técnica Particular de Loja, Ecuador
 Departamento de Química y Ciencias Exactas
 Correo: garciaberfon@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-1936-4926>

García-López Adriana Lucía

Universidad Central de Venezuela
 Facultad de Ingeniería
 Correo: adriana.ucv@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-0751-4576>

Resumen

El aceite esencial de Palo Santo (*Bursera Graveolens*) es una mezcla compleja de compuestos orgánicos constituidos por monoterpenos, principalmente Limoneno. El objetivo de la presente investigación fue estudiar la transformación catalítica del aceite esencial de Palo Santo empleando como catalizador una zeolita ácida tipo Faujasita, denominada HY. La reacción se realizó en un sistema por carga, en fase líquida, a temperatura de ebullición de la mezcla (165 °C) y presión atmosférica. Los productos de reacción se analizaron mediante cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas. La zeolita se transformó a la forma protónica y caracterizada mediante FRX, DRX, determinación de área específica y acidez total. Se evaluó la influencia de la relación masa de catalizador/masa de aceite (m_c/M_a) y el tiempo de reacción, sobre la distribución de productos de la reacción. Se observó un aumento de la conversión de los principales componentes del aceite al aumentar el tiempo de reacción y la relación m_c/M_a . Menores valores de la relación m_c/M_a favorecen la isomerización para menores conversiones.

Descriptores: Aceite esencial, Brusera graveolens, Limoneno, Palo santo, transformación catalítica, Zeolita HY.

Abstract

Palo Santo (*Bursera Graveolens*) essential oil is a complex mixture of organic compounds consisting of monoterpenes, mainly limonene. The aim of this research was to study the catalytic transformation of Palo Santo essential oil using as a catalyst a type Faujasite acid zeolite, denominated as HY. The reaction was carried out in a system per charge, in liquid phase, at boiling temperature of the mixture (165 °C) and atmospheric pressure. The reaction products were analyzed by gas chromatography with mass spectrometry detector. The zeolite was transformed to the protonic form and characterized by FRX, DRX, determination of specific area and total acidity. The influence of the catalyst mass / oil mass ratio (m_c/M_a) and the reaction time on the distribution of reaction products was determined. An increase in the conversion of the main oil components was observed by increasing the reaction time and the m_c/M_a ratio. Lower values of the m_c/M_a ratio favor isomerization for lower conversions.

Keywords: Brusera graveolens, catalytic transformation, essential oil, Limonene, Palo santo, Zeolita HY.

INTRODUCCIÓN

El árbol de Palo Santo, *Brusera graveolens*, pertenece a la familia de las Burseraceae, es una planta leñosa que crece en bosques secos de Suramérica (Sánchez *et al.*, 2006). Es una de las especies naturales más representativas de las áreas de bosque seco en Ecuador, y con un gran potencial fitofármaco (Manzano *et al.*, 2009; Carrión *et al.*, 2016). Por tradición, muchas partes de la planta se utilizan en la cultura medicinal local (Tene *et al.*, 2007). Una práctica muy extendida actualmente es la extracción de aceites esenciales, con muchas aplicaciones y demanda en la industria de alimentos, perfumes, cosméticos y farmacéutica (Fon *et al.*, 2019; Rey *et al.*, 2017).

Los aceites esenciales son líquidos volátiles, con olor característico, obtenidos de material vegetal, que incluye flores, raíces, cortezas, hojas, semillas, cáscara, frutas, madera y plantas enteras (Hyldgaard *et al.*, 2012). La composición del aceite esencial de Palo Santo puede variar según su procedencia, generalmente, contiene una alta proporción de monoterpenos, principalmente Limoneno (Young *et al.*, 2007).

La isomerización de monoterpenos como α -pineno se ha estudiado empleando varios sólidos como catalizador (Wróblewska *et al.*, 2018; Sidorenko *et al.*, 2017; Ma *et al.*, 2017), con el objetivo de obtener isómeros de mayor valor agregado. Estos estudios han mostrado que la transformación ocurre mediante catálisis ácida con la formación de carbocationes. Uno de los terpenos más estudiados en síntesis orgánica es el Limoneno (4-isopropenyl-1-methylcyclohexene), 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). La isomerización de Limoneno se produce en presencia de ácidos o bases fuertes, generalmente se producen mezclas complejas por reacciones secundarias de desproporciónación, aromatización y polimerización (Corma, Iborra & Velty, 2007).

Los isómeros de Limoneno tienen amplias aplicaciones en la industria de alimentos, cosméticos, limpiadores y en medicina. Por ejemplo, α -terpineno y γ -terpineno han mostrado efectividad en el tratamiento de la tripanosomosis que afecta a una gran variedad de grandes mamíferos (Baldissera *et al.*, 2016); terpinoleno γ -terpineno tienen propiedades antioxidantes, evita la oxidación de LDL atrapando radicales libres, con potencial uso para el tratamiento de la arterioesclerosis (Grabmann *et al.*, 2005). El p-cimeno, no es un isómero, sin embargo, se reporta una cantidad importante de investigaciones sobre la obtención de este compuesto a partir de Limoneno (Yilmazoglu & Akgun, 2018; Maka-

rouni *et al.*, 2018; Martín *et al.*, 2010; Kamitsou *et al.*, 2014). La isomerización de Limoneno se ha estudiado usando catalizadores sólidos de Ti-SBA-15 y montmorillonita activada con ácido (Retajczyk & Wróblewska, 2017; Lycourghiotis *et al.*, 2020), con alta selectividad en los isómeros, manteniendo la polimerización por debajo de 1 %, con 90 % de conversión de Limoneno.

En este trabajo se investigó la transformación del Limoneno utilizando como catalizador una Zeolita Faujasita en su forma protónica, HY, en fase líquida, bajo reflujo. Específicamente, se estudió el efecto de la relación masa de catalizador/masa de aceite y tiempo de reacción (m_c/M_a), en la distribución de productos de la isomerización del aceite de Palo Santo, empleando un sistema por carga a temperatura y presión constante.

DESARROLLO

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

Se partió de una zeolita sintética comercial tipo Faujasita en su forma sódica (NaY). La zeolita se sometió a intercambio iónico empleando 20 mL de solución 3M de cloruro de amonio por gramo de sólido, a 60 °C durante 3 h con agitación continua. Al concluir el intercambio, la zeolita fue separada por filtración, lavada con agua destilada hasta eliminación de cloruros (prueba con solución de AgNO_3), seca en la estufa a 90 °C y finalmente calcinada a 550 °C por 6 h. De este modo, se obtiene la zeolita en su forma protónica HY.

La zeolita sódica de partida NaY, y en forma protónica HY, se caracterizaron mediante Difracción de Rayos X (DRX), en un difractómetro Bruker D8 Advance Eco, con radiación Cu K_α ($\lambda = 1.504 \text{ \AA}$) operado a 30 kV, 20 mA y velocidad de barrido de 2 ° 20/min. A partir del patrón de DRX se determinó la cristalinidad (%Crist) de la zeolita HY, y el parámetro de celda unitaria (a_0 en \AA), mediante las ecuaciones (1) y (2). Para el cálculo de estos dos parámetros se tomaron 5 líneas del DRX entre 15 y 31 °20. En la ecuación (2), d es la distancia interplanar según la ley de Bragg, y h, k, l son los índices de Miller correspondientes.

$$\%Crist = \left(\frac{\sum \text{Int líneas DRX NaY}}{\sum \text{Int líneas DRX NaY}} \right) * 100 \quad (1)$$

$$a_0(\text{\AA}) = \frac{d^2}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2)$$

El análisis químico mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX), se realizó en equipo portátil Bruker modelo S1.

El área específica (m^2/g) de los sólidos se determinó en el equipo ChemiSorb 2720 de Micromeritics, mediante la adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (-196°C) empleando una mezcla gaseosa 30 % de N_2 diluido en He (Webb *et al.*, 1997). El cálculo del área específica se realizó aplicando el método de un solo punto con la ecuación BET, usando el software Chemisoft TPxV1.03.

La determinación de la acidez total en las muestras de zeolita, se realizó mediante Termodesorción Programada de Amoníaco (TPD-NH₃), en el equipo ChemiSorb 2720 de Micromeritics. Para el análisis, la muestra se calentó bajo corriente de nitrógeno a 200°C por 2 h. Concluido el pretratamiento, se dejó enfriar la muestra hasta 100°C , y se hizo pasar una corriente de 10 % de NH₃ diluido en He, durante 0.5 h, con el fin de saturar la muestra con el NH₃ adsorbido químicamente, ya que a 100°C es poco probable que ocurra la adsorción física de NH₃. Luego se hizo pasar una corriente de N₂ para desalojar el NH₃ presente en el tubo porta-muestra y posiblemente sobre la muestra. La muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente y se pasó al puerto de análisis para efectuar la desorción del NH₃ adsorbido a temperatura programada, calentando a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 550°C , manteniendo esta temperatura por 30 min. Al finalizar la desorción, se dejó enfriar el tubo y se pesó tapado para determinar el peso final de muestra. La cantidad de NH₃ adsorbido por gramo de muestra final (mmol de NH₃/g), se determina a partir del volumen de NH₃adsorbido en mL a condiciones STP, empleando el software del equipo.

PRUEBAS CATALÍTICAS

Las pruebas catalíticas se realizaron en un reactor por carga, constituido por un balón de vidrio con sistema de reflujo y termómetro para medida de la temperatura. La reacción se realizó a presión atmosférica y ebullición bajo reflujo (165°C), variando la relación masa de catalizador/masa de aceite (m_c/M_o) entre 0.05 y 0.15 y el tiempo de reacción entre 0 y 2 h. Se realizó una prueba en blanco para determinar la influencia de la reacción en fase homogénea (sin catalizador sólido). El reactivo y los productos de reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases 6890N de Agilent Technologies, con detector de espectrometría de masas, empleando la base de datos del equipo para identificación de los componentes de la mezcla. Se determinaron los siguientes parámetros en las pruebas:

Porcentaje de componentes en la mezcla de reacción final (% i):

$$\% i = (A_i / \sum A_i) * 100 \quad (3)$$

Donde A_i es el área del componente i, registrada en el reporte del análisis cromatográfico de la mezcla después de reacción. El término $\sum A_i$, se refiere a la suma de las áreas de todos los componentes de la mezcla.

La conversión de los componentes mayoritarios del aceite de palo santo (Limoneno y α -felandreno) se calculó según las ecuaciones:

$$X_{\text{limonero}} = [1 - (A_{\text{limonero}} / \sum A_i)] * 100 \quad (4)$$

$$X_{\alpha-\text{felandreno}} = [1 - (A_{\alpha-\text{felandreno}} / \sum A_i)] * 100 \quad (5)$$

DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SÓLIDOS

La zeolita sódica (NaY) y la forma protónica (HY) se caracterizaron por DRX, FRX y adsorción física de N₂. Los resultados de la caracterización se muestran en la Tabla 1. La composición química determinada por FRX, resultó muy similar para las dos muestras, ya que en el análisis químico mediante esta técnica contabiliza la cantidad de Si y Al global que existe, en posiciones estructurales y extra-estructurales. El valor de la relación Si/Al igual a 2.8 calculado por FRX coincide con la relación Si/Al global por absorción atómica y reportada en un trabajo anterior (López *et al.*, 1998).

El patrón de DRX de la zeolita NaY (Figura 1a) es típico de la estructura (Tracy & Higgins, 2001), no se observan líneas de DRX de otras fases cristalinas. La forma protónica HY presentó un patrón igual a la NaY (Figura 1b), con menor intensidad en las líneas de difracción, indicando una pérdida de cristalinidad cerca de 30 %. 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 *et al.*, 2000). Como se puede ver en la Tabla 1, la relación Si/Al_{DRX} en la zeolita HY es mayor comparada con el valor en la zeolita NaY. Según los valores de la relación Si/Al estructural, en la zeolita NaY el número de Al estructural por celda unitaria es 49, disminuyendo a 41 en la zeolita HY, por lo que se puede decir que durante el proceso de preparación de la forma protónica ocurre 10 % de desaluminación. El intercambio de cationes Na⁺ por H⁺ produce un aumento en el valor de área específica.

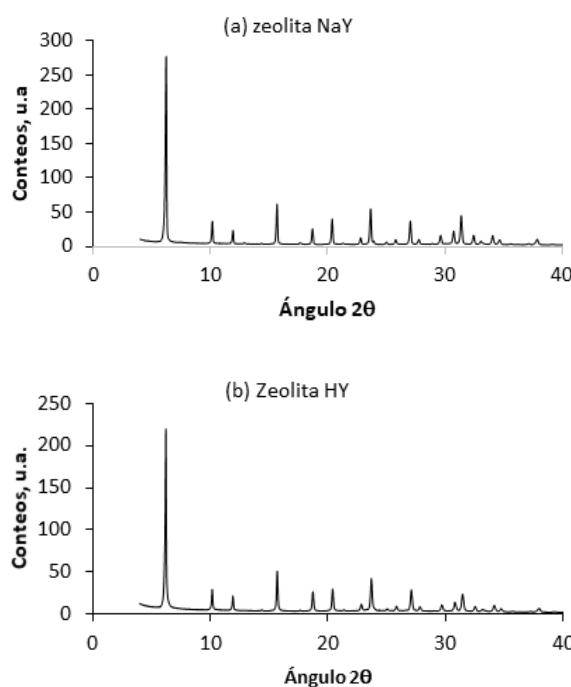


Figura 1. a) Patrones de DRX de las zeolitas NaY y b) HY

La zeolita sódica NaY tiene un valor de acidez total igual a 1.77 mmol de NH₃/g (Tabla 1), con un máximo de desorción a 180 °C aproximadamente, a 400 °C se desorbe todo el amoníaco. El patrón de TPD de NH₃ de la muestra HY (Figura 2b), se observa una amplia distribución de los sitios ácidos entre 130 y 600 °C, manteniéndose una señal de baja intensidad a esta temperatura, posiblemente por moléculas de NH₃ adsorbidas en la superficie. En la muestra HY, la acidez total es mayor que en NaY, y el máximo de desorción de NH₃ se ubica en 270 °C, indicando mayor concentración y fuerza de los sitios ácidos.

La Termodesorción de NH₃ permite determinar la acidez total de las muestras Brönsted y Lewis. La molécula de NH₃ se coordina con los cationes H⁺¹ (sitios ácidos Brönsted) para formar el catión amonio NH₄⁺¹, y con sitios deficientes en electrones (ácido Lewis) compartiendo el par de electrones libres sobre el átomo de

nitrógeno. Los sitios ácidos Lewis pueden estar constituidos por átomos de aluminio tricoordinados deficientes de electrones, así como, por especies catiónicas como Na⁺¹, explicando la acidez en la muestra NaY.

PRUEBAS CATALÍTICAS

ENSAYO EN BLANCO

Para estimar el efecto de la reacción en fase homogénea, se realizó un ensayo en blanco (sin el catalizador HY), calentando el aceite de Palo Santo a 165 °C por 2 h. Después de calentado, no ocurre un cambio notable en la composición del aceite, indicando que no ocurre la reacción en fase homogénea a la temperatura de reacción.

Ha sido reportado que el Limoneno no es transformado sin catalizador (Makarouni *et al.*, 2018), el aceite de Palo Santo se comporta de manera similar, ya que el Limoneno es el componente mayoritario.

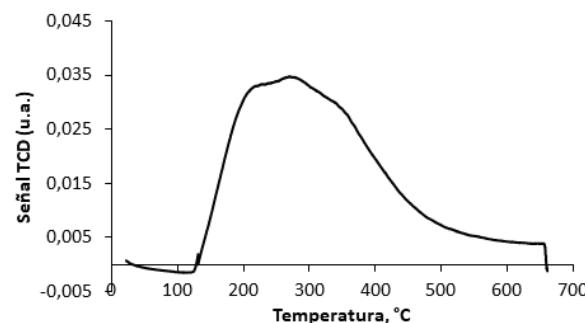


Figura 2. Patrón de Termodesorción Programada de Amoníaco (TPD-NH₃) de la zeolita HY

ENSAYO CON LA ZEOLITA SÓDICA NaY

Para evaluar el efecto de la acidez determinada en la zeolita sódica (NaY), se realizó una prueba catalítica con esta zeolita, empleando la mayor relación m_c/M_a = 0.15 con 2 h de reacción a 165 °C. En la Tabla 2 se muestra la composición de la mezcla de reacción a las 2 h, comparada con la composición del aceite de Palo Santo

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

Zeolita	FRX % p		(Si/Al) _{Molar}	% Crist.	$a_0(A^0)$	(Si/Al) DRX	Área Específica (m ² /g)	Acidez total (mmol NH ₃ /g)	Máximo de desorción (°C)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃							
NaY	52.5	15.9	2.8	100	24.61	2.9	510	1.77	180
HY	57.5	19.8	2.5	73	24.58	3.4	716	2.97	270

empleado. Como se puede observar en la Tabla 2, los componentes mayoritarios en el aceite de partida, son Limoneno y α -felandreno, con aproximadamente 2 % de p-cimeno. Después de reacción con la zeolita NaY, en las condiciones fijadas, se obtiene 29 % de conversión de α -felandreno, manteniendo sin cambio el contenido de Limoneno. De esta experiencia se puede decir que los sitios ácidos presentes en la zeolita NaY, pueden catalizar la conversión de α -felandreno en los productos α y γ -terpineno y p-cimeno, debido probablemente a la mayor reactividad de este compuesto comparado con Limoneno.

VARIACIÓN DE LA RELACIÓN M_c/M_a Y DEL TIEMPO DE REACCIÓN

En el sistema por carga usado, la conversión del reactivo es directamente proporcional a la cantidad de catalizador y de aceite (relación m_c/M_a) y al tiempo de reacción. Para evaluar el efecto de estas dos variables, se varió la relación m_c/M_a de 0.05 a 0.15 y para cada relación se determinó la composición de la mezcla de reacción a intervalos de media hora, desde el tiempo cero hasta 2 h. Se tomó como tiempo cero el momento en que la mezcla llega a la temperatura de reacción (165 °C) al introducir el catalizador en la mezcla de reacción. Se determinó la conversión de los componentes mayoritarios del aceite de Palo Santo, Limoneno y α -felandreno, analizando la mezcla de reacción a los tiempos estipulados.

En la Figura 3 se muestra la conversión de Limoneno y felandreno para las tres relaciones m_c/M_a estudiadas. Como era de esperar, la conversión de Limoneno y α -felandreno crece al aumentar la relación m_c/M_a , y para cada relación aumenta con el tiempo de reacción. Para las tres relaciones m_c/M_a la conversión de felandreno es mayor que la de Limoneno, indicando mayor reactividad. La conversión de este reactivo alcanza un máximo entre 90 y 95 % a un tiempo de reacción que aumenta con la relación m_c/M_a . La diferencia en la con-

versión de Limoneno y α -felandreno disminuye al aumentar la relación m_c/M_a , y con la relación de 0.15 las dos conversiones prácticamente se igualan.

En un sistema por carga con un catalizador sólido, el tiempo de reacción y el tiempo de uso del catalizador son iguales. Es conocido que al aumentar el tiempo de reacción aumenta la conversión de reactivo, y para muchos catalizadores sólidos donde ocurre la desactivación, la conversión disminuye al aumentar el tiempo de uso del catalizador (Levenspiel, 2004). En el sistema estudiado la conversión máxima de reactivo está entre 90 y 95 %, es posible que la desactivación del catalizador por compuestos poliméricos sobre la superficie sea la causa por la que no se logra la conversión completa. En todas las reacciones se observó un cambio de color de la zeolita de blanca a un color marrón claro.

DISTRIBUCIÓN DE PRODUCTOS DE REACCIÓN

Para las tres relaciones m_c/M_a estudiadas, la distribución de los productos de reacción (Figuras 4 a 6), indica que se obtienen principalmente los productos de isomerización, con α -terpineno en mayor proporción, seguido de terpinoleno y γ -terpineno. También se observó la formación de p-cimeno y de productos agrupados como Otros, constituidos principalmente por mentenos: menta-2,8-dieno, p-3-menteno, p-1-menteno y p-menta-3-8-dieno.

Con la menor relación $m_c/M_a = 0.05$ (Figura 4) que implica la menor cantidad de catalizador, el % de α -terpineno va aumentando con el tiempo de reacción y a 1.5 h alcanza un valor que se mantiene aproximadamente constante hasta las 2 h. El segundo producto mayoritario (terpinoleno), aumenta progresivamente con el tiempo de reacción, para γ -terpineno y p-cimeno se observa un menor aumento con el tiempo de reacción. Usando esta relación, la proporción de los compuestos denominados como Otros es menor de 1 %, indicando que la formación de compuestos poliméricos es baja.

Tabla 2. Composición de la mezcla de reacción con zeolita NaY, ($m_c/M_a = 0.15$, 2 h de reacción, 165 °C)

Compuesto	Porcentaje (%) 2h	Aceite de Palo Santo
Limoneno	58.3	58.9
α -felandreno	23.5	33.3
α -terpineno	5.9	0
Terpinoleno	2.2	0
γ -terpineno	2.2	0
p-cimeno	3.8	1.8
Otros	4.1	6.0

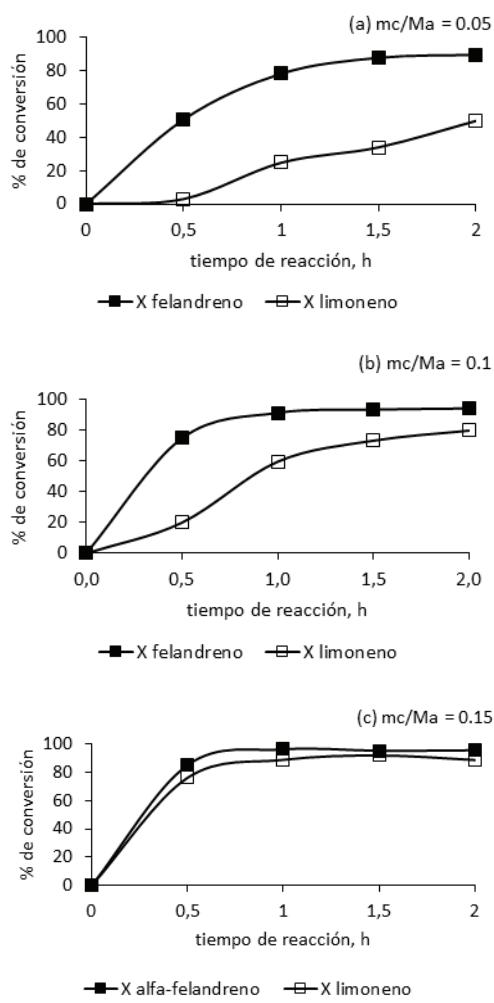


Figura 3. Variación de la conversión de Limoneno y felandreno del aceite de Palo Santo con el tiempo de reacción para las relaciones m_c/M_a estudiadas

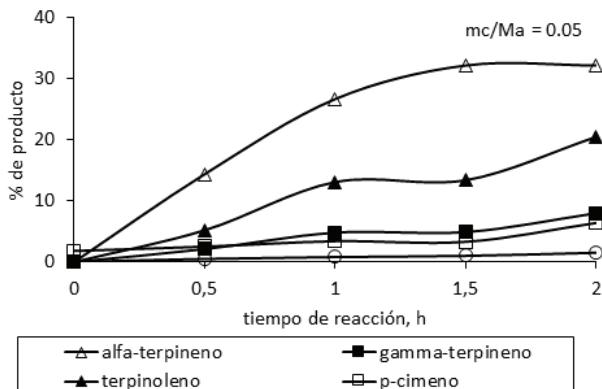


Figura 4. Distribución de productos en función del tiempo de reacción con la relación $m_c/M_a = 0.05$

Al aumentar la relación m_c/M_a hasta 0.1 (Figura 5) (mayor cantidad de catalizador para igual cantidad de acei-

te), se observaron iguales productos de reacción. El producto mayoritario sigue siendo α -terpineno, sin embargo, las proporciones relativas de los otros productos aumenta en comparación con la relación m_c/M_a de 0.05.

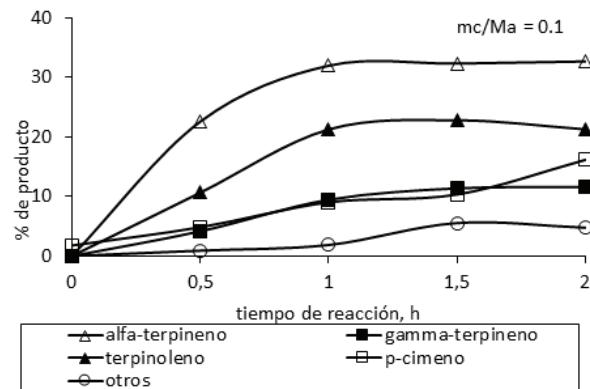


Figura 5. Distribución de productos en función del tiempo de reacción con la relación $m_c/M_a = 0.1$

Con la mayor relación m_c/M_a de 0.15 (Figura 6), se observó un máximo en la proporción de p-cimeno a 1.5 h de reacción, y la proporción de productos más pesados (Otros) alcanzó 8 %, el mayor valor de las experiencias realizadas. Una mayor masa de catalizador implica mayor superficie para que ocurra la reacción y mayor probabilidad para que los productos primarios sigan reaccionando para dar compuestos más pesados, que quedan adsorbidos sobre el catalizador sólido.

Los productos de reacción encontrados en la transformación del aceite de Palo Santo son los mismos reportados en la isomerización de Limoneno en fase líquida sobre catalizadores ácidos: zirconia sulfatada 15 % H_2SO_4 (Comelli *et al.*, 2005); catalizadores Ti-SBA-15 (Retajczyk & Wróblewska, 2017); arcillas (Catrinescu *et al.*, 2006); silice-alumina comerciales (Martin *et al.*, 2008); y mordenitas naturales (Lycourghiotis *et al.*, 2020).

Los productos de isomerización constituidos por terpinenos y terpinolenos pueden originarse a partir del Limoneno o felandreno presentes en el aceite de Palo Santo. De este modo, es posible que el α -felandreno presente reacciones de manera similar al Limoneno. Es conocido que la isomerización de Limoneno mediante catálisis ácida o básica, es un proceso poco selectivo debido a los diferentes carbocationes o carbaniones que se pueden formar con los catalizadores (Corma *et al.*, 2007), lo que hace necesario una destilación intensiva de la mezcla de productos para obtener los isómeros deseados. Entonces, es deseable un catalizador selectivo hacia los productos de isomerización que produzca la menor cantidad posible de productos no deseados.

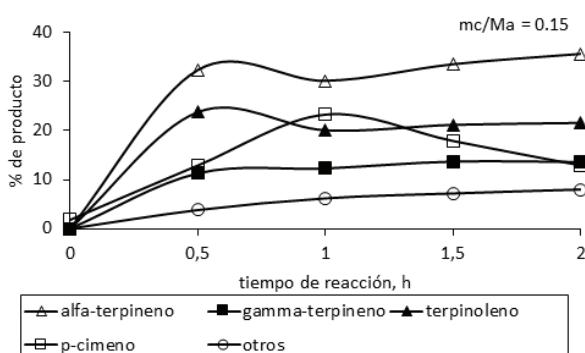


Figura 6. Distribución de productos en función del tiempo de reacción con la relación $m_c/M_a = 0.1$

La obtención de p-cimeno a partir de Limoneno ha sido un tema de investigación de interés, ya que constituye un intermediario en la síntesis de sustancias de química fina, como perfumes, fungicidas y pesticidas. Generalmente se utilizan catalizadores con una función ácida, donde ocurren las reacciones de desproporción-isomerización y una función metálica donde ocurre la deshidrogenación.

En catalizadores ácidos sin función metálica, como el de este trabajo, también se observó la formación de p-cimeno. Para la reacción se propone en primer lugar la isomerización a terpinenos y terpinolenos, y luego la reacción de desproporcionación entre los isómeros para originar mentenos y p-cimeno. La reacción de desproporcionación es una reacción bimolecular que requiere una alta concentración de sitios ácidos y de catalizadores de poro grande. Cuando ocurre esta reacción se esperan proporciones similares de p-cimeno y de mentenos (Cui *et al.*, 2016).

La obtención de p-cimeno, sin una producción apreciable de mentenos como la observada en este trabajo, especialmente para la menor relación m_c/M_a , se explicó mediante una deshidrogenación oxidativa no catalítica, sin embargo, en la prueba sin catalizador no se observó la producción de p-cimeno, sugiriendo que es necesaria la formación inicial de isómeros (Lycourghiotis *et al.*, 2018). El mayor porcentaje de productos de isomerización se obtuvo con la menor relación m_c/M_a (menor cantidad de catalizador) para las 2 h de reacción fijadas. Para esta relación se realizó una experiencia aparte durante 4 h de reacción. En la Tabla 3 se muestra la composición de la mezcla de reacción final, comparada con la composición de la mezcla a 2 h de reacción.

Comparando la composición de la mezcla de reacción en las condiciones de la Tabla 2, con la composición para 2 h de reacción, a igual temperatura y relación m_c/M_a

M_a , se obtuvo un aumento en la conversión de Limoneno desde 50 % hasta 70 % a las 4 h de reacción. Para este tiempo, se obtuvo un aumento en los porcentajes de terpinoleno, γ -terpineno y Otros, mientras que las proporciones de α -felandreno, α -terpineno y p-cimeno se mantienen similares a las obtenidas para 2 h de reacción.

El aumento de los productos γ -terpineno y terpinoleno es interesante, ya que podría mejorar las propiedades del aceite de Palo Santo y extender sus aplicaciones. Por ejemplo, se ha reportado para el aceite esencial de la especie *Thymus Capitatus* que contiene 10.3 % de $\gamma\alpha$ -terpineno, con buena actividad antibacterial, antifúngica y antioxidante (Bilal *et al.*, 2020). Por otra parte, el terpinoleno ha mostrado una buena actividad para sanar heridas con actividad antiinflamatoria y antioxidante (de Christo *et al.*, 2019).

Tabla 3. Composición de la mezcla de reacción del aceite de Palo Santo con zeolita HY, con $m_c/M_a = 0.05$ y 4h de reacción (165 °C)

Compuesto	Porcentaje (%) 4h	Porcentaje (%) 2h
Limoneno	17.4	28.5
α -felandreno	4.5	3.5
α -terpineno	32.3	32.1
Terpinoleno	24.4	20.0
γ -terpineno	11.8	8
p-cimeno	6.5	6.4
Otros	3.1	1.5

CONCLUSIONES

La zeolita HY resultó activa para la transformación del Aceite de Palo Santo en fase líquida bajo refluxo a 165 °C. La ruta de reacción observada fue muy similar a la de Limoneno, con la isomerización como reacción principal. La reacción es catalizada principalmente por los sitios ácidos Brönsted del sólido, con baja influencia de la reacción en fase homogénea.

El aumento de la relación masa de catalizador/masa de aceite (m_c/M_a) y del tiempo de reacción, incrementa la conversión del Aceite de Palo Santo. Para valores bajos de la relación m_c/M_a , se favorece la isomerización, aumentando la conversión a mayor tiempo de reacción.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado en el Laboratorio de Materiales de la Universidad Técnica Particular de Loja (UTPL). Agradecimiento especial para el Dr. Benito Eduardo Valarezzo-Valdés quién suministró el aceite de Palo Santo empleado a la Mgtr. Ximena Jaramillo responsa-

ble del Laboratorio de Materiales y al Mgtr. James Calva del Laboratorio de Analítica de la UTPL por la realización de los análisis cromatográficos.

REFERENCIAS

- Baldissera, M., Grando, T., Souza, C., Gressler, L., Stefani, L., da Silva, A. & Monteiro, S. (2016). In vitro and in vivo action of terpinen-4-ol, γ -terpinene, and α -terpinene against Trypanosoma evansi. *Experimental Parasitology*, 43-48. <https://doi.org/10.1016/j.exppara.2016.01.004>
- Bilal-Goudjil, M., Zighmi, S., Hamada, D., Mahcene, Z., Bencheikh, S. & Ladjel, S. (2020). Biological activities of essential oils extracted from Thymus capitatus (Lamiaceae). *South African Journal of Botany*, 128, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2019.11.020>.
- Carrión, V., Fries, A., Goméz-Muñoz, B. & García-Ruiz, R. (2016). Agrochemical characterization of vermicomposts produced from residues of Palo santo (Brusera graveolens) essential oil extraction. *Waste Management*, 135-143. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.09.002>
- Catrinescu, P., Fernandes, C., Castillo, P. & Breen, C. (2006). Influence of exchange cations on the catalytic conversion of limonene over Serra de Dentro (SD) and Saz-1 clays Correlation between acidity and catalytic activity/selectivity. *Applied Catalysis A: General*, 311, 172-184. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.06.023>
- Comelli, N., Ponzi, E. & Ponzi, M. (2005). Isomerization of α -pine-
ne, limonene, terpinene and terpinolene on sulfated zirconia. *Journal of the American Oil Chemists*, 82, 531-535.
- Corma, A., Iborra, S. & Velty, A. (2007). Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chemical Review*, 2411-2502. <https://doi.org/10.1021/cr050989d>
- Cui, H., Zhang, J., Luo, Z. & Zhao, C. (2016). Mechanisms into dehydroaromatization of bio-derived limonene to p-cymene over Pd/HZSM-5 in the presence and absence of H₂. *The Royal Society of Chemistry*, 6, 66695-66704. <https://doi.org/10.1039/C6RA17159A>
- Christo, Scherer, M., Marques, M., Figueira, M., Peisino, M., Schmitt, E., Kondratyuk, T., Fronza, M. (2019). Wound healing activity of terpinolene and α -phellandrene by attenuating inflammation and oxidative stress in vitro. *Journal of Tissue Viability*, 28, 94-99. <https://doi.org/10.1016/j.jtv.2019.02.003>
- Fon-Fay, F., Pino, J., Hernández, I., Rodeiro, I. & Fernández, M. (2019). Chemical composition and antioxidant activity of Brusera graveolens (kunth) Triana et Planch essential oil of Manabí, Ecuador. *Journal of Essential Oil Research*, 1-6. <https://doi.org/10.1080/10412905.2018.1564381>
- Giannetto, G., Montes, A. & Rodríguez, G. (2000). *Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*. Caracas, Venezuela: Innovación Tecnológica, UCV.
- Grabmann, J., Hippeli, S., Spitsenberger, R. & Elstner, E. (2005). The monoterpane terpinolene from the oil of Pinus mugo L. in concert with α -tocopherol and β -carotene effectively prevents oxidation of LDL. *Phytomedicine*, 416-423. <https://doi.org/10.1016/j.phymed.2003.10.005>
- Hyldgaard, M., Mygind, T. & Meyer, R. (2012). Essential oils in food preservation: mode of action, synergies, and interactions with food matrix components. *Frontiers in Microbiology*, 1-24. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2012.00012>
- Kamitsou, M., Panagiotu, G., Triantafylidis, K., Bourikas, K., Lycourghiotis, A. & Kordulis, C. (2014). Transformation of α -limonene into p-cymene over oxide catalysts: A Green chemistry approach. *Applied Catalysis A: General*, 224-229. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.06.001>
- Levenspiel, O. (2004). *Ingeniería de las reacciones químicas*. México: Limusa, Wiley.
- López, C.M., Machado, F., Rodríguez, K., Méndez, B., Hasegawa, M. & Pekerar, S. (1998). Selective liquid-phase transformation of pinene over dealuminated mordenites and Y-zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 173, 75-85. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00148-3](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00148-3)
- Lycourghiotis, S., Makarouni, D., Kordouli, E., Bourikas, K., Kordulis, C. & Dourtoglou, V. (2018). Activation of mordenite by various acids: Characterization and evaluation in the transformation of limonene into p-cymene. *Molecular Catalysis*, 450, 95-103. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.03.013>
- Lycourghiotis, S., Wróblewska, A., Kordouli, E. & Bourikas, K. (2020). Transformation of limonene into high added value products over a acid-activated natural montmorillonite. *Catalysis Today*, en prensa. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.036.2020>
- Ma, X., Zhou, D., Chu, X., Li, D., Wang, J., Song, W. & Xia, Q. (2017). Highly selective isomerization of biomass β -pinene over hierarchically acidic MCM-22 catalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*, 180-188. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.09.040>
- Makarouni, D., Lycourghiotis, S., Kordouli, E., Bourikas, K., Kordulis, C. & Dourtoglou, V. (2018). Transformation of limonene into p-cymene over acid activated natural mordenite utilizing atmospheric oxygen as a green oxidant: A novel mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, 740-750. <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*, 193-202.
- Manzano, P., Miranda, M., Gutiérrez, Y., García, G., Orellana, T. & Orellana, A. (2009). Efecto antiinflamatorio y composición química de aceite de ramas de Brusera Graveolens Triana & Planch (palo santo) Ecuador. *Revista Cubana de Plantas Medicinales*, 45-53.
- Martin-Luengo, M., Yates, M., Martínez Domingo, M., Casal, B., Iglesias, M., Esteban, M. & Ruiz-Hitzky, E. (2008). Synthesis of p-cymene from limonene, a renewable feedstock. *Applied Ca-*

- talysis B: Environmental*, 81, 218-224. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.12.003>
- Martín-Luengo, M., Yates, M., Saez-Rojo, E., Huerta-Arribas, D., Aguilar, D. & Ruiz- Hitzky, E. (2010). Sustainable p-cymene and hydrogen from limonene. *Applied Catalysis A: General*, 141-146. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.016>
- 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*, 1-4. <https://doi.org/10.3390/catal7090273>
- Rey-Valeirón, C., Guzmán, L., Saa, L.R., López-Vargas, J. & Valarezzo, E. (2017). Acaricidal activity of essential oils of Bursera graveolens (Kunth) Triana & Planch and Schinus molle L. on unengorged larvae of cattle tick Rhipicephalus (Boophilus) microplus (Acari:Ixodidae). *Jornal of Essential Oil Research*, 344-350. <http://dx.doi.org/10.180/10412905.2016.1278405>
- Sánchez, O., Kvist, L.P. & Aguirre, Z. (2006). Bosques secos en Ecuador y sus plantas útiles. En Moraes M., Kvist L.P., Ollgaard B., Borchsencas F. & Balslev H., *Botánica Económica de los Andes Centrales* (pp. 188-204). La Paz-Bolivia: Universidad Mayor de San Andrés.
- Sidorenko, A.Y., Aho, A., Ganbaatar, J., Batsuren, D., Utenkova, D., Sen'kov, G. & Agabekov, V. (2017). Catalytic isomerization of alfa-pinene and 3-carene in the presence of modified layered aluminosilicates. *Molecular Catalysis*, 193-202. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.10.014>
- Tene, V., Malagón, O., Vita, P., Vidari, G., Armijos, C. & Zaragoza, T. (2007). An ethnobotanical survey of medicinal plants used in Loja and zamora-Chinchipe Ecuador. *Journal of Ethnopharmacology*, 63-81. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2006.10.032>
- Tracy, J. & Higgins, B. (2001). Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. *Structure Commision of the International Zeolite Association*, 4.
- Tracy, M. & Higgins, J. (2001). Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. USA: International Zeolita Association. Recuperado de http://www.iza-structure.org/books/Collection_4ed.pdf
- Webb, P., Orr, C., Camp, R., Olivier, J. & Yunes, S. (1997). *Analytical methods in fine particle technology*. Norcross, USA: Micromeritics Instrument Corporation.
- Wróblewska, A., Miadlicki, P., Sernseek-Nazzal, J., Sadlowski, M., Koren, Z. & Michalkiewicz, B. (2018). Alpha-pinene isomerization over Ti-SBA-15 catalysts obtained by the direct method: The influence of titanium content, temperature, catalyst amount and reaction time. *Microporous and Mesoporous Materials*, 72-82. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.09.007>
- Yilmazoglu, E. & Akgun, M. (2018). p-Cymene production from orange peel oil using some metal catalyst in supercritical alcohols. *The Journal of Supercritical Fluids*, 37-46. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.08.015>
- Young, G., Casablanca, H., Bertrand, M. & Minga, D. (2007). Essential Oil of Bursera graveolens (Kunth) Triana et Planch from Ecuador. *Journal of Essential Oil Research*, 525-526. <https://doi.org/10.1080/10412905.2007.969932>.