

## Efecto de las condiciones de síntesis hidrotérmica de Sn-MCM-41 en la producción de nopol

### Effect of Sn-MCM-41 hydrothermal synthesis conditions on nopol production

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

Centro Nacional de Investigaciones para la Agroindustrialización de Especies Vegetales Aromáticas y Medicinales Tropicales, CENIVAM, Universidad de Antioquia, Sede de Investigación Universitaria – SIU, Cra. 53 N.º 61-30, Medellín, Colombia.

(Recibido el 15 de mayo de 2008. Aceptado el 26 de mayo de 2009)

#### Resumen

Se prepararon varios catalizadores Sn-MCM-41 por síntesis hidrotérmica a temperatura ambiente usando  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  como sal precursora. Los materiales se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), TPD de amoníaco, FTIR de piridina adsorbida y TPR con  $\text{H}_2$ . La reactividad de los materiales preparados para la obtención de nopol por reacción de  $\beta$ -pineno y paraformaldehído se relacionó con el tipo de acidez de los catalizadores. Los materiales con acidez media fueron los más selectivos a nopol. Este tipo de acidez prevaleció en los materiales que se sintetizaron con control de pH y con la adición del precursor sólido.

-----*Palabras clave:* Sn-MCM-41, nopol,  $\beta$ -pineno, reacción de Prins,  $\text{SnCl}_2$ , síntesis hidrotérmica, TPDA.

#### Abstract

Several catalysts were prepared by hydrothermal synthesis of Sn-MCM-41 at room temperature using  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  as precursor salt. Catalysts were characterized by TPD of ammonia, FTIR of adsorbed pyridine and TPR of  $\text{H}_2$ . The reactivity of the synthesized materials for the Prins condensation of  $\beta$ -pinene with paraformaldehyde to obtain nopol was explained in terms of the type of acidity. The most active catalysts showed medium strength acidity. Materials synthesized under pH control and by adding the metal source as a solid, exhibited medium strength acidity.

-----*Keywords:* Sn-MCM-41, nopol,  $\beta$ -pinene, Prins Reaction,  $\text{SnCl}_2$ , hydrothermal synthesis, TPDA.

---

\* Autor de correspondencia: teléfono: + 57 + 4 + 219 66 09, correo electrónico: alvilla@udea.edu.co (A.L. Villa).

## Introducción

El aceite de trementina está constituido principalmente por  $\alpha$ - y  $\beta$ -pineno los cuales son materia prima para la obtención de compuestos de mayor valor agregado [1]. El  $\beta$ -pineno reacciona con paraformaldehído para formar el nopol [2], alcohol utilizado en diversos productos de uso doméstico y como materia prima para la obtención de otros compuestos sintéticos [3]. Cuando la reacción se realiza en presencia del catalizador homogéneo  $\text{ZnCl}_2$  a 105 °C se obtiene 53 % de conversión y 62 % de selectividad a nopol [4]; bajo las mejores condiciones de reacción el rendimiento a nopol es 71 % [5]. A 180 °C y en ausencia de catalizador, se reportó 59 % conversión y 99 % selectividad, respectivamente [4]; Bain reportó un rendimiento de 95 % basado en paraformaldehído y una selectividad a nopol de 87 % con base al  $\beta$ -pineno [2]. Con los catalizadores heterogéneos  $\text{Fe}_3\text{PO}_4$  [6] y Zn-Al-MCM-41 [7] se reportaron selectividades a nopol de 100 % bajo condiciones moderadas de reacción; con Sn-MCM-41, preparado por síntesis hidrotérmica a 135 °C o por CVD con  $\text{SnCl}_4$  como sal precursora, las selectividades a nopol reportadas son de 94 % y 83 %, respectivamente [8, 9]. Teniendo en cuenta que el  $\text{SnCl}_4$  se hidroliza fácilmente, también se sintetizó Sn-MCM-41 con  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mediante síntesis hidrotérmica a temperatura ambiente. Con Sn-MCM-41 preparada por método hidrotérmico con  $\text{SnCl}_4$  se obtuvo 99 % de conversión del  $\beta$ -pineno y 46 % selectividad a nopol [10]. En este trabajo se reporta un procedimiento para preparar Sn-MCM-41 por el método hidrotérmico ajustando el pH del gel de síntesis. Los materiales sintetizados se evaluaron en la síntesis de nopol mediante la condensación de  $\beta$ -pineno con paraformaldehído.

## Experimentación

Para la síntesis de Sn-MCM-41 se utilizaron bromuro de miristil trimetil amonio (MTABr,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ , 99 % p, Aldrich), tetraetil ortosilicato (TEOS, 98 % p, Acros Organics), hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , 28-30 % p, EM Science) y  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (grado reactivo, Alfa-Aesar) como precursor de Sn. Los ensayos catalíticos se realizaron con  $\beta$ -pineno (99 % p, Aldrich),

paraformaldehído en polvo (95 % p, Aldrich), tolueno (99,5 % p, Mallinckrodt), acetona (99,5 % p, Mallinckrodt). Las curvas de calibración se realizaron con nopol (98 % p, Aldrich),  $\beta$ -pineno (99 % p, Aldrich) y dodecano anhidro (99 % p, Aldrich).

Los catalizadores se prepararon siguiendo los procedimientos reportados por Grün y colaboradores [11], con ligeras modificaciones. En una síntesis típica se disolvieron 0,74 g de MTABr en 32,6 mL de agua desionizada, y se adicionó posteriormente 2,0 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , midiéndose el pH inicial de la solución con un medidor de pH Orion 3 Star pH con electrodo de vidrio 9272BN. El  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (22,5-180  $\mu\text{mol}$ ) se adicionó como sólido o en suspensión, hasta que la solución se tornara turbia y no se observaran agregados de la sal. El pH se ajustó al valor inicial ( $\sim 11,6$ ) con hidróxido de amonio y se adicionó gota a gota 2,8 g de TEOS, la mezcla se agitó 1 h a temperatura ambiente. La composición del gel fue  $\text{SiO}_2 : x\text{SnO}_2 : 0,152\text{MTABr} : (2,8+0,6v)\text{NH}_4\text{OH} : (141,2+3v)\text{H}_2\text{O}$ , donde  $0,0017 \leq x \leq 0,0134$  mol y  $0 \leq v \leq 9$  mL; v es el volumen de  $\text{NH}_4\text{OH}$  agregado para ajustar el pH. El sólido se recuperó por filtración, se lavó hasta prueba negativa de cloruros, se secó por 12 h a 100 °C y se calcinó a 550 °C por 5 h.

En la tabla 1 se presenta la cantidad de Sn nominal y la determinada por absorción atómica (A.A., espectrómetro Thermo Elemental SOLAAR S4). Los materiales en cuya síntesis se agregó la sal precursora sólida al gel se distinguen con la letra S (SnMS1 – SnMS5) y con la letra A (SnMA1 – SnMA4) los preparados con la sal precursora suspendida en agua (2 mL) antes de la adición al gel.

Los análisis de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro AXS Brucker provisto con una lámpara de cobre ( $\lambda = 0,154$  nm) a 2 °/min. Los análisis de desorción de amoníaco con temperatura programada (TPDA) se llevaron a cabo en un instrumento Micromeritics Autochem 2920; estos análisis se realizaron con 50 ó 100 mg de Sn-MCM-41 y MCM-41, respectivamente, que se activaron en He (50 mL/min) hasta 550 °C (10 °C/min) durante 30 min. Posteriormente, las muestras

se enfriaron por convección a 40 °C y se saturaron con amoníaco (0,3 % en He, 50 mL/min) durante 90 min; el amoníaco fisisorbido se desorbió con He (30 mL/min) a 40 °C durante 1 h, posteriormente se calentó la muestra a 10 °C/min hasta 800 °C. La deconvolución gaussiana de los picos característicos se realizó con el software Microcal Origin 6.0. Similarmente, la reducción con temperatura programada (TPR) se realizó en el equipo Autochem 2920, activando 0,05 g de muestra en He (50 mL/min) hasta 550 °C (10 °C/min) durante

30 min, la muestra se enfrió a 40 °C y posteriormente se trató en presencia de una mezcla 5 % H<sub>2</sub>/Ar (25 mL/min) a 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Para corregir las señales se realizaron dos blancos, el primero empleando Ar puro en vez de la mezcla H<sub>2</sub>/Ar y el segundo sin muestra en el reactor de cuarzo. Los análisis de adsorción de piridina se realizaron en un equipo FTIR, Perkin Elmer a temperatura ambiente según el procedimiento descrito por Sierra y colaboradores [12].

**Tabla 1** Carga de Sn en el gel de síntesis y en los sólidos obtenidos

<i>Material</i>	<i>μmol Sn/g MCM-41</i>		<i>% Deposition<sup>a</sup></i>
	<i>Nominal</i>	<i>Determinado por A.A.</i>	
SnMS1	223	75	33
SnMS2	112	43	39
SnMS3	84	30	36
SnMS4	55	24	43
SnMS5	28	12	41
SnMA1	112	100	90
SnMA2 <sup>b</sup>	112	90	81
SnMA3 <sup>c</sup>	28	0,8	3
SnMA4 <sup>d</sup>	28	0,8	3
SnMG3 <sup>e</sup>	223	94	42

<sup>a</sup> (Sn incorporado)/(Sn gel de síntesis)\*100. <sup>b</sup> El precursor se agregó después de adicionar el TEOS. <sup>c</sup> Agitación 2 h antes de la adición del TEOS. <sup>d</sup> El precursor se agregó simultáneamente con el TEOS. <sup>e</sup> La síntesis y caracterización de este material se reportó previamente [9].

Los ensayos catalíticos se realizaron en reactores de 2 mL sumergidos en un baño con control de temperatura ETS-D4 Fuzzy y agitador marca IKA; la homogeneización del baño de aceite y de la mezcla de reacción se llevó a cabo con agitación magnética. La velocidad de agitación se calibró con un estroboscopio digital marca Extech Instrument. Los productos se identificaron en un cromatógrafo de gases VARIAN STAR 3400, con interfase MIB Star 800 y software Varian MS Workstation 6.6, equipado con un detector de ionización de llama FID, un automuestreador VARIAN CP 8200 y una columna capilar DB-1 (0,32 mm x 50 m x 1,20 μm). Se utilizó He como

gas de arrastre (2,45 mL/min medido a 50 °C). La temperatura del detector fue 200 °C y la temperatura del inyector split/splitless fue 200 °C con una relación de partición de 10; las condiciones del horno fueron: 135 °C (4 min, isotérmico), 135 - 180 °C (4 °C/min), 180 °C (1 min, isotérmico), 180 - 195 °C (20 °C/min) y 195 °C (5 min, isotérmico). Para la cuantificación del β-pineno y el nopol se mezclaron 200 μL de muestra y 200 μL de solución 0,125 M del estándar interno (dodecano) en tolueno. Para determinar las velocidades iniciales de reacción se prepararon mezclas de reacción con 0,5 mmol HCHO, 2,1 mg catalizador (mallas 120 - 230, diámetro promedio 94 μm),

540  $\mu\text{L}$  de solución 0,463 M de  $\beta$ -pineno en tolueno. La reacción se realizó a 90 °C durante 2, 5 ó 10 min.

## Resultados y discusión

En la tabla 1 se observa que los porcentajes de deposición de Sn en los materiales sintetizados con la adición del precursor sólido, SnMS1 - SnMS5, variaron entre 33 y 43 %. Estos valores fueron menores que los obtenidos al mezclar la sal precursora con agua antes de agregarla al gel de síntesis (SnMA1 y SnMA2). Sin embargo, los porcentajes de deposición de Sn por el método hidrotérmico fueron mayores que por CVD de  $\text{SnCl}_4$  (10 - 31%) y similares al CVD  $\text{SnCl}_2$  (35 - 43 %) [10, 13].

Según los análisis de difracción de rayos X (DRX), figura 1, los materiales de canales mesoporosos con distribución hexagonal se caracterizan por una reflexión pronunciada a  $2\theta = 2^\circ$ , y dos reflexiones pequeñas a ángulos mayores [11, 14]. Todos los materiales sintetizados presentan el pico característico a  $2\theta = 2,6$ , que corresponde a la reflexión del plano  $d_{100} \sim 33 \text{ \AA}$ . Según se ha reportado, el pH es una variable de interés en la preparación de materiales basados en MCM-41 con mejores propiedades estructurales [15]; particularmente, el control de pH antes de la adición del TEOS fue fundamental para obtener meso estructuras con cierto grado de ordenamiento, no obstante parece que también influye en las características de las especies de estaño formadas.

En estudios previos se encontró que para obtener materiales Sn-MCM-41 con mesoestructuras típicas de MCM-41 era recomendable utilizar concentraciones de Sn menores a 223  $\mu\text{mol Sn/g MCM-41}$  [10]; probablemente debido al efecto del contenido de la fuente de Sn en el pH del medio. Como se puede observar en la figura 1, el menor ordenamiento de los materiales SnMA3 y SnMA4 sugiere que la agitación durante 2 horas antes de adicionar el TEOS o la adición simultánea del precursor de Sn con el TEOS cuando el precursor de estaño se adiciona suspendido en agua, desfavorecen la obtención de arreglos hexagonales ordenados.

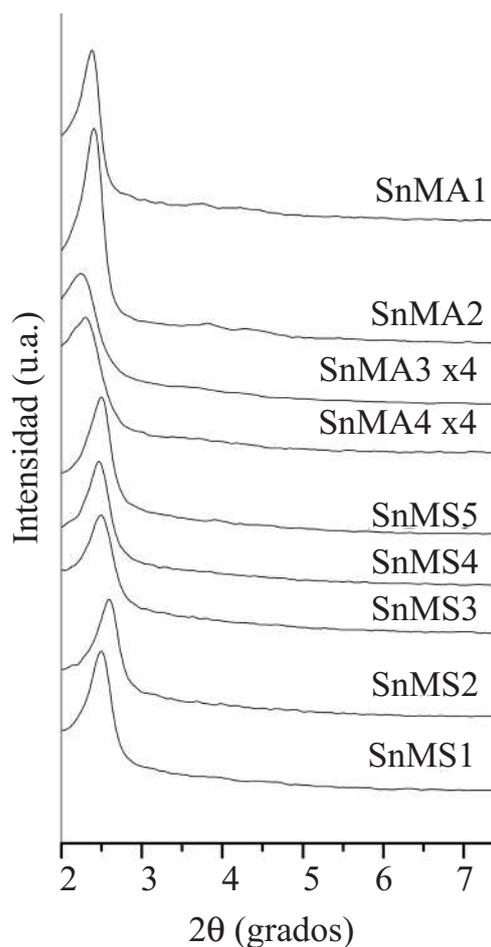
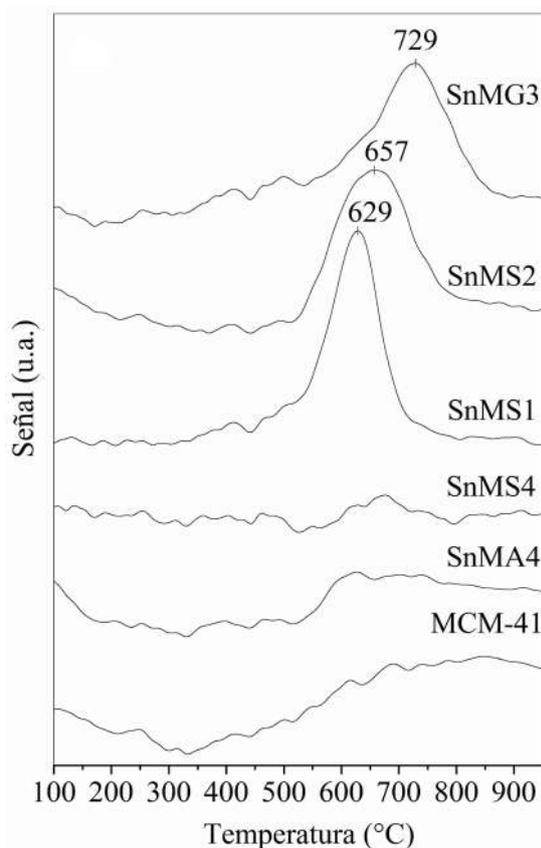


Figura 1 DRX de los materiales sintetizados

Los perfiles TPR de algunos materiales sintetizados se muestran en la figura 2. Estos perfiles se corrigieron con dos blancos. El primer blanco, realizado con Ar puro en vez de la mezcla  $\text{H}_2/\text{Ar}$ , mostró una señal negativa a temperaturas superiores a 500 °C debidas a la desorción de especies del sólido analizado y relacionadas posiblemente con la deshidroxilación de grupos silanol superficiales [16]. El segundo blanco sin muestra presentó un incremento moderado pero paulatino de la línea base, debido al cambio de la conductividad térmica del hidrógeno con temperatura. Los picos entre 629 y 729 °C pueden estar asociados a agregados de óxido de Sn, que posiblemente se forman durante el pretratamiento térmico empleado para eliminar el estructurante de los materiales SnMS [17]. El pico de reducción

en SnMS1, preparada con control de pH se observó a menor temperatura (629 °C) que en SnMG3 (729 °C). En el análisis TPR de estanosilicatos se asignó el pico de consumo de hidrógeno a 657 °C a la reducción de Sn(IV) → Sn(II) y el pico a 847 °C se asignó a la reducción de Sn(II) → Sn(0) [18]. Estos picos de reducción no se observaron en los TPR del soporte, los materiales SnMS con baja carga de estaño y los materiales SnMA (incluso SnMA1 con su alta carga de Sn).



**Figura 2** Reducción a temperatura programada de H<sub>2</sub> de los materiales Sn-MCM-41

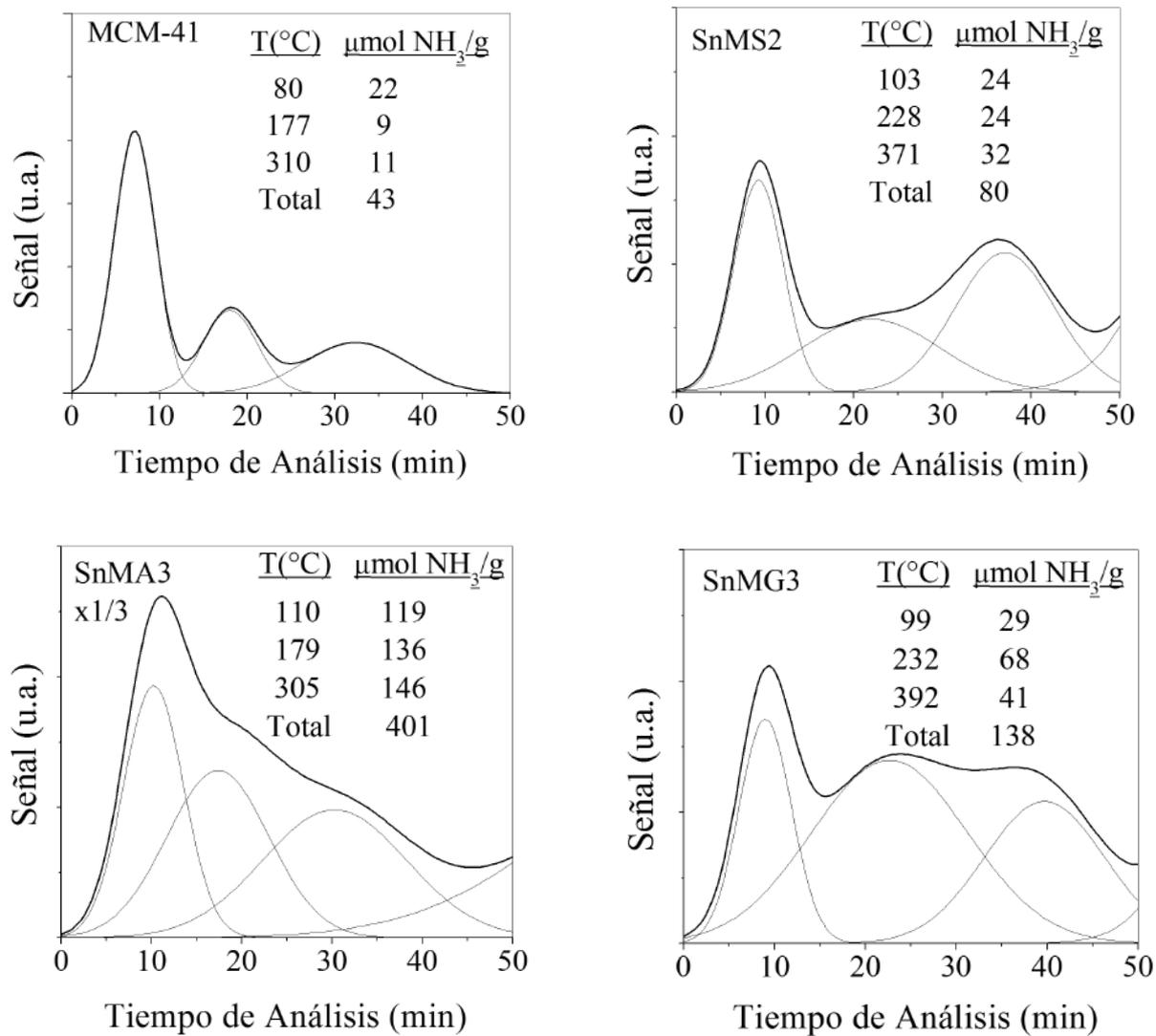
Mediante el análisis TPDA (figura 3) se estableció la fuerza de los sitios ácidos en los materiales sintetizados y en MCM-41 y se comparó con la acidez del SnMG3 preparado previamente sin control de pH [9]. Típicamente los análisis de TPD se han distribuido en dos regiones de temperatura: sitios ácidos débiles por debajo de 400

°C y sitios ácidos fuertes por encima de 400 °C [19]; sin embargo, con base en las medidas de energías de desorción de amoníaco reportadas por diversos autores directamente asociadas con la fuerza ácida, Arena *et. al* [20] propusieron una distribución de sitios de acidez débil, media y alta en el rango 180 – 250 °C, 280 – 330 °C y 380 – 500 °C. Picos por debajo de 180 °C se suelen atribuir a amoníaco fisisorbido en sitios ácidos muy débiles. El perfil TPDA del soporte MCM-41 sintetizado muestra tres picos característicos atribuidos a la presencia de grupos silanol libres, geminales y enlazados, y que corresponden a sitios de acidez muy débil (amoníaco fisisorbido), débil y media. El aumento de acidez al incorporar el Sn se evidencia por el desplazamiento hacia la derecha de las señales características y/o por el aumento en la concentración de los sitios correspondientes en SnMS2, SMG3 y SnMA3 (figura 3). La mayor proporción de sitios de acidez media se observó en todos los materiales preparados con adición del precursor sólido y ajustando el pH (compárese SnMS2 y SnMG3, figura 3) lo que demuestra que estas dos variables influyen en la naturaleza de las especies de Sn en los materiales preparados. Cuando no se ajustó el pH se observó mayor concentración de sitios ácidos débiles. Los materiales SnMA3 y SnMA4 presentaron una cantidad de sitios ácidos similar y la cantidad de estos es mayor a la de los materiales SnMS a pesar del menor contenido de Sn; esto indica, junto con los análisis de DRX y H<sub>2</sub>-TPR, que las especies de Sn dispersas en la estructura de los materiales parecen ser responsables de la acidez. Aunque, con TPD de amoníaco no se logra distinguir entre sitios Lewis y Bronsted, mediante FTIR con piridina se puede obtener información primordial para establecer la naturaleza de los sitios ácidos cuando se varían las condiciones de síntesis.

Las tres muestras analizadas por FTIR de piridina, figura 4, presentan una banda a 1596 cm<sup>-1</sup> que se atribuye a la interacción de piridina con hidrógeno enlazado con grupos silanol, y la banda a 1445 cm<sup>-1</sup> debida a la interacción de piridina con grupos si-

lanol libres, débilmente ácidos [12, 21]. Adicionalmente, se observa la banda debida a la quimisorción de piridina en sitios Lewis a 1578 cm<sup>-1</sup> [21, 22]. La presencia de sitios Bronsted en la muestra SnMA4 se evidencia por las bandas a 1546 cm<sup>-1</sup>, 1639 cm<sup>-1</sup> y 1492 cm<sup>-1</sup>, esta última asignada tanto a sitios Brons-

ted como Lewis [21]. La ausencia de bandas a 1623 y 1455 cm<sup>-1</sup> indica que las muestras analizadas no presentan sitios ácidos Lewis fuertes [21]. Estos resultados confirman, que la interacción de las especies de Sn con el agente estructurante conduce a especies de diferente naturaleza ácida.

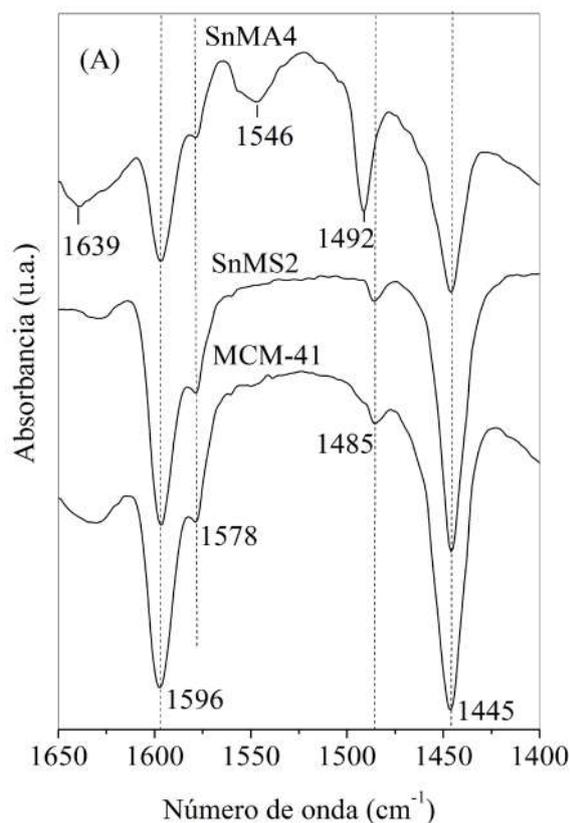


**Figura 3** Deconvolución de las curvas obtenidas por TPDA de MCM-41 y algunos materiales Sn-MCM-41

La actividad catalítica es otra de las propiedades importantes de estos materiales que se puede correlacionar adecuadamente con la caracterización. La actividad de los materiales se evaluó en términos de la velocidad inicial de formación de

nopol y de la desaparición del β-pineno (tabla 2) así como, de la conversión del β-pineno, selectividad y rendimiento a nopol (figura 6). Las mayores velocidades de formación de nopol por mol de Sn se obtuvieron con SnMS4, SnMS3 y

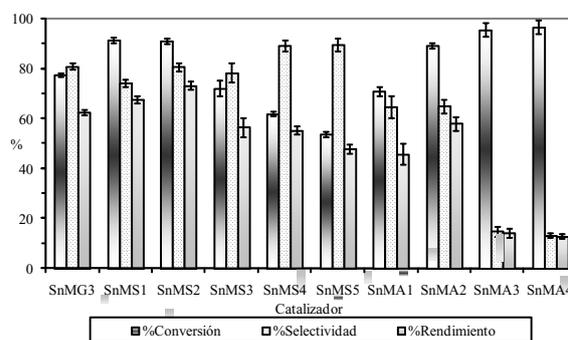
SnMS2. Teniendo también en cuenta el desempeño global (figura 5), los materiales más selectivos fueron SnMS1, SnMS2 y SnMS4. SnMS2 aparece entonces como el material más atractivo para la reacción estudiada, por la alta selectividad y velocidad de formación de nopol obtenida con este material. Por otro lado, se obtuvieron conversiones cercanas al 100 % y selectividades a nopol relativamente bajas (15 %), con los materiales SnMA3 y SnMA4 [23] (véase figura 5).



**Figura 4** Espectros FTIR-piridina

Teniendo en cuenta los resultados TPD, los materiales más selectivos a nopol, SnMS4 y SnMS5, presentan baja acidez total (97 y 59  $\mu\text{mol}$  de  $\text{NH}_3/\text{g}$ , respectivamente). El material SnMG3 con el que se obtuvo 46 % de selectividad bajo las condiciones reportadas previamente [9], presentó una acidez menor a la de SnMS1 (138 vs 166  $\mu\text{mol}$  de  $\text{NH}_3/\text{g}$ ). Los materiales SnMA3 y SnMA4 con los que se obtuvo baja selectividad y alta conversión, presentan la mayor acidez total

(~404  $\mu\text{mol}$  de  $\text{NH}_3/\text{g}$ ). Por tanto, los resultados de las pruebas catalíticas y de acidez y distribución de los sitios mediante TPD de amoníaco sugieren que para la producción de nopol son necesarios sitios Lewis de acidez media, tal como se ha propuesto para la reacción de condensación de Prins [6]. Por otra parte, los sitios ácidos débiles parecen favorecer la isomerización del  $\beta$ -pineno y/o del nopol; por ejemplo, con los materiales SnMA3 y SnMA4, se obtuvieron altas conversiones, bajas selectividades a nopol y los productos mayoritarios fueron isómeros del  $\beta$ -pineno.



**Figura 5** Actividad catalítica de los materiales sintetizados. Condiciones de reacción: 0,25 mmol  $\beta$ -pineno, 0,5 mmol HCHO en polvo, 6,3 mg catalizador con tamaño de partícula entre malla 120 y 230, 0,5 mL tolueno, 90  $^{\circ}\text{C}$ , 0,5 h

Aunque con la información recopilada en este trabajo no es posible establecer la naturaleza de las especies de Sn diferentes a los SnOx, se presume que los grupos hidroxilo enlazados con átomos de Si y/o Sn pueden ser responsables de la acidez Bronsted del material SnMA; sin embargo este tipo de acidez dependería de la naturaleza del grupo silanol (libre, enlazado o geminal) y de sus especies adyacentes. En los materiales SnMS, con altas concentraciones de Sn, se ha identificado claramente la presencia de agregados de este metal en forma de  $\text{SnO}_2$ , los cuales han sido asociados a acidez Lewis en el material mesoporoso Sn-SBA-15 [24]. Los materiales obtenidos por CVD de  $\text{SnCl}_4$ , que también presentan selectividad alta [9], mostraron una mayor concentración de sitios de acidez media, los cuales fueron atri-

buidos en materiales análogos a especies dispersas de Sn-OH [25]. A estas especies se les ha atribuido recientemente un carácter dual debido a la acidez Lewis del átomo de estaño y a la basicidad del oxígeno [26]. No obstante, no se descarta que los centros activos de los materiales con agregados de SnOx también se encuentren coordinados con grupos OH. Un reporte muy reciente de Kovalenko *et. al* [27] en muestras de SnO<sub>2</sub> provee mayores herramientas para soportar las afirmaciones anteriores; los sitios de acidez baja en dichos materiales se atribuyen a grupos hidroxilo, i.e. Sn-OH, mientras los sitios de acidez media y fuerte se asignaron a la desorción de amoníaco en sitios ácidos Lewis de Sn en diferentes estados de coordinación. No obstante, dadas las propiedades catalíticas de los materiales SnMS, SnMA, y que

las señales de desorción de amoníaco se pueden solapar con la gran señal producida por la deshidroxilación de grupos hidroxilo, esencialmente Si-OH tal como se discutió en los resultados de los análisis TPR, no es evidente la presencia de sitios ácidos Lewis fuertes por TPD. A partir de estas observaciones surge la hipótesis de que al agregar bajas concentraciones de Sn directamente a la solución de MTABr con pH básico, se favorece la formación de especies de Sn que reaccionan fácilmente con los grupos de Si-O-, produciendo especies tetracoordinadas con silicio bien dispersas. Similarmente, el predominio de grupos Sn-OH, menos selectivos para la reacción de Prins, se puede deber a que las especies presentes a pH neutro sean menos reactivas con las especies de Si.

**Tabla 2** Velocidad de reacción inicial de desaparición del β-pineno y aparición del nopol<sup>a</sup>

Catalizador	$r'_{nopol} \times 10^5 \text{ mol/g/s}^\dagger$	$-r'_{\beta\text{-pineno}} \times 10^5 \text{ mol/g/s}^\dagger$	Selectividad instantánea (%)‡
SnMS1	10,4 (1,4)	13,3 (1,8)	78,1
SnMS2	11,3 (2,6)	13,7 (3,1)	82,4
SnMA1	5,8 (0,6)	10,0 (1,1)	58,1
SnMA2	6,3 (2,1)	10,3 (3,5)	61,0
SnMS3	6,0 (2,6)	9,6 (4,1)	62,8
SnMS4	3,7 (3,2)	4,6 (4,0)	80,4
SnMS5	2,8 (0,3)	3,9 (0,4)	72,5

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: 0,25 mmol β-pineno, 0,5 mmol HCHO, 2,1 mg catalizador con diámetro de partícula aproximado de 94 μm, 0,5 mL tolueno, 90 °C, 2, 5 ó 10 min. <sup>†</sup>El valor entre paréntesis corresponde a la velocidad de reacción en mol/(mol de Sn\*s) x 10<sup>5</sup>. <sup>‡</sup>Selectividad instantánea =  $(r'_{nopol}/r'_{\beta\text{-pineno}})*100$

El efecto del pretratamiento de SnMS5 y SnMS2 se muestra en la tabla 3. Teniendo como referencia la actividad de los materiales sin tratamiento, el material SnMS5 fue ligeramente afectado al someterlo a vacío (ensayo 2). Por otra parte, al calentar los materiales aumentó la reactividad de SnMS2 y SnMS5. Dado que después de reacción, la reactividad de los materiales se puede regenerar [13], el pretratamiento de SnMS2 a 550 °C puede producir y/o regenerar especies de SnO<sub>2</sub>, más activas res-

pecto al material fresco. Finalmente, se comprobó que la selectividad de SnMS5 se debe a las propiedades intrínsecas de sus sitios activos, ya que no dependen del grado de conversión alcanzado en la reacción (ensayos 3 - 5).

Como parte final del estudio, SnMS2 y SnMS5 se reutilizaron varias veces. En la tabla 4 se puede observar que al reutilizar ambos catalizadores la conversión disminuyó y la selectividad a nopol

permaneció constante (78 %). Cuando el catalizador se pretrató a una temperatura superior, se detuvo la desactivación del catalizador (etapa R3). Otros autores también reportaron la desactivación del catalizador Sn-MCM-41 y su posterior regeneración [8]. Con el catalizador SnMS2 la pérdida de actividad (38 %) es menor que con el catalizador SnMS5 (51 %). Adicionalmente, el análisis TGA del material SnMS2 recuperado de la tercera reutilización muestra una pérdida de peso alrededor de 316 °C de 23 % aproximadamente (figura 6). Esta última pérdida de peso se

atribuye a la descomposición de compuestos de reacción retenidos en el sólido. Se ha observado que el catalizador recupera parcialmente la actividad al tratarlo térmicamente a 250 °C y que materiales Sn-MCM-41 con propiedades similares recuperan totalmente su actividad al calcinarlos a 550 °C [13]. Por tanto, una de las principales causas de la desactivación observada en SnMS2 y SnMS5 se debe a la adsorción de compuestos presentes en el medio de reacción. La menor desactivación de SnMS2 se atribuye al mayor contenido de estaño con respecto al material SnMS5.

**Tabla 3** Efecto del pretratamiento de los catalizadores SnMS2 y SnMS5 en la reactividad<sup>a</sup>

<i>Ensayo</i>	<i>% Conversión</i>		<i>% Selectividad</i>		<i>Pretratamiento del catalizador</i>
	<i>SnMS2</i>	<i>SnMS5</i>	<i>SnMS2</i>	<i>SnMS5</i>	
1	43 <sup>b</sup>	34	81 <sup>b</sup>	82	Sin pretratamiento.
2	39	25	77	75	18 h a 0,08 MPa y 80 °C
3	53 <sup>c</sup>	36	78 <sup>c</sup>	78	Pretratado a 100 °C
4 <sup>d</sup>	nd	44	nd	79	Pretratado a 100 °C
5 <sup>e</sup>	nd	51	nd	81	Pretratado a 100 °C
6	59	nd	78	nd	5 h en flujo de aire a 550 °C, 1 °C/min

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: 0,25 mmol β-pineno, 0,5 mmol HCHO, 6,3 mg catalizador con diámetro aproximado de 94 μm, 0,5 mL tolueno, 90 °C, 0,5 h, agitación a 1100 rpm. <sup>b</sup> Diámetro de partícula aproximado de 51 μm. <sup>c</sup> Agitación a 1600 rpm. <sup>d</sup> 1 h de reacción. <sup>e</sup> 1,5 h de reacción. nd: no determinado.

### Conclusiones

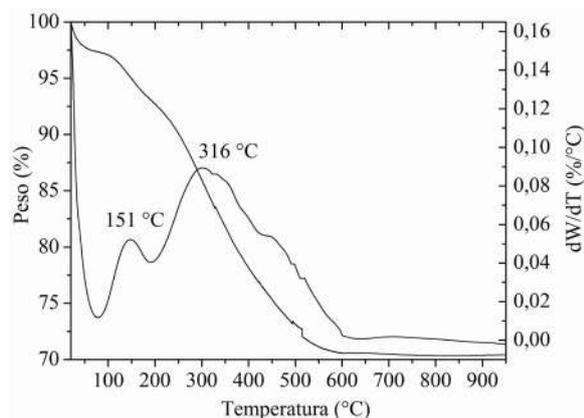
La síntesis hidrotérmica a temperatura ambiente de Sn-MCM-41 a pH de 11,6 justo antes de la adición de la fuente de silicio favorece la obtención de materiales mesoporosos con geometría hexagonal característica de MCM-41 y con predominio de sitios Lewis de acidez media, responsables de la mayor selectividad en la producción de nopol. Similarmente, dependiendo de la forma de adicionar la sal de estaño se generan sitios activos de diferente acidez. Cuando se agrega la sal precursora

directamente a la solución que contiene el agente estructurante, se favorece la formación de especies de Sn que reaccionan fácilmente con grupos de Si y agregados de estaño, a bajas y altas composiciones de Sn, respectivamente. El pretratamiento de los materiales con alto contenido de Sn en aire a 550 °C conduce a la formación de SnOx de acidez Lewis intermedia. De otra forma, cuando la sal de estaño se suspende en agua antes de adicionarla al gel de síntesis se favorece la generación de sitios ácidos Bronsted, Sn-OH, que son menos selectivos en la obtención de nopol.

**Tabla 4** Reutilización de catalizadores <sup>a</sup>

<i>Etapa</i>	<i>Material</i>	<i>% Conversión</i>	<i>% Selectividad</i>
R0	SnMS2	53	78
R1		39	80
R2		28	81
R3 <sup>b</sup>		32	77
R0	SnMS5	32	80
R1		16	74
R2		7	77
R3 <sup>b</sup>		16	76

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: 0,25 mmol  $\beta$ -pineno, 0,5 mmol HCHO, 6,3 mg catalizador de diámetro aproximado de 94  $\mu$ m, 0,5 mL tolueno, 90 °C, 30 min. Antes de cada reutilización el catalizador se lavó al menos tres veces con 2 mL de acetona a temperatura ambiente y se secó a 100 °C. <sup>b</sup> El catalizador recuperado se lavó con acetona a 50 °C por 6 h y luego se secó a 250 °C por 5 h.

**Figura 6** Análisis termogravimétrico, TGA, del catalizador SnMS2 luego de la tercera reutilización

### Agradecimientos

Los autores agradecen a Colciencias y a la Universidad de Antioquia por la financiación de este trabajo a través del Centro de Excelencia CENIVAM, Contrato RC N.º 432. E. A. expresa sus agradecimientos a Colciencias por la beca doctoral.

### Referencias

1. K. A. D. Swift. "Catalytic transformations of major terpene feedstocks". *Top. Catal.* Vol. 27. 2004. pp. 143-155.
2. J. P. Bain. "Nopol. I. The reaction of  $\beta$ -pinene with formaldehyde". *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 68. 1946. pp. 638-641.
3. J. O. Bledsoe. "Terpenoids". *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 4th ed. J. I. Kroschwitz, M. Howe-Grant (Editors). Ed. Wiley. New York. 1997. Vol. 23. pp. 833-882.
4. J. M. Ricca, P. J. Derian, J. P. Hecaen, J. M. Mercier. "Derivatives of terpene origin, surfactant and/or fragrant composition containing them and detergent formulation based on this composition". U.S. Patent N.º 5,674,823. October 7. 1997.
5. F. Yi, Y. Zhou, W. Li, X. Liu. "Synthesis of nopol". *Chemical World (Huaxue Shijie)*. Vol. 42. 2001. pp. 93-94.
6. U. R. Pillai, E. Sahle Demessie. "Mesoporous iron phosphate as an active, selective and recyclable catalyst for the synthesis of nopol by Prins condensation". *Chem. Commun.* 2004. pp. 826-827.
7. M. Selvaraj, S. Kawi. "Highly selective synthesis of nopol over mesoporous and microporous solid acid catalysts". *J. Mol. Catal. A: Chem.* Vol. 246. 2006. pp. 218-222.
8. A. Corma, M. Renz. "Water-resistant Lewis-acid sites: carbonyl-ene reactions catalyzed by tin-containing, hydrophobic molecular sieves". *ARKIVOC* Vol. 8. 2007. pp. 40-48.
9. E. Alarcón, A. L. Villa de P., C. Montes de C. "Nopol synthesis over Sn and Zn supported on MCM-41". *Memories IV San Luis Conference*. Cuernavaca. México. 2007.
10. E. Alarcón, A. L. Villa de P., C. Montes de C. "Evaluación de catalizadores Sn-MCM-41 en la producción de nopol". *Scientia et Technica* Vol. 33. 2007. pp. 447-449.
11. M. Grün, K. K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi. "Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology". *Micropor. Mesopor. Mater.* Vol. 27. 1999. pp.
12. A. Ramírez, B. L. López, L. Sierra. "Study of the acidic sites and their modifications in mesoporous silica synthesized in acidic medium under quiescent conditions". *J. Phys. Chem. B*. Vol. 107. 2003. pp. 9275-9280.

13. A. L. Villa de P., E. Alarcón, C. Montes de C. "Nopol synthesis over Sn-MCM-41 and Sn-kenyaite catalysts". *Catal. Today*. Vol. 107-108. 2005. pp. 942-948.
14. K. Chaudhari, T. K. Das, P. R. Rajmohan, K. Lazar, S. Sivasanker, A. J. Chandwadkar. "Synthesis, characterization, and catalytic properties of mesoporous tin-containing analogs of MCM-41". *J. Catal.* Vol. 183. 1999. pp. 281-291.
15. H. M. Mody, S. Kannan, H. C. Bajaj, V. Manu, R. V. Jasra. "A simple room temperature synthesis of MCM-41 with enhanced thermal and hydrothermal stability". *J. Porous Mater.* Vol. 15. 2008. pp. 571-579.
16. X. S. Zhao, G. Q. Lu, A. K. Whittaker, G. J. Millar, H. Y. Zhu. "Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA". *J. Phys. Chem. B*. Vol. 101. 1997. pp. 6525-6531.
17. T. Burch, V. Caps, D. Gleeson, S. Nishiyama, S. C. Tsang. "Nanoscope tin-oxygen linings on mesoporous silica as a novel catalyst for organic hydrogen transfer reaction". *Appl. Catal. A Gen.* Vol. 194. 2000. pp. 297-307.
18. E. Janiszewska, S. Kowalak, W. Supronowicz, F. Roessner. "Synthesis and properties of stannosilicates". *Micropor. Mesopor. Mater.* Vol. 117. 2009. pp. 423-430.
19. S. Wang, X. Ma, J. Gong, X. Yang, H. Guo, G. Xu. "Transesterification of Dimethyl Oxalate with Phenol under  $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$  Catalysts". *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 43. 2004. pp. 4027-4030.
20. F. Arena, R. Dario, A. Parmaliana. "A characterization study of the surface acidity of solid catalysts by temperature programmed methods". *Appl. Catal. A: Gen.* Vol. 170. 1998. pp. 127-137.
21. B. Chakraborty, B. Viswanathan. "Surface acidity of MCM-41 by in situ IR studies of pyridine adsorption". *Catal. Today*. Vol. 49. 1999. pp. 253-260.
22. M. Casagrande, L. Storaro, M. Lenarda, J. Gersich, L. Stievano, F. E. Wagner, T. Montanari. "Synthesis and structural characterization of ordered supermicroporous MSU type silica-tin molecular sieves". *J. Mater. Chem.* Vol. 14. 2004. pp. 1010-1016.
23. E. Alarcón, A. L. Villa de P., C. Montes de C. "Obtención de nopol con Sn-MCM-41 sintetizado hidrotérmicamente". *Memorias XXI Congreso Colombiano de Ingeniería Química*. Cali. Colombia. 2007.
24. P. Shah, A. V. Ramaswamy, K. Lazar, V. Ramaswamy. "Synthesis and characterization of tin oxide-modified mesoporous SBA-15 molecular sieves and catalytic activity in trans-esterification reaction". *Appl. Catal. A: Gen.* Vol. 273. 2004. pp. 239-248.
25. A. Corma, T. Navarro, M. Renz. "Lewis acidic Sn(IV) centers—grafted onto MCM-41—as catalytic sites for the Baeyer–Villiger oxidation with hydrogen peroxide". *J. Catal.* Vol. 219. 2003. pp. 242-246.
26. M. Boronat, P. Concepción, A. Corma, M. Renz. "Peculiarities of Sn-Beta and potential industrial applications". *Catal. Today*. Vol. 121. 2007. pp. 39-44.
27. V. V. Kovalenko, A. A. Zhukova, M. N. Romyantseva, A. M. Gaskov, V. V. Yushchenko, I. I. Ivanova, T. Pagnier. "Surface chemistry of nanocrystalline  $\text{SnO}_2$ : Effect of thermal treatment and additives". *Sensor. Actuat. B*. Vol. 126. 2007. pp. 52-55.