

**Producción de verbenona a partir de trementina con el catalizador  $\text{FePcCl}_{16}\text{-NH}_2\text{-SiO}_2$**

**ANDREA AGUDELO CIFUENTES**

**Proyecto de investigación para optar al título de Ingeniera Química**

**Asesora:**

**Aída Luz Villa Holguín**

**Grupo Catálisis Ambiental**

**UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA  
Medellín  
Abril 2019**

## Resumen

La verbenona es un producto de valor agregado debido a su uso como intermediario en la producción de taxol, un fármaco utilizado para el tratamiento de cáncer. Esta cetona puede obtenerse con una selectividad de 23% y una conversión de  $\alpha$ -pineno de 84% mediante oxidación catalítica con  $\text{FePcCl}_{16}\text{-NH}_2\text{-SiO}_2$  (relación molar TBHP/ $\alpha$ -pineno de 2.6, 313 K, 750 rpm, 8.4 mg de catalizador, 23 h, 0.187 M  $\alpha$ -pineno en acetona). Esta transformación se ha realizado partiendo del reactivo con alta pureza (<97%), pero su producción a partir de la trementina es deseable, ya que tiene un costo comparativamente más bajo respecto al reactivo puro, con un valor comercial de 2.83 y 235.8 USD/500 mL, respectivamente. En esta investigación se comparó la producción de verbenona partiendo de trementina comercial (69.64% de  $\alpha$ -pineno, 12.07%  $\beta$ -pineno, 5.59% 3-careno y el balance en compuestos no identificados) y del reactivo puro. Se encontró una disminución en la conversión (46.8% con el aceite esencial respecto al 83.8% obtenido con el reactivo de alta pureza), pero un incremento en la selectividad del 19.1% al 33%, después de 16 h de reacción. Se evaluaron las mejores condiciones de reacción para favorecer la producción de verbenona a partir de la trementina; se encontró que con un 30% v/v de  $\alpha$ -pineno en acetona (1.32 M de  $\alpha$ -pineno, 40°C, 750 rpm, TBHP/ $\alpha$ -pineno = 2.6, 25 mg de catalizador, 16 h), es posible obtener una conversión de  $\alpha$ -pineno del 80 % y una selectividad hacia la verbenona del 35.3 %; adicionalmente, el  $\beta$ -pineno presente en la trementina se convirtió en 83% a un producto no identificado. De esta forma se concluye que el uso de trementina como reactivo para la producción de verbenona, con las condiciones determinadas, tiene alta viabilidad a nivel industrial, debido a la disminución en costos asociados a la materia prima y la cantidad de solvente requerida en el proceso. Adicionalmente, se evaluaron las expresiones cinéticas de reacción a partir de un mecanismo basado en Langmuir Hinshelwood Hougen Watson y el modelo de ley de potencia, mediante el método de velocidades iniciales. Los parámetros cinéticos fueron estimados a partir de datos experimentales por optimización, utilizando un algoritmo genérico en el software Matlab ®. La expresión LHHW que incluye la adsorción del  $\alpha$ -pineno y el TBHP en la superficie del catalizador, fue el modelo que mejor se ajustó a los datos experimentales ( $R^2 = 99.97\%$ ).

La investigación hace parte del proyecto "P6. Aprovechamiento sostenible de aceites esenciales para su valoración económica", financiado por la Universidad de Antioquia, Colciencias, Ministerio de Educación Nacional, Ministerio de Industria, Comercio y Turismo e ICETEX, Convocatoria Ecosistema Científico - Colombia Científica. Fondo Francisco José de Caldas, Contrato RC-FP44842-212-2018.

## Abstract

Verbenone is a value-added product due to its use as an intermediate in the production of taxol that is used for cancer treatment. This ketone can be obtained with a selectivity of 23% and a conversion of  $\alpha$ -pinene of 84% by catalytic oxidation over  $\text{FePcCl}_{16}\text{-NH}_2\text{-SiO}_2$  (TBHP/ $\alpha$ -pinene = 2.6 molar ratio, 313 K, 750 rpm, 8.4 mg of catalyst, 23 h, 0.187 M  $\alpha$ -pinene in acetone). This transformation has been carried out starting from  $\alpha$ -pinene with high purity (<97%), but its production from turpentine is desirable, since it has a comparatively lower cost respect to the pure reagent, with a commercial value of 2.83 and 235.8 USD/500 mL, respectively. In this research the verbenone production was compared starting from commercial turpentine (69.64% of  $\alpha$ -pinene, 12.07%  $\beta$ -pinene, 5.59% 3-carene and the balance in unidentified compounds) and of the pure reagent. A decrease in the conversion was found (46.8% with the essential oil compared to 83.8% obtained with the high purity reagent), but an increase in selectivity from 19.1% to 33%, after 16 h of reaction. The best reaction conditions were evaluated to favor the production of verbenone from turpentine; it was found that with 30% v/v of  $\alpha$ -pinene in acetone (1.32 M  $\alpha$ -pinene, 40 °C, 750 rpm, TBHP/ $\alpha$ -pinene = 2.6, 25 mg of catalyst, 16 h) it is possible to obtain a conversion of  $\alpha$ -pinene of 80% and a selectivity towards verbenone of 35.3%; additionally, the  $\beta$ -pinene contained in turpentine became 83% to an unidentified product. These results suggest that the use of turpentine as a reagent for the production of verbenone, with the found conditions, has high viability at the industrial level, due to the decrease in costs associated with the raw material and the amount of solvent required in the process. Additionally, reaction kinetic expressions were evaluated from a mechanism based on Langmuir Hinshelwood Hougen Watson and the power law model, using the initial velocity method. The kinetic parameters were estimated from experimental data by optimization, using a generic algorithm in Matlab ® software. The expression LHHW, including the adsorption of  $\alpha$ -pinene and TBHP on the surface of the catalyst, was the model that the best fitted the experimental data ( $R^2 = 99.97\%$ ).

The research was part of the project "P6. Sustainable use of essential oils for economic valuation", funded by Universidad de Antioquia, Colciencias, Ministerio de Educación Nacional, Ministerio de Industria, Comercio y Turismo e ICETEX, Convocatoria Ecosistema Científico - Colombia Científica. Fondo Francisco José de Caldas, Contrato RC-FP44842-212-2018.

## Tabla de contenido

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Objetivos</b>	<b>3</b>
2.1. Objetivo general	3
2.2. Objetivos específicos	3
<b>3. Marco teórico</b>	<b>3</b>
3.1. Aceites esenciales	3
3.2. Aceite de trementina	4
3.3. Verbenona	4
3.4. Ftalocianinas	5
3.5. Estudio cinético de la oxidación alílica del $\alpha$ -pineno con el sistema catalítico $\text{FePcCl}_{16}\text{-NH}_2\text{-SiO}_2\text{/TBHP}$	6
<b>4. Metodología</b>	<b>7</b>
4.1. Estimación de la densidad y composición de la trementina	7
4.1.1. Densidad	7
4.1.2. Composición	7
4.2. Producción de verbenona a partir del reactivo puro y de trementina a las mismas condiciones de reacción.	8
4.3. Efecto del solvente en la producción de verbenona a partir de trementina.	9
4.4. Efecto de la cantidad de solvente en la producción de verbenona a partir de trementina.	10
4.5. Efecto de la cantidad de catalizador en la producción de verbenona a partir de trementina.	11
4.6. Oxidación del $\beta$ -pineno a las condiciones de reacción.	11
4.7. Estudio de la actividad catalítica en el tiempo.	11
4.8. Estudio cinético de producción de verbenona a partir de la trementina	12
<b>5. Resultados y discusión</b>	<b>10</b>
5.1. Estimación de la densidad y composición de la trementina	14
5.2. Producción de verbenona a partir del reactivo puro y de aceite de trementina a las mismas condiciones de reacción.	14
5.3. Efecto del solvente en la producción de verbenona a partir de trementina.	16
5.4. Efecto de la cantidad de solvente en la producción de verbenona a partir de trementina.	16
5.5. Efecto de la cantidad de catalizador en la producción de verbenona a partir de trementina.	17
5.6. Oxidación del $\beta$ -pineno a las condiciones de reacción.	18
5.7. Estudio de la actividad catalítica en el tiempo.	18
5.8. Estudio cinético de la producción de verbenona a partir de la trementina	18
<b>6. Conclusiones</b>	<b>22</b>

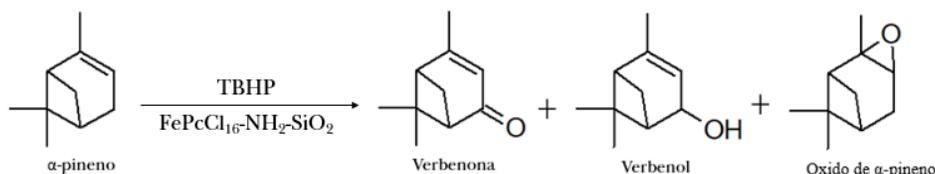
<b>7. Recomendaciones</b>	<b>23</b>
<b>8. Bibliografía</b>	<b>23</b>
<b>9. Anexos</b>	<b>26</b>
9.1. Anexo 1. Ficha técnica de la trementina comercializada por QUIMICOS S.A	26
9.2. Anexo 2. Cromatogramas	34
9.3. Anexo 3. Estudio cinético	35
9.4. Anexo 4. Determinación de los parámetros de las expresiones cinéticas en el software Matlab ®.	39
9.5. Anexo 5. Estimación de parámetros estadísticos	42

## 1. Introducción

Los monoterpenos son compuestos orgánicos ampliamente encontrados en el reino vegetal, siendo los principales contribuyentes de las propiedades organolépticas asociadas con diversas especies, hierbas, cítricos, flores y frutas [1]. El  $\alpha$ -pineno es un monoterpeneo que usualmente es extraído de residuos de agroindustria [2,3] por encontrarse en concentración alta en la trementina (46-83% p/p), usualmente extraída del pino o de industrias papeleras [4].

A partir de la oxidación de estos monoterpenos es posible obtener compuestos con alto valor comercial, como epóxidos, alcoholes, aldehídos y cetonas. La selectividad hacia cada uno de los productos formados depende de las condiciones de reacción y el catalizador, favoreciéndose la epoxidación del enlace doble o la oxidación en la posición alílica [5].

La verbenona es un producto de la oxidación alílica del  $\alpha$ -pineno (Figura 1) y es ampliamente utilizado en la producción de aromatizantes, productos de higiene bucal, farmacéuticos, fungicidas, insecticidas, agentes antibacterianos y como precursores en reacciones químicas para la producción de alcoholes epoxi y otros compuestos; adicionalmente, es el principal intermediario en la producción de taxol, un fármaco utilizado para el tratamiento de cáncer [6–8].



**Figura 1.** Algunos productos de oxidación del  $\alpha$ -pineno.

Diversos sistemas catalíticos han sido reportados para la oxidación alílica del  $\alpha$ -pineno, encontrándose que se favorece con la presencia de metales de transición con bajo estado de oxidación [10]; sin embargo, encontrar solventes de bajo costo, condiciones moderadas, catalizadores poco contaminantes y tiempos de reacción cortos es aún un desafío, ya que en la mayoría de los casos no es posible obtener altas conversiones y selectividades hacia la verbenona [10–14].

En investigaciones realizadas en el grupo Catálisis Ambiental [9] se encontró que la verbenona puede obtenerse con una selectividad de 23% y una conversión de  $\alpha$ -pineno de 84% mediante oxidación catalítica con FePcCl<sub>16</sub>-NH<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (relación molar TBHP/ $\alpha$ -pineno de 2.6, 313 K, 750 rpm, 8.4 mg de catalizador, 23 h, 0.187

M  $\alpha$ -pineno en acetona). Para la reacción se encontró que la energía de activación es de 40.08 kJ/mol [16].

**Tabla 1.** Precio comercial de la trementina y el reactivo de alta pureza.

	Precio (USD/500 mL)	Concentración (% p/p)
Trementina <sup>a</sup>	2.83	64 <sup>c</sup>
$\alpha$ -pineno <sup>b</sup>	235.80	98

<sup>a</sup> Precio suministrado por Químicos LM S.A

<sup>b</sup> Precios consultados en el catálogo de SIGMA-ALDRICH para el 2018.

<sup>c</sup> De  $\alpha$ -pineno

La transformación del monoterpeno se ha realizado partiendo del reactivo con alta pureza (>97%), pero hasta el momento no se encuentran reportes de la reacción de oxidación a partir del aceite esencial, el cual tiene un costo comparativamente más bajo respecto al reactivo puro, ver Tabla 1. Por lo anterior, el objetivo de este trabajo es determinar la factibilidad de usar trementina en las reacciones catalíticas con FePcCl<sub>16</sub>-NH<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/TBHP, encontrando las condiciones que permitan obtener altas conversiones y selectividades hacia la verbenona y validando algunas de las ecuaciones cinéticas reportadas en la literatura con el reactivo puro, presentadas en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Expresiones cinéticas propuestas para la isomerización del epóxido de  $\alpha$ -pineno reportadas en la literatura [16].

Modelo	Ley de velocidad (mmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	Parámetro <sup>a</sup>	Valor	IC	R <sup>2</sup> , (R <sup>2</sup> adj) Rmsd, (s <sup>2</sup> )
PH	$-r'_{AP,0} = k_1 C_{AP0}^a C_{B0}^b$	k <sub>1</sub>	0.8801	2.4 x10 <sup>-3</sup>	0.82, (0.78)
		A	0.6023	1.0 x10 <sup>-3</sup>	3.9 x10 <sup>-6</sup>
		B	0.5111	1.3 x10 <sup>-3</sup>	(3.5 x10 <sup>-3</sup> )
LHHW <sup>b</sup>	$-r_{AP,0}' = \frac{k_1 C_{AP0} C_{B0}}{(1 + K_1 C_{AP0} + K_2 C_{B0})^2}$	k <sub>1</sub>	15.532	0.0520	0.84, (0.81)
		K <sub>1</sub> (M <sup>-1</sup> )	3.8707	0.0125	3.1 x10 <sup>-6</sup>
		K <sub>2</sub> (M <sup>-1</sup> )	1.7894	7.4 x10 <sup>-3</sup>	(3.5 x10 <sup>-3</sup> )
LHHW <sup>c</sup>	$-r_{AP}' = \frac{k_r C_{AP} C_B}{(1 + K_1 C_{AP} + K_2 C_B)^2}$	k <sub>1</sub>	7.5508	0.0131	0.97, (0.97)
		K <sub>1</sub> (M <sup>-1</sup> )	2.263 x10 <sup>-4</sup>	1.0 x10 <sup>-6</sup>	1.8 x10 <sup>-7</sup>
		K <sub>2</sub> (M <sup>-1</sup> )	2.106 x10 <sup>-4</sup>	1.1 x10 <sup>-6</sup>	(2.5 x10 <sup>-3</sup> )
LHHW <sup>d</sup>	$-r_{AP}' = \frac{k_r C_{AP} C_B}{(1 + K_1 C_{AP} + K_2 C_B + K_3 C_{VE} + K_4 C_V + K_5 C_{PO})^2}$	k <sub>1</sub>	13.171	0.0520	0.986, (0.98)
		K <sub>1</sub> (M <sup>-1</sup> )	2.4186	0.0104	5.4 x10 <sup>-8</sup>
		K <sub>2</sub> (M <sup>-1</sup> )	1.888 x10 <sup>-3</sup>	3.4 x10 <sup>-5</sup>	(2.5 x10 <sup>-3</sup> )

$K_3 (M^{-1})$	31.264	0.0211
$K_4 (M^{-1})$	$2.830 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-5}$
$K_5 (M^{-1})$	$2.934 \times 10^{-3}$	$2.1 \times 10^{-5}$

---

<sup>a</sup> Todas las concentraciones en mol L<sup>-1</sup>; AP:  $\alpha$ -pineno; B: TBHP; V: verbenol; PO: epóxido de  $\alpha$ -pineno; PH: modelo de ley de potencia pseudo-homogéneo con  $k_1$  (mmolM<sup>-(a+b)</sup>g<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>); LHHW: Modelo Langmuir Hinshelwood Hougen Watson model con  $k_1$ (mLM<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>).

<sup>b</sup> Modelo para datos de velocidad inicial de reacción (menores a 30 min de reacción)

<sup>c</sup> Modelo para velocidad de reacción completa (24 h) sin considerar adsorción de los productos.

<sup>d</sup> Modelo para velocidad de reacción completa (24 h) considerando adsorción de los productos.

## 2. Objetivos

### 2.1. Objetivo general

Determinar la actividad catalítica en la producción de verbenona a partir de trementina usando el sistema catalítico  $\text{FePcCl}_{16}\text{-NH}_2\text{-SiO}_2/\text{TBHP}$ .

### 2.2. Objetivos específicos

- ✓ Comparar la producción de verbenona utilizando el reactivo puro y el aceite esencial a las mismas condiciones de reacción.
- ✓ Determinar el efecto del solvente y cantidad de catalizador en la producción de verbenona a partir de aceite de trementina.
- ✓ Evaluar la validez, para la oxidación de trementina, de la expresión cinética propuesta en la literatura para a oxidación de  $\alpha$ -pineno con el sistema catalítico  $\text{FePcCl}_{16}\text{-NH}_2\text{-SiO}_2/\text{TBHP}$ .

### 3. Marco teórico

#### 3.1. Aceites esenciales

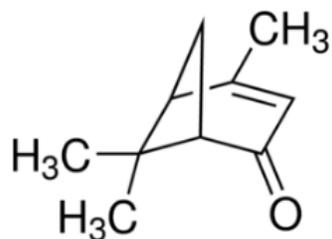
Los aceites esenciales constituyen las fracciones líquidas volátiles que contienen las sustancias que dan el olor a plantas y frutas, estos son obtenidos en su mayoría a partir de material vegetal. En la antigüedad eran usados únicamente por su olor agradable y propiedades curativas, pero hoy en día también son producidos y comercializados como fuente de subproductos de mayor valor comercial [19].

#### 3.2 Aceite de trementina

El aceite de trementina es extraído por exudación de árboles de pino o como subproducto de la industria papelera con una productividad alrededor de 330000 toneladas por año [3, 5, 21]. A partir de este aceite se pueden aislar principalmente dos componentes, el  $\alpha$ -pineno y el  $\beta$ -pineno. El primero de ellos en 46 a 83% p/p [4]; este hidrocarburo bicíclico se puede convertir en compuestos de gran valor como epóxidos, alcoholes, aldehídos y cetonas, siendo además una materia prima versátil en la producción de cosméticos, medicamentos y productos químicos de uso diario [8].

#### 3.3 Verbenona (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O)

Es un terpeno de apariencia clara e incolora que se encuentra naturalmente en una variedad de plantas y como componente principal de la fresa, frambuesa, eneldo, verbena y mezclas de sabor a menta verde; su principal uso es como intermediario en la síntesis de taxol, un fármaco terapéutico importante en el tratamiento del cáncer de ovarios y mama, además en la preparación de fragancias e insecticidas [5]. La extracción de este monoterpeno es costosa e insuficiente, por lo cual industrialmente se obtiene a partir de la oxidación alílica de  $\alpha$ -pineno, reacción que es competitiva con la epoxidación del doble enlace del  $\alpha$ -pineno, el predominio de una reacción sobre otra depende de la relativa estabilidad de los radicales alílicos formados, esta se lleva a cabo por abstracción de un hidrógeno, preferiblemente en presencia de especies metálicas de bajo estado de oxidación [10, 11], comercializada usualmente con una pureza entre 94-99%, presentando una densidad de 0.975 g mL<sup>-1</sup> a 20°C [20].



**Figura 2.** Molécula de la verbenona [20].

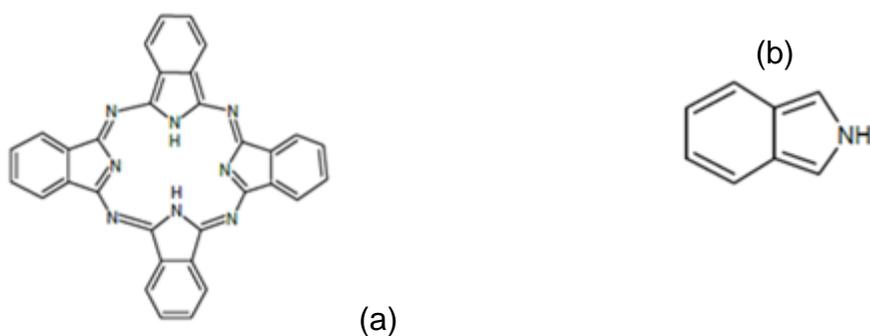
Algunos reportes en la literatura para la producción de verbenona a partir de  $\alpha$ -pineno sugieren el uso de complejos de cobalto-piridina ( $\text{Co}(4\text{-Me}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{Br}_2)$ ) a partir del cual los autores obtuvieron un rendimiento del 72% ( $72^\circ\text{C}$ , 7 días) y 60% en 23 h, usando  $\text{O}_2/\text{TBHP}$  como agente oxidante; este tipo de sistemas presentan inconveniente debido a la formación de residuos tóxicos, además de los altos costos en los reactivos [23]; de igual forma los catalizadores de cromo ( $\text{Cr-APO}_4\text{-5}$ ), uno de los metales más utilizados en las reacciones de oxidación por su alta eficiencia) en la oxidación alílica de alquenos (rendimientos del 60% con TBHP como agente oxidante presenta restricciones debido a la alta toxicidad en los residuos generados [24]. Adicionalmente, se encuentran reportes con catalizadores de rutenio y titanio ( $\text{Ru-1,2,4-triazepina}$ ), Fdil y coautores obtuvieron 100% de conversión y alrededor de 82% de selectividad hacia la verbenona usando  $\text{O}_2$  e isobutilaldehído como oxidante, este tipo de sistemas no son muy usados a nivel industrial debido a su alto costo [26].

Uno de los sistemas más prometedores es a base de ftalocianinas metálicas inmovilizadas en sílica usando TBHP como oxidante [17]. González evaluó el efecto de diferentes sustituyentes en la periferia ( $\text{FePcCl}_{16}\text{-NH}_2\text{-S}$ ,  $\text{FePc}(\text{NO}_2)_4/\text{DS}$ ,  $\text{FePcF}_{16}\text{-NH}_2\text{-S}$ ,  $\text{FePc}(\text{CH}_2\text{Cl})_4/\text{DS}$ ), encontrando mayor estabilidad en  $\text{FePcCl}_{16}\text{-NH}_2\text{-SiO}_2$  bajo condiciones las condiciones de reacción evaluadas (concentración 0.125 M de  $\alpha$ -pineno en acetona, 0.5% mol de catalizador, 1.3 mmol de TBHP,  $40^\circ\text{C}$ ), el rendimiento después de 3 h de reacción con este sistema fue alrededor del 16% [17].

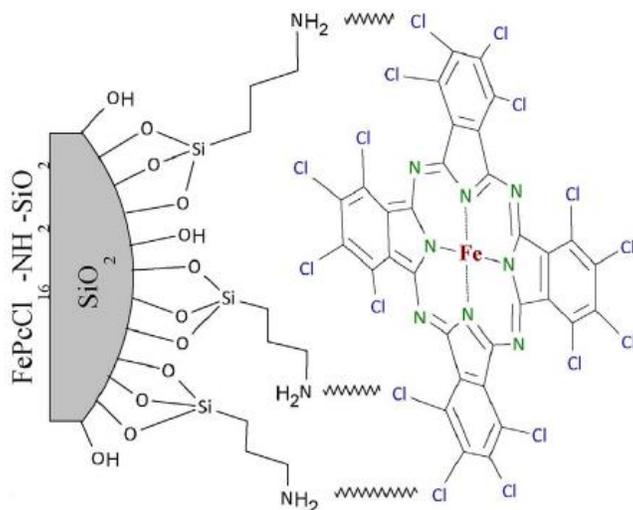
En investigaciones realizadas en el grupo Catálisis Ambiental [9] se encontró que la verbenona puede obtenerse con una selectividad de 23% y una conversión de  $\alpha$ -pineno de 84% mediante oxidación catalítica con  $\text{FePcCl}_{16}\text{-NH}_2\text{-SiO}_2$  (relación molar TBHP/ $\alpha$ -pineno de 2.6, 313 K, 750 rpm, 8.4 mg de catalizador, 23 h, 0.187 M  $\alpha$ -pineno en acetona). Para la reacción se encontró que la energía de activación es de  $40.08 \text{ kJ mol}^{-1}$  [16].

### 3.4 Ftalocianinas

Las ftalocianinas son catalizadores inspirados en las enzimas del citocromo P-450, las cuales son capaz de realizar reacciones de oxidación difíciles en condiciones moderadas [25]. Son compuestos orgánicos formados por la unión de cuatro grupos isoindol mediante cuatro átomos de nitrógeno, Figura 3 [22]; inicialmente se usaron en el campo de los colorantes y en la industria textil, pero en los últimos años han tenido gran desarrollo en el área de la ciencia de los materiales debido a sus excelentes propiedades ópticas y eléctricas, usándose además como agente catalítico en reacciones de oxidación ya que presentan buena estabilidad química y térmica, y pueden prepararse de forma sencilla y económica para aplicaciones industriales. Adicionalmente, su anclaje a un soporte permite combinar la actividad del catalizador homogéneo proporcionando reciclabilidad e influyendo en su estabilidad y actividad, ver Figura 4 [25].



**Figura 3.** Complejo de ftalocianina (a) y unidad isoindol (b) [18].

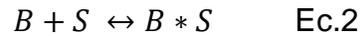


**Figura 4.** Esquema del catalizador FePcCl<sub>16</sub>-NH<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> [9].

### 3.5 Estudio cinético de la oxidación alílica del $\alpha$ -pineno con el sistema catalítico $\text{FePcCl}_{16}\text{-NH}_2\text{-SiO}_2\text{/TBHP}$ [16].

Algunas expresiones cinéticas para la oxidación alílica del  $\alpha$ -pineno con el sistema catalítico  $\text{FePcCl}_{16}\text{-NH}_2\text{-SiO}_2\text{/TBHP}$  fueron propuestas por Becerra y colaboradores partiendo de  $\alpha$ -pineno comercial con alta pureza (98% p/p), ver Tabla 2 [16]. Estas siguen diferentes modelos LHHW basados en los mecanismos de reacción reportados por Murz [2], quien presenta diferentes ecuaciones cinéticas dependiendo del paso limitante y el tipo de mecanismo.

A continuación, se presenta uno de ellos donde se adsorbe el  $\alpha$ -pineno (AP) en la superficie del catalizador (S) (Ecuación 1), luego se adsorbe el TBHP (B) (Ecuación 2) generando iniciadores de radicales libres.



Considerando la reacción en la superficie (Ecuación 3) como etapa limitante y finalmente, aplicando las condiciones de equilibrio para las etapas de adsorción y considerando la concentración total de sitios activos como se presenta en la Ecuación 4, la velocidad de reacción puede ser expresada con la Ecuación 5 [16].

$$C_{total} = C_S + C_{APS} + C_{BS} \quad \text{Ec.4}$$

$$-r'_{AP} = \frac{k_1 C_{AP} C_B}{(1 + K_1 C_{AP} + K_2 C_B)^2} \quad \text{Ec.5}$$

## 4. Metodología

### 4.1. Estimación de densidad y composición de la trementina

**4.1.1. Densidad.** Se estimó la densidad de la trementina a partir del método del picnómetro, conociendo el volumen de este y el peso del aceite. Para ello se usó la Ecuación 6.

$$\rho_t = \frac{(m_{p+t} - m_p)}{V_p} \quad \text{Ec. 6}$$

Donde:

El subíndice t representa la trementina y el subíndice p corresponde al picnómetro.

$\rho_t$  Es la densidad de la trementina en  $\text{g mL}^{-1}$

m corresponde al peso en g

$V_p$  es el volumen del picnómetro en mL

**4.1.2. Composición.** El porcentaje de  $\alpha$ -pineno en la trementina, comercializado por Químicos LM S.A. se determinó por espectroscopía de masas y cromatografía de gases en un equipo CG Agilent 7890A equipado con un detector de ionización de llamas (FID) y un espectrómetro de masas MS Agilent 5975C, con una columna HP5 (0.20 mm DI, 50 m largo, película 0.5  $\mu\text{m}$ ), utilizando el siguiente programa de temperatura del horno: 70°C, 1 min, 180°C, 3 min, con incremento de 10°C/min, la relación de Split de 15:1 con un flujo de 23.804  $\text{mL min}^{-1}$ . La identificación de los compuestos se realizó con base en estándares comerciales de Sigma-Aldrich y la composición al área cromatográfica, relacionándose de acuerdo con la Ecuación 7.

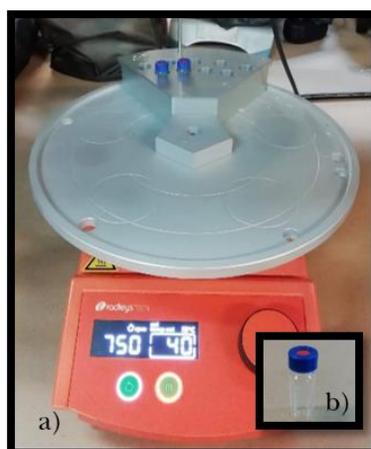
$$\text{Composición} = \frac{A_i}{\sum A_i} \quad \text{Ec. 7}$$

En donde  $A_i$  es el área cromatográfica del compuesto i.

### 4.2. Producción de verbenona a partir del reactivo puro y de aceite de trementina a las mismas condiciones de reacción.

Para evaluar el efecto de las impurezas presentes en la trementina en la producción de la verbenona se llevaron a cabo las reacciones a las condiciones de reacción reportadas por Becerra y colaboradores [16], solución 0.18 M en acetona, 8.4 mg de catalizador, relación molar de 2.6 monoterpeno/TBHP a 40°C y 750 rpm en un reactor tipo lotes de 2 mL en una plancha de calentamiento Radley Tech®

(ver Figura 5), partiendo del reactivo de alta pureza y la trementina, evaluando la actividad en el tiempo a 1.5, 6 y 16 h.



**Figura 5.** Sistema de reacción: a) Plancha de calentamiento Radley Tech ® y b) reactor tipo batch de 2mL.

El catalizador fue retirado de la mezcla de reacción por centrifugación y los productos de reacción fueron cuantificados con la metodología presentada en el numeral 4.1.2

La conversión del sustrato en cada tiempo de reacción fue determinada con las áreas cromatográficas, Ecuación 8.

$$X_{AP} = \frac{A_{AP,0} - A_{AP}}{A_{AP,0}} \quad \text{Ec. 8}$$

Donde  $X_{AP}$  es la conversión del sustrato, donde AP es el  $\alpha$ -pineno.

La selectividad a los productos de reacción fue calculada con la Ecuación 9.

$$S_k = \frac{A_k}{A_{AP,0} - A_{AP}} \quad \text{Ec. 9}$$

Donde  $S_k$  corresponde a la selectividad hacía el producto k.

### **4.3. Efecto del solvente en la producción de verbenona a partir de trementina.**

En estudios previos realizados en el grupo Catálisis Ambiental [3], se determinó la influencia del solvente en la oxidación de ciclohexeno con  $\text{FePcCl}_{16}\text{-NH}_2\text{-SiO}_2$  como catalizador y TBHP como agente oxidante, encontrando una dependencia de la actividad catalítica con la polaridad del solvente, evidenciándose mayores

conversiones y un incremento en el rendimiento a la cetona con solventes dipolares apróticos (acetona, acetonitrilo y acetato de etilo), siendo el primero el mejor de ellos [17].

Teniendo en cuenta la alta actividad presentada con la acetona, acetato de etilo, tolueno y acetonitrilo en los estudios mencionados anteriormente, se decide evaluar el efecto de estos en la producción de verbenona a partir de aceite de trementina con una concentración inicial de  $\alpha$ -pineno de 0.1875 M, 8.4 mg de catalizador, una relación molar  $\alpha$ -pineno/TBHP = 2.6, 1.5 mL de solución, 40°C y 750 rpm. Adicionalmente se identificaron factores como la disponibilidad, toxicidad y precio de estos en el mercado.

El costo del solvente fue determinado como un factor influyente en la viabilidad económica de la producción de verbenona de acuerdo con estudios de factibilidad realizados por Becerra [22], por ello se consultan inicialmente los precios en el mercado de estos reportados por Sigma-Aldrich para el año 2018, los cuales se presentan en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Costo comercial de los solventes.

<b>Solvente</b>	<b>Precio (USD/L)<sup>a</sup></b>	<b>Pureza (%)</b>
Acetona	111.3	99.9
Tolueno	71.6	99.8
Acetato de etilo	94.2	99.8
Acetonitrilo	141.4	99.8

<sup>a</sup> Precios consultados en el catálogo de SIGMA-ALDRICH para el 2018.

De los solventes presentados anteriormente, de acuerdo con el Ministerio de Justicia y del Derecho, la comercialización en Colombia del acetato de etilo y la acetona se encuentra restringida por la Ley 30 de 1986, debido a su uso en la producción de estupefacientes [19].

Respecto a la peligrosidad, todos los solventes evaluados presentan las mismas advertencias [20]:

- ✓ Líquido y vapor altamente inflamables
- ✓ Provoca irritación ocular grave
- ✓ Puede provocar somnolencia o vértigo

Además de los efectos mencionados, el tolueno es fatal en caso de ingestión.

Se llevó a cabo la oxidación del  $\alpha$ -pineno en un reactor tipo lotes de 2 mL utilizando como reactivo trementina comercializada por Químicos LM S.A con una pureza del 69.64%, con el sistema catalítico FePcCl<sub>16</sub>-NH<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>/TBHP, con una

concentración inicial de  $\alpha$ -pineno de 0.1875 M en acetona, tolueno, acetato de etilo y acetonitrilo, una relación molar monoterpeno/TBHP = 2.6 y 8.4 mg de catalizador, la temperatura y velocidad de agitación fueron de 40°C y 750 rpm, respectivamente y el tiempo de reacción fue de 3 h.

#### **4.4. Efecto de la cantidad de solvente en la producción de verbenona a partir de aceite de trementina.**

Se realizaron pruebas sin solvente a las mismas condiciones que se llevaron a cabo las pruebas anteriores con los diferentes solventes (relación molar  $\alpha$ -pineno/TBHP de 2.6, 313 K, 750 rpm, 8.4 mg de catalizador y 23 h), de estas se observó la presencia de dos fases, las cuales después de reacción fueron analizadas, encontrándose una conversión del  $\alpha$ -pineno del 11% y una selectividad al producto de interés del 0% después de 1.5 h de reacción.

Con base en esto, se determinaron las condiciones que propiciarán la presencia de una sola fase, ya que dos fases podrían dificultar la separación del producto de interés a nivel industrial debido al incremento en el número de unidades de separación requeridas y en los costos operacionales.

Para realizar la estimación se utilizó la herramienta para el modelado de procesos de Aspen Plus® con el fin de estimar la solubilidad de la mezcla ternaria solvente-TBHP-monoterpeno, asumiéndose el TBHP como agua. Dicha estimación se realizó utilizándose el método UNIFAC-DMD por tratarse de un sistema no ideal, no electrolítico, con presencia de una o más fases líquidas [21].

#### **4.5. Efecto de la cantidad de catalizador en la producción de verbenona a partir de aceite de trementina**

Se evaluó el efecto de la cantidad de catalizador en la oxidación alílica del  $\alpha$ -pineno a partir de la trementina usando acetona como solvente, con una concentración inicial de monoterpeno de 1.32 M y una relación molar con el agente oxidante de 2.6, variando la cantidad de catalizador entre 8.4 y 25 mg, llevando a cabo la reacción a 40°C y 750 rpm por 1.5 h.

#### **4.6. Oxidación del $\beta$ -pineno a las condiciones de reacción.**

La trementina comercial contiene un gran porcentaje de  $\beta$ -pineno correspondiente al 12.07 % del aceite, por lo cual se realizó una prueba con  $\beta$ -pineno (97% de pureza) con una concentración 0.22 M en acetona, correspondiente a la concentración de este en la mezcla de reacción con trementina comercial, la reacción se llevó a las condiciones definidas con las pruebas anteriores, 25 mg, 40°C y 750 rpm durante 4 h.

#### 4.7. Estudio de la actividad catalítica en el tiempo.

Se evaluó la actividad en el tiempo en la producción de verbenona, realizándose a las condiciones de reacción que favorecieran la oxidación del  $\alpha$ -pineno a la verbenona. Estas condiciones fueron: solución 1.32 M en acetona, 25 mg de catalizador, relación molar de 2.6 monoterpeno/TBHP a 40°C y 750 rpm en un reactor tipo lotes de 2 mL en una plancha de calentamiento Radley Tech®, partiendo de la trementina, evaluando la actividad en el tiempo a 1.5, 6 y 16 h.

#### 4.8. Estudio cinético de la producción de verbenona a partir de trementina

Se lleva a cabo la reacción de oxidación alílica del  $\alpha$ -pineno a partir del aceite esencial en un reactor por lotes de 2 mL con  $\text{FePcCl}_{16}\text{-NH}_2\text{-SiO}_2$  con un tamaño de partícula menor a 107  $\mu\text{m}$  y TBHP, variando la concentración del  $\alpha$ -pineno (0.44-1.32 M), la concentración de  $\beta$ -pineno (0.08 – 0.23 M), la relación molar  $\alpha$ -pineno/TBHP (0-3.4) y la cantidad de catalizador (0- 15.4 mg), a 40°C y 750 rpm, variando el tiempo de reacción entre 0- 2 h, con el fin de asegurar conversiones menores al 20% para obtener los parámetros cinéticos a partir del método de velocidades iniciales. En la Tabla 4 se presentan las pruebas realizadas, cada una de ellas en 4 tiempos de reacción (30, 60, 90 y 120 min), en total se llevaron a cabo 65 reacciones.

De los experimentos realizados a diferentes concentraciones iniciales se determinó la velocidad inicial de reacción, correspondiente a la pendiente de la gráfica de la concentración en función del tiempo.

**Tabla 4.** Reacciones para la determinación de las velocidades iniciales de reacción.

Prueba <sup>a</sup>	Concentración $\alpha$ -pineno (M)	Concentración $\beta$ -pineno (M)	Relación $\alpha$ -pineno/TBHP	Cantidad de catalizador (mg)
1	0.44	0.08	2.6	8.4
2	0.66	0.11	2.6	8.4
3	0.88	0.15	2.6	8.4
4	1.10	0.19	2.6	8.4
5	1.32	0.23	2.6	8.4
6	1.32	0.23	0	8.4
7	1.32	0.23	1	8.4
8	1.32	0.23	1.8	8.4
9	1.32	0.23	2.6	8.4
10	1.32	0.23	3.4	8.4
11	1.32	0.23	2.6	0
12	1.32	0.23	2.6	5.4
13	1.32	0.23	2.6	8.4
14	1.32	0.23	2.6	12.4

15	1.32	0.23	2.6	15.4
----	------	------	-----	------

Condiciones de reacción: 1.2 mL total de solución, 40°C y 750 rpm. <sup>a</sup> Cada una de las pruebas se realizó a 30, 60, 90 y 120 min.

La concentración de los monoterpenos fue determinada por cromatografía de gases, con el método presentado en la sección 4.1.2.

La metodología para la cuantificación de la concentración del TBHP se realizó con base en la presentada por Jaime A. Becerra en su tesis doctoral [22]. Determinada por titulación con Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una concentración 0.1 M (C<sub>T</sub>) en una solución acuosa de (KI + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). El procedimiento en general consistió en la adición de 100 µL de mezcla de reacción (V<sub>0</sub>) a 5 mL de una solución acuosa KI (30% p/p) y 5 mL de una solución acuosa H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (30% p/p). Para ello se utilizó un equipo de medición Dosimat Metrohm, identificándose el punto final de la titulación (V<sub>T</sub>) la pérdida de color amarillo, para cada prueba se realizó una prueba blanco sin TBHP (V<sub>TB</sub>). La concentración de TBHP fue estimada con la Ecuación 10.

$$C_{TBHP} = \frac{C_T(V_T - V_{TB})}{2V_0} \quad \text{Ec.10}$$

Se evaluaron las expresiones cinéticas de reacción a partir de un mecanismo basado en Langmuir Hinshelwood Hougen Watson y el modelo de ley de potencia, el primero de ellos teniendo en consideración la adsorción del α-pineno y TBHP en la superficie del catalizador.

La aproximación a la expresión de ley de potencia incluyendo la concentración del α-pineno, β-pineno y TBHP, representada en la Ecuación 11.

$$-r_{AP,0} = kC_{AP,0}^a C_{BP,0}^b C_{TBHP,0}^c \quad \text{Ec. 11}$$

Los parámetros cinéticos fueron estimados a partir de datos experimentales por optimización, utilizando un algoritmo genérico en el software Matlab® (Ver Anexo 4). Para ello se utilizaron las velocidades iniciales obtenidas para cada concentración inicial y las concentraciones iniciales de cada reactivo. En el Anexo 3 se presentan cada uno de ellos.

Se realizó un ajuste a la expresión LHHW, considerando la adsorción del α-pineno y TBHP en la superficie del catalizador a partir del mecanismo propuesto por Murzin [27], presentado en la sección 3.5 (Ecuación 12).

$$-r_{AP,0}' = \frac{k_r C_{AP,0} C_{TBHP,0}}{1 + K_1 C_{AP,0} + K_2 C_{TBHP,0}} \quad \text{Ec. 12}$$

Adicionalmente, se realizó un ajuste en el tiempo (16 h) a partir del mismo mecanismo de reacción (Ecuación 13), para ello se determinó inicialmente la velocidad de reacción con la Ecuación 14, donde inicialmente se ajustaron los datos de  $C_{AP}$  en función del tiempo a una ecuación, la cual se derivó con la ayuda del software Matlab®, utilizando la función *diff*. Los parámetros cinéticos fueron estimados a partir de datos experimentales por optimización, utilizando un algoritmo genérico en el software Matlab®.

$$-r_{AP}' = \frac{k_r C_{AP} C_{TBHP}}{1 + K_1 C_{AP} + K_2 C_{TBHP}} \quad \text{Ec. 13}$$

$$W_{r_{AP}'} = \frac{dN_{AP}}{dt} \quad \text{Ec.14}$$

## 5. Resultados y discusión

### 5.1 Estimación de densidad y composición de la trementina

La densidad de la trementina obtenida a partir del método del picnómetro fue de  $0.863 \text{ g mL}^{-1}$ , la composición de esta se presenta en la Tabla 5.

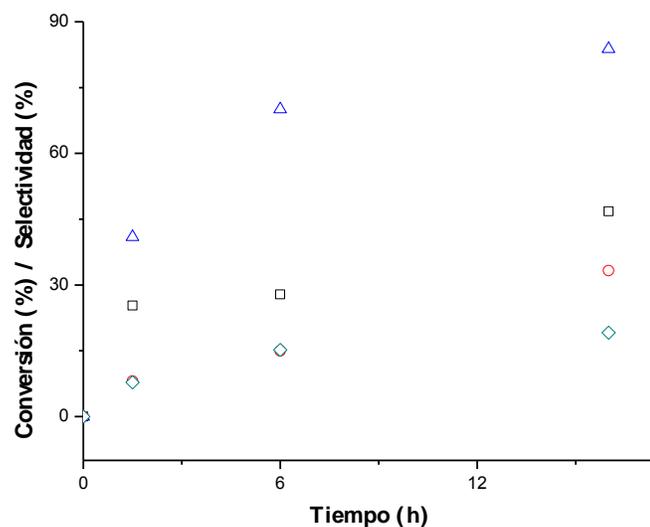
**Tabla 5.** Composición de trementina comercial<sup>1</sup>

Compuesto	Concentración (%)
$\alpha$ -pineno	69.64
$\beta$ -pineno	12.07
3-careno	5.59
Otros	12.7

<sup>1</sup>Los valores reportados corresponden a la trementina comercializada por Químicos LM S.A, cuya ficha técnica se presenta en el Anexo 1.

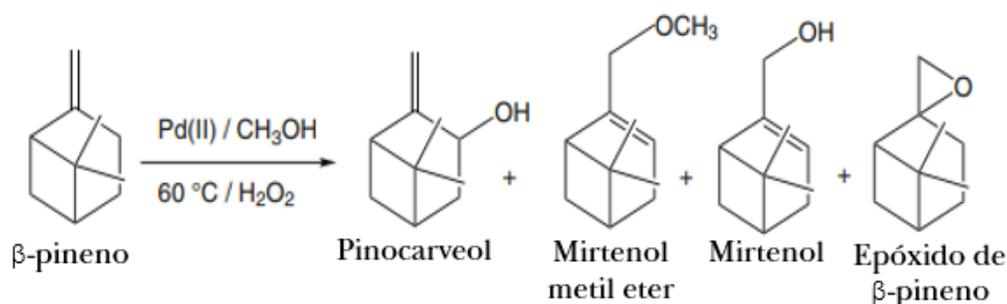
### 5.2 Reacciones de oxidación del $\alpha$ -pineno partiendo del reactivo de alta pureza y el aceite de tementina

De acuerdo con el análisis cromatográfico, se observó una disminución en la conversión del  $\alpha$ -pineno del 38% al partir del aceite esencial respecto a la obtenida con el reactivo puro (46.8% con el aceite esencial respecto al 83.8% obtenido con el reactivo de alta pureza), ver Figura 6, por el contrario, se observó un incremento en la selectividad al producto de interés usando trementina como reactivo del 19.1 al 32%. En la literatura se encuentran reportes de la producción de verbenona a partir de  $\alpha$ -pineno bajo las mismas condiciones de reacción (1.5 mL de solución 0.1875 M en acetona, relación molar  $\alpha$ -pineno/TBHP de 2.6, 8.4 mg de  $\text{FePcCl}_{16}\text{-NH}_2\text{-SiO}_2$ , 750 rpm y  $40^\circ\text{C}$ ), obteniendo 83.7% de conversión del  $\alpha$ -pineno y 23% de selectividad



**Figura 6.** Actividad de  $\text{FePcCl}_{16}\text{-NH}_2\text{-SiO}_2$  en la oxidación del  $\alpha$ -pineno a partir de la trementina y el reactivo con alta pureza. ( $\Delta$ ) Conversión del  $\alpha$ -pineno con alta pureza, ( $\square$ ) conversión del  $\alpha$ -pineno a partir de aceite de trementina, ( $\diamond$ ) selectividad a la verbenona con reactivo de alta pureza y ( $\circ$ ) selectividad a la verbenona a partir del aceite esencial. Condiciones de reacción: 1.5 mL de solución 0.1875 M en acetona, relación molar  $\alpha$ -pineno/TBHP de 2.6, 8.4 mg de catalizador, 750 rpm y  $40^\circ\text{C}$ .

Además del consumo del  $\alpha$ -pineno, las principales impurezas del aceite esencial ( $\beta$ -pineno y 3-careno) son transformadas durante la reacción, lo cual podría ser una de las razones de la disminución en la conversión del  $\alpha$ -pineno partiendo del aceite esencial, esto se puede observar en los cromatogramas presentados en el Anexo 2. De acuerdo con lo reportado en la literatura el  $\beta$ -pineno puede oxidarse alílicamente a pinocarveol, mirtenol y mirtenol metil eter, además de poder epoxidarse a epóxido de  $\beta$ -pineno, ver Figura 7, otros productos de oxidación reportados en menor proporción son el borneol, fenchol y  $\alpha$ -terpineol [28].

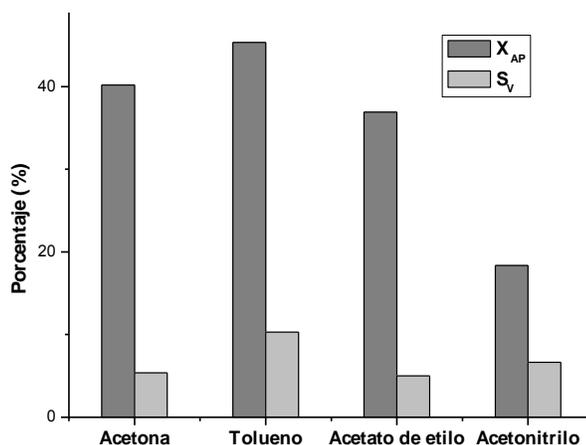


**Figura 7.** Productos de oxidación catalizados con Pd (II) con  $\text{H}_2\text{O}_2$  en soluciones de metanol [28].

### 5.3 Efecto del solvente en la producción de verbenona a partir de aceites de trementina.

La oxidación de  $\alpha$ -pineno con el sistema catalítico  $\text{FePcCl}_{16}\text{-NH}_2\text{-SiO}_2\text{/TBHP}$  para la producción de verbenona a partir de trementina se favorece con solventes apróticos debido a que estos favorecen la formación del complejo hierro peroxo ( $\text{Fe-O-OR}$ ) [30]. Tanto la selectividad al producto de interés como la conversión del reactivo se afecta, concluyéndose que la mejor actividad se obtiene con tolueno y acetona, ambos dipróticos, el primero de ellos no polar y el segundo dipolar; de acuerdo con estudios realizados por González y colaboradores sobre la oxidación del ciclohexeno, la presencia de solventes polares puede inhibir la actividad catalítica debido a la formación de especies hidroxietil [17].

Adicionalmente, el tolueno no presenta restricción de comercialización y es el de menor costo comercial (Ver Tabla 3), siendo el más adecuado para llevar a cabo la reacción.

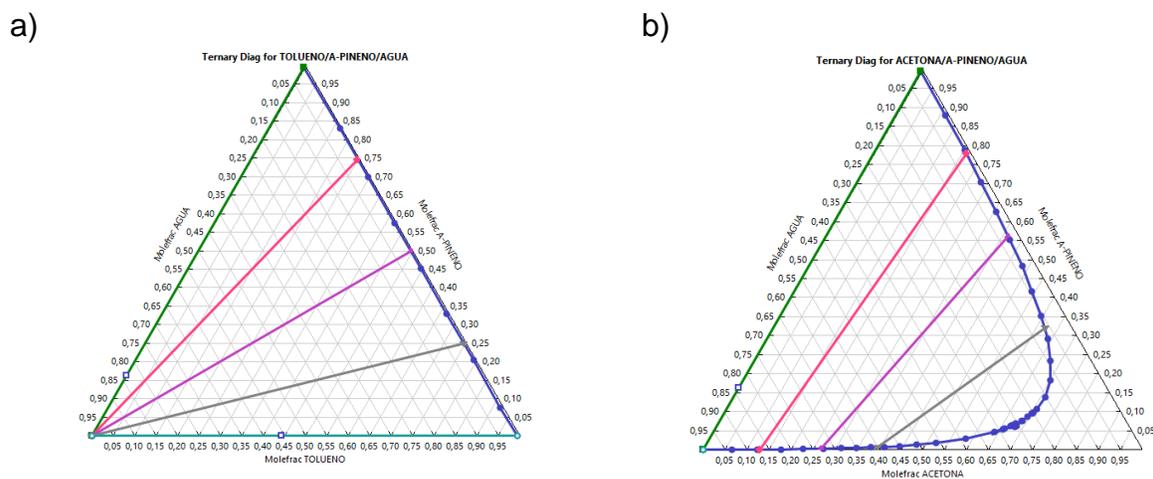


**Figura 8.** Efecto del solvente en la oxidación del  $\alpha$ -pineno a partir de la trementina con el sistema catalítico  $\text{FePcCl}_{16}\text{-NH}_2\text{-SiO}_2\text{/TBHP}$ .  $X_{AP}$ : Conversión del  $\alpha$ -pineno y  $S_V$ : Selectividad a verbenona. Condiciones de reacción: 1.5 mL de solución 0.1875 M en el solvente, relación molar  $\alpha$ -pineno/TBHP de 2.6, 8.4 mg de catalizador, 3 h, 750 rpm y 40°C.

### 5.4 Efecto de la cantidad de solvente en la actividad catalítica

La Figura 9 presenta el diagrama ternario agua-solvente- $\alpha$ -pineno (9a con tolueno y 9b con acetona) a 25°C y 1 atm de presión. Se observa que con tolueno no es posible obtener una mezcla en una sola fase, mientras que con la acetona es

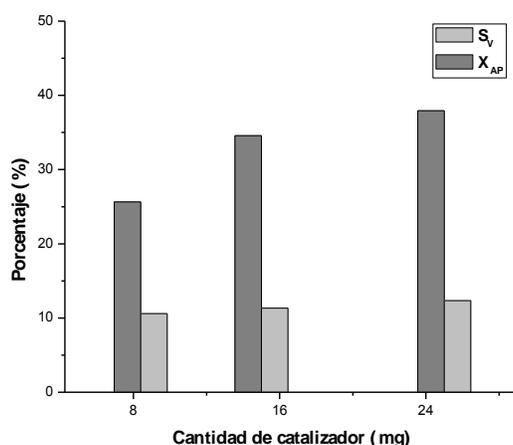
posible tener una solución homogénea a partir de una concentración de monoterpeno de 1.32 M, conservándose una relación molar de 2.6 con el TBHP.



**Figura 9.** Diagrama ternario agua-solvente-monoterpeno a partir del software Aspen Plus®, a) con tolueno como solvente, b) con acetona como solvente. La curva azul representa la curva de equilibrio de fases, mientras que las demás representan las líneas de unión.

### 5.5 Efecto de la cantidad de catalizador en la producción de verbenona a partir de aceite de trementina

El efecto de la variación de la cantidad de catalizador se presenta en la Figura 10, donde se observa un incremento de la conversión del  $\alpha$ -pineno con el aumento en la cantidad de catalizador en la reacción, la selectividad a verbenona no se afecta por este parámetro. Debido a la disminución en la conversión de reactivo puro, se considera necesario incrementar la cantidad de catalizador hasta 25 mg.



**Figura 10.** Efecto de la cantidad de catalizador en la oxidación del  $\alpha$ -pineno a partir de aceite de trementina con el sistema catalítico  $FePcCl_{16}-NH_2-SiO_2/TBHP$ .  $X_{AP}$ :

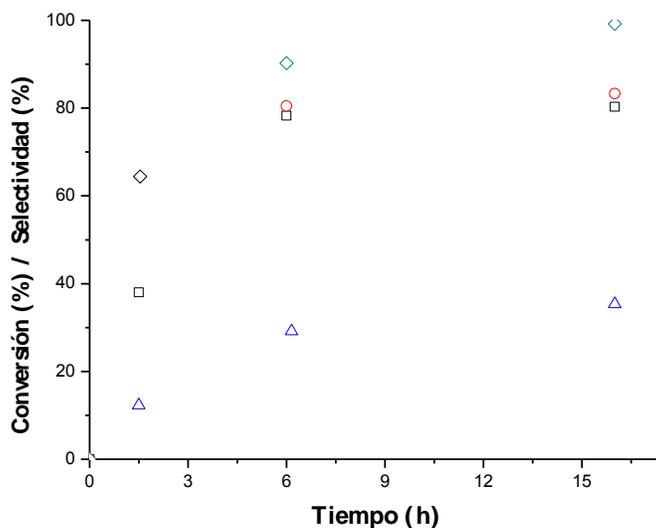
Conversión de  $\alpha$ -pineno y  $S_V$ : Selectividad a verbenona. Condiciones de reacción: 1.5 mL de solución 1.32 M en acetona, relación molar  $\alpha$ -pineno/TBHP de 2.6, 1.5 h, 750 rpm y 40°C.

### 5.6 Oxidación del $\beta$ -pineno a las condiciones de reacción.

El  $\beta$ -pineno, componente de la trementina en mayor concentración después del  $\alpha$ -pineno, se oxida a las condiciones de reacción utilizadas para la oxidación alílica del  $\alpha$ -pineno a verbenona con el sistema de reacción  $\text{FePcCl}_{16}\text{-NH}_2\text{-SiO}_2\text{/TBHP}$ . Al llevar a cabo la reacción a iguales condiciones solo con  $\beta$ -pineno se observó una alta actividad, convirtiéndose en un 100% después de 4 h de reacción a productos no identificado, en el Anexo 2 se presentan los cromatogramas.

### 5.7 Estudio de la actividad catalítica en el tiempo

En la Figura 11 se presenta la actividad en el tiempo de la producción de verbenona a partir de aceite de trementina, observándose una conversión completa del agente oxidante y del 80 y 83% respectivamente de  $\alpha$ -pineno y  $\beta$ -pineno, el primero de ellos convirtiéndose en un 35.3% en verbenona y 17% en verbenol después de 16 h de reacción.

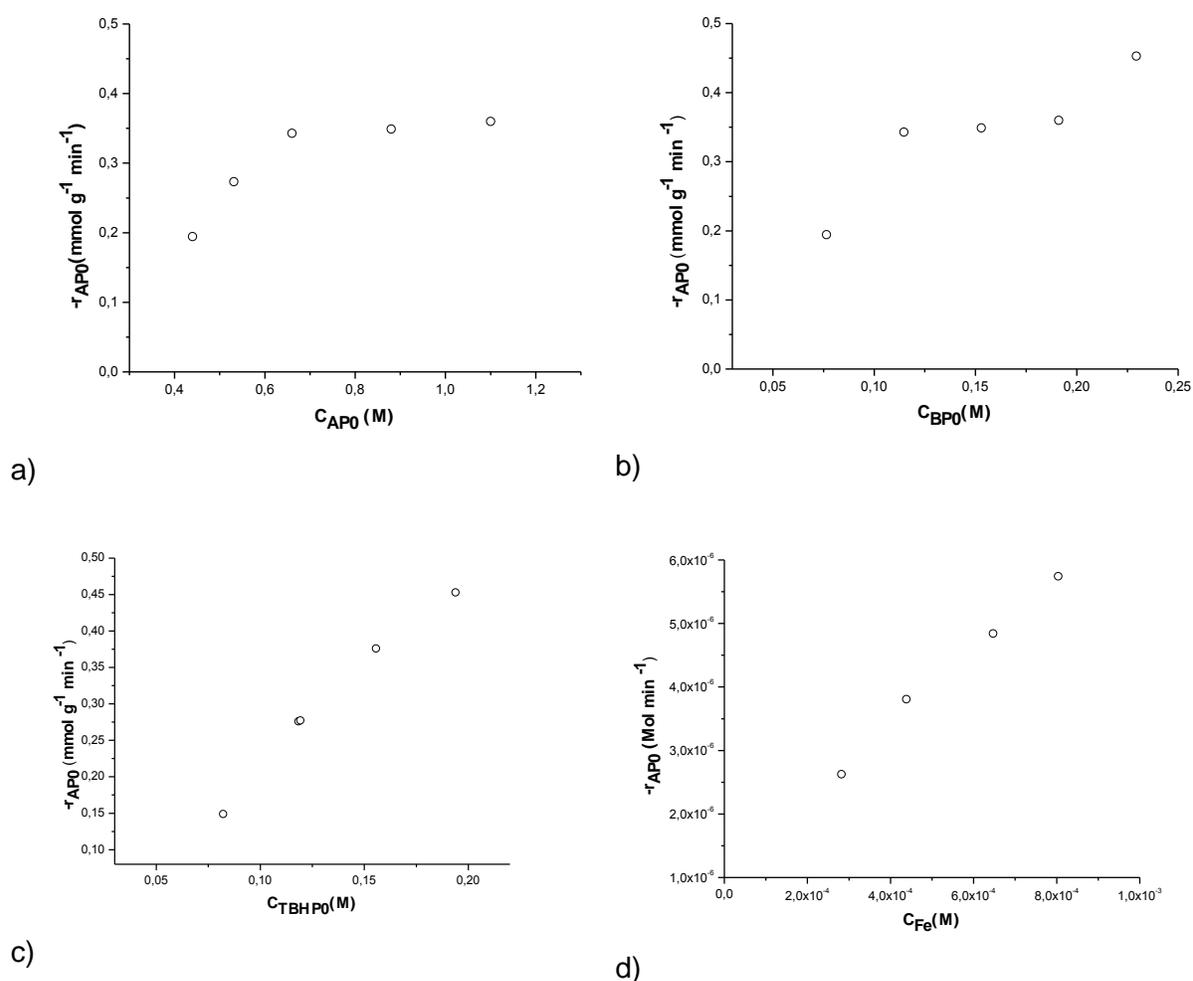


**Figura 11.** Variación en el tiempo de la conversión de los compuestos principales que componen la trementina y agente oxidante y selectividad hacia la verbenona en la oxidación del  $\alpha$ -pineno con  $\text{FePcCl}_{16}\text{-NH}_2\text{-SiO}_2$ . (□) Conversión del  $\alpha$ -pineno, (○) conversión del  $\beta$ -pineno, (◇) conversión del TBHP y (Δ) selectividad a la verbenona. Condiciones de reacción: 1.2 mL de solución 1.32 M de  $\alpha$ -pineno en

acetona, relación molar  $\alpha$ -pineno/TBHP de 2.6, 25 mg de catalizador, 750 rpm y 40°C.

### 5.8 Estudio cinético de la producción de verbenona a partir de aceite de trementina

Se estimó la influencia de la variación de la concentración inicial de  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -pineno, TBHP y catalizador en la velocidad inicial de reacción, encontrándose que la relación lineal de la concentración de catalizador con la velocidad inicial de reacción se encuentra relacionada con las reacciones heterogéneas, en las que la adsorción no es el paso limitante de la reacción [29].



**Figura 12.** Efecto de la concentración inicial de a)  $\alpha$ -pineno, b)  $\beta$ -pineno, c) TBHP y d) Fe en la velocidad inicial de reacción ( $-r'_{AP0}$ ). Condiciones de reacción: 1.2 mL de solución 0.44-1.32 M de  $\alpha$ -pineno en acetona, relación molar  $\alpha$ -pineno/TBHP de 0-2.6, 0-15.4 mg de catalizador, 750 rpm y 40°C.

En la Tabla 7 se presentan los parámetros cinéticos estimados con su respectiva confiabilidad (varianza, coeficiente de determinación y coeficiente de determinación ajustado), en el Anexo 5 se presentan las ecuaciones utilizadas.

La expresión de ley de potencia permite inferir una baja influencia de la concentración inicial de  $\beta$ -pineno en la velocidad de reacción del  $\alpha$ -pineno, por lo cual esta no es tomada en cuenta en la expresión LHHW, la cual predice mejor el comportamiento inicial de la reacción, con un coeficiente de determinación del 96.9%. Adicionalmente, se observa que la concentración de TBHP es la más influyente, esto difiere con los resultados reportados en la literatura a partir del reactivo puro [16], en donde el autor obtiene una influencia similar del agente oxidante y el monoterpeno, siendo mayor la del segundo, además se observa una velocidad de reacción más baja, lo cual era de esperarse debido a la presencia de otros componentes en el reactivo. De forma general, las constantes de velocidad de reacción y adsorción presentan valores similares a los reportados en la literatura y la expresión cinética genera una buena aproximación al comportamiento real, reportadas en la Tabla 2.

Para la expresión cinética se evaluó la actividad durante 16 h, ajustando los datos a una expresión matemática, con el fin de obtener la velocidad de reacción a partir de la derivada de esta. En la Tabla 6 se presenta la variación de la concentración de  $\alpha$ -pineno y TBHP en el tiempo.

**Tabla 6.** Datos de concentración en función del tiempo

Tiempo	Concentración $\alpha$ -pineno (M)	Concentración TBHP (M)
0	1.32	0.1940
1.5	0.82	0.0640
6	0.29	0.0190
16	0.26	0.0016

Las expresiones matemáticas ajustadas se presentan en el Anexo 4 al igual que las velocidades de reacción obtenidas a partir de la derivada de estas.

**Tabla 7.** Expresiones cinéticas propuestas para la isomerización del epóxido de  $\alpha$ -pineno.

Modelo	Velocidad de reacción	Parámetro <sup>a</sup>	Valor	$R^2, R_{adj}^2, s^2$
PH	$-r_{AP,0}$ $C_{AP,0}^a C_{BP,0}^b C_{TBHP,0}^c$	k	0.2032	0.939
		a	0.0223	0.927
		b	0.5869	3.14x10 <sup>-4</sup>
		c	0.0008	
LHHW <sup>b</sup>	$-r'_{AP,0}$	$k_r$	4.359	0.969

	$\frac{k_r C_{AP,0} C_{TBHP,0}}{(1 + K_1 C_{AP,0} + K_2 C_{TBHP,0})^2}$	$K_1 (M^{-1})$	1.727	0.959
		$K_2 (M^{-1})$	2.468	$4 \times 10^{-4}$
LHHW <sup>c</sup>	$\frac{-r'_{AP}}{k_r C_{AP} C_{TBHP}}$	kr	5.008	0.999
	$\frac{k_r C_{AP} C_{TBHP}}{(1 + K_1 C_{AP} + K_2 C_B)^2}$	$K_1 (M^{-1})$	0.0045	0.999
		$K_2 (M^{-2})$	4.313	$5.01 \times 10^{-5}$

<sup>a</sup> Todas las concentraciones en mol L<sup>-1</sup>; AP: α-pineno; BP: β-pineno. PH: Modelo de ley de potencia pseudo-homogéneo con k (mmolM<sup>-(a+b+c)</sup> g<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>); LHHW: Modelo Langmuir Hinshelwood Hougen Watson con k<sub>r</sub> (mL M<sup>-1</sup>g<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>).

<sup>b</sup> Modelo para datos de velocidad inicial de reacción (menores a 30 min de reacción)

<sup>c</sup> Modelo para velocidad de reacción completa (24 h) sin considerar adsorción de los productos.

## 6. Conclusiones

La oxidación del  $\alpha$ -pineno con el sistema catalítico  $\text{FePcCl}_{16}\text{-NH}_2\text{-SiO}_2\text{/TBHP}$  se afecta con la pureza del reactivo. A partir de trementina comercial con el 69.64% de pureza se obtuvo una conversión del 46.8% mientras que con el reactivo de alta pureza esta fue del 83.7%, con un incremento en la selectividad del 19% al 33%; la reacción se llevó a cabo con una relación molar TBHP/ $\alpha$ -pineno de 2.6, 313 K, 750 rpm, 8.4 mg de catalizador y 0.187 M  $\alpha$ -pineno en acetona durante 16 h. Esta diferencia en actividad puede ser explicada por la presencia del  $\beta$ -pineno en la trementina, la cual podría estar ocupando sitios activos del catalizador.

Se encontró mayor actividad con el tolueno, respecto a la acetona, acetato de etilo y acetonitrilo; el cual a su vez tiene un costo comercial menor y mayor facilidad de comercialización. Respecto a la toxicidad de los solventes evaluados se encontró que no era un factor diferencial debido a que todos presentan las mismas restricciones de seguridad. A pesar de la alta actividad con el tolueno se analizó la solubilidad de este y la acetona con el TBHP, encontrándose que con el primero de ellos se genera dos fases líquidas, lo cual generaría dificultades mayores costos a nivel industrial, por lo cual se elige la acetona como solvente.

Se evaluaron las mejores condiciones de reacción para favorecer la producción de verbenona a partir de la trementina; se encontró que con un 30% v/v de  $\alpha$ -pineno en acetona (1.32 M de  $\alpha$ -pineno, 40°C, 750 rpm, TBHP/ $\alpha$ -pineno = 2.6, 25 mg de catalizador, 16 h), es posible obtener una conversión de  $\alpha$ -pineno del 80 % y una selectividad hacia la verbenona del 35.3 %; adicionalmente, el  $\beta$ -pineno presente en la trementina se convirtió en 83% a un producto no identificado. De esta forma se concluye que el uso de trementina como reactivo para la producción de verbenona, con las condiciones determinadas, tiene alta viabilidad a nivel industrial, debido a la disminución en costos asociados a la materia prima y la cantidad de solvente requerida en el proceso.

Adicionalmente, se estimaron las constantes de las expresiones cinéticas de reacción a partir de un mecanismo basado en Langmuir Hinshelwood Hougen Watson y el modelo de ley de potencia, mediante el método de velocidades iniciales. Los parámetros cinéticos fueron estimados a partir de datos experimentales por optimización, utilizando un algoritmo genérico en el software Matlab ®. La expresión LHHW, incluyendo la adsorción del  $\alpha$ -pineno y el TBHP en la superficie del catalizador fue el modelo que predijo los datos experimentales con una mayor precisión ( $R^2 = 99.97\%$ ).

El desarrollo de este proyecto permitió concluir que la obtención de verbenona a partir del aceite de trementina a condiciones suaves de reacción (1.32 M de  $\alpha$ -pineno, 40°C, 750 rpm, TBHP/ $\alpha$ -pineno = 2.6, 25 mg de catalizador, 16 h) tiene alta viabilidad a nivel industrial, debido a la disminución en costos asociados a la materia prima y la cantidad de solvente requerida en el proceso.

## 7. Recomendaciones

- ✓ Realizar un análisis de rentabilidad a la producción de verbenona a partir del aceite de trementina.
- ✓ Evaluar el efecto en la variación de la composición de la trementina en la producción de verbenona a las condiciones de reacción determinadas en el proyecto (1.32 M de  $\alpha$ -pineno, 40°C, 750 rpm, TBHP/ $\alpha$ -pineno = 2.6, 25 mg de catalizador, 16 h)
- ✓ Identificar los productos de reacción formados a partir del  $\beta$ -pineno.

## 8. Bibliografía

- [1] E. M. Davis, "Advances in the Enzymology of Monoterpene Cyclization Reactions," *Compr. Nat. Prod. II Chem. Biol.*, pp. 585–608, 2010.
- [2] Y. Xiong, Z. Zhao, L. Zhu, Y. Chen, H. Ji, and D. Yang, "Removal of three kinds of phthalates from sweet orange oil by molecular distillation," *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 53, no. 2, pp. 487–491, 2013.
- [3] H. Sadeghi, Y. Tahery, and S. Moradi, "Intra- and inter-specific variation of turpentine composition in Eldar pine (*Pinus eldarica* Medw.) and black pine (*Pinus nigra* Arnold)," *Biochem. Syst. Ecol.*, vol. 48, pp. 189–193, 2013.
- [4] J. A. Becerra and A. L. Villa, "Thermodynamic Analysis of  $\alpha$ -Pinene and Limonene Allylic Oxidation over a  $\text{FePcCl}_{16}\text{-NH}_2\text{-SiO}_2$  Catalyst," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 41, no. 1, pp. 124–133, 2018.
- [5] R. de J. Barrera, E. A. Alarcon, L. M. Gonzalez, A. L. Villa, and C. Montes de Correa, "Synthesis of carveol, carvone, verbenol, and verbenone.," *Ing. y Compet.*, vol. 10, no. 1, pp. 43–63, 2008.
- [6] M. L. Faleiro and M. G. Miguel, *Use of Essential Oils and Their Components against Multidrug-Resistant Bacteria*. Elsevier, 2013.
- [7] F. V. M. Souza, M. B. Da Rocha, D. P. De Souza, and R. M. Marçal, "Carvone: Antispasmodic effect and mode of action," *Fitoterapia*, vol. 85, no. 1, pp. 20–24, 2013.
- [8] C. C. C. R. De Carvalho and M. M. R. Da Fonseca, "Carvone: Why and how should one bother to produce this terpene," *Food Chem.*, vol. 95, no. 3, pp. 413–422, 2006.
- [9] J. A. Becerra, L. M. González, and A. L. Villa, "A bio-inspired heterogeneous catalyst for the transformation of limonene from orange peel waste biomass into value-added products," *Catal. Today*, vol. 302, no. November 2016, pp. 250–260, 2018.
- [10] E. F. Murphy, T. Mallat, and A. Baiker, "Allylic oxofunctionalization of cyclic olefins with homogeneous and heterogeneous catalysts," *Catal. Today*, vol. 57, no. 1–2, pp. 115–126, 2000.
- [11] N. V. Maksimchuk, M. S. Melgunov, J. Mrowiec-Białoń, A. B. Jarzębski, and O. A. Kholdeeva, " $\text{H}_2\text{O}_2$ -based allylic oxidation of  $\alpha$ -pinene over different single site catalysts," *J. Catal.*, vol. 235, no. 1, pp. 175–183, 2005.
- [12] S. G. Casuscelli, G. Eimer, A. Canepa, A. Heredia, C. Poncio, M. E. Crivello, C. F. Perez, A. Aguilar, E. Herrero, "Ti-MCM-41 as catalyst for  $\alpha$ -pinene oxidation. Study of the effect of Ti content and  $\text{H}_2\text{O}_2$  addition on activity and selectivity," *Catal. Today*, vol. 133–135, no. 1–4, pp. 678–683, 2008.
- [13] B. A. Allal, L. El Firdoussi, S. Allaoud, A. Karim, Y. Castanet, and A. Mortreux, "Catalytic oxidation of  $\alpha$ -pinene by transition metal using t-butyl

- hydroperoxide and hydrogen peroxide,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 200, no. 1–2, pp. 177–184, 2003.
- [14] D. R. Godhani, H. D. Nakum, D. K. Parmar, J. P. Mehta, and N. C. Desai, “Zeolite Y encaged Ru(III) and Fe(III) complexes for oxidation of styrene, cyclohexene, limonene, and  $\alpha$ -pinene: An eye-catching impact of  $H_2SO_4$  on product selectivity,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 426, pp. 223–237, 2017.
- [15] J. Li, Z. Li, G. Zi, “Synthesis, characterizations and catalytic allylic oxidation of limonene to carvone of cobalt doped mesoporous silica templated by reed leaves,” *Catal. Commun.*, vol. 59, pp. 233–237, 2015.
- [16] J. A. Becerra, L. M. González, and A. L. Villa, “Kinetic study of  $\alpha$ -pinene allylic oxidation over  $FePcCl_{16}-NH_2-SiO_2$  catalyst,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 423, pp. 12–21, 2016.
- [17] L. M. Gonzalez, “Monoterpenes Oxyfunctionalization,” tesis doctoral posgrado en Ciencias Químicas, Universidad de Antioquia, 2007.
- [18] D. L. Grajales, “Technical feasibility of carvone production from limonene or carveol using the catalytic system  $FePcCl_{16}-SBA_{15}/TBHP$ ,” tesis de maestria en Ingeniería Química, Universidad de Antioquia, 2016.
- [19] MinJusticia, “Control para el manejo de sustancias químicas,” Ministerio de Justicia y del Derecho, 2018.
- [20] SIGMA-ALDRICH, “Safety data sheet,” 2018. Extraído el día 4 de diciembre del 2018 de: sigma-aldrich.com.
- [21] R. Barrera, A. L. Villa, C. Montes de Correa, “Measurement of activity coefficients at infinite dilution for acetonitrile, water, limonene, limonene epoxide and their Binary Pairs,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 275, no. 1, pp. 46–51. Jan. 2009.
- [22] J. A. Becerra, “Process Design for Ketone Production from  $\alpha$ -pinene and limonene over  $FePcCl_{16}-NH_2-SiO_2$ ,” tesis doctoral posgrado en Ingeniería Química, Universidad de Antioquia, 2018.
- [23] P. Marwah, H. A. Lardy, “Process for effecting allylic oxidation,” United States Patent. No. 5869709. 1999.
- [24] A. Sakthivel, S.E. Dapurkar, “Allylic oxidation of cyclohexene over chromium containing mesoporous molecular sieves,” *Applied Catalysis*, vol 246 (2), 283-293. 2003.
- [25] A. B Sorokin, “Phthalocyanine Metal Complexes in Catalysis”. *Chem Rev.* 113(10):8152–91.2013.
- [26] N. Fdil, M. Y. Ait Itto, A. Karim, J. Daran. “Epoxydation aerobique des terpenes naturales: étude de l’activité catalytique des nouveaux complexes Ru-1,2,4-triazepines”. *Tetrahedron Letters.* 43, 8769. 2002.
- [27] D. Murzin, T. Salmi, “Catalytic Kinetics,” 1 ed., Elsevier Science, 2005.
- [28] M. da Silva, L. M. Viera, A. Oliveira M. Riveiro. “Novel effect of Palladium

- catalyst on chemoselective oxidation of  $\beta$ -pinene by hydrogen peroxide,” vol. 144, pp. 321-326. 2013.
- [29] M. Vicevic, K.V.K. Boodhoo, K. Scott, Chem. Eng. J. 133, 31–41.
- [30] N. Safari, S. S. Naghavi, “Homogeneous m-CPBA-oxidation of anthracene by electron-withdrawing metalloporphyrins in different reaction conditions”. *Applied Catalysis A*. 285, 59. 2005



**FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD**  
(según el **REGLAMENTO (CE) nº 1907/2006**)

**PRODUCTO: TREMENTINA AE**

Fecha revisión: 07-09-2014  
Fecha de emisión: 16-01-2018  
Versión: 5

**2.2 Elementos de la etiqueta**

Número CE: 232-350-7  
Trementina, aceite



Palabra de advertencia: Peligro

Indicaciones de peligro:

H226: Líquidos y vapores inflamables.  
H302: Nocivo en caso de ingestión.  
H304: Puede ser mortal en caso de ingestión y penetración en las vías respiratorias.  
H312: Nocivo en contacto con la piel.  
H315: Provoca irritación cutánea.  
H317: Puede provocar una reacción alérgica en la piel.  
H319: Provoca irritación ocular grave.  
H332: Nocivo en caso de inhalación.  
H411: Tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.

Consejos de prudencia:

P210: Mantener alejado de fuentes de calor, chispas, llama abierta o superficies calientes. — No fumar.  
P271: Utilizar únicamente en exteriores o en un lugar bien ventilado.  
P273: Evitar su liberación al medio ambiente.  
P280: Llevar guantes/prendas/gafas/máscara de protección.  
P301+P310: EN CASO DE INGESTIÓN: Llamar inmediatamente a un CENTRO DE INFORMACIÓN TOXICOLÓGICA o a un médico.  
P331: NO provocar el vómito.

**2.3 Otros peligros**

No disponible.

**SECCIÓN 3: Composición/información sobre los componentes**

**3.1 Sustancias**

Intervalo de concentración del componente (% peso/peso)	Número CE / Número de registro	Num. CAS	Denominación química	Símbolo(s) de peligro; Frase(s) de riesgo / Códigos de clase y categoría de peligro; Códigos

**FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD**  
(según el **REGLAMENTO (CE) nº 1907/2006**)

**PRODUCTO: TREMENTINA AE**

Fecha revisión: 07-09-2014  
Fecha de emisión: 16-01-2018  
Versión: 5

				<b>de indicaciones de peligro</b>
25 - 100%	232-350-7	8006-64-2	Trementina, aceite	Xn,N; R10-20/21/22-36/38-43-51/53-65 Liq. infl. 3;H226- Tox. ag. 4;H302- Tox. asp. 1;H304- Tox. ag. 4;H312- Irrit. cut. 2;H315- Sens. cut. 1;H317- Irrit. oc. 2;H319- Tox. ag. 4;H332- Acuático crónico 2;H411

Los textos completos de las frases de riesgo y de los códigos de las indicaciones de peligro aquí incluidas figuran en la sección 16.

**SECCIÓN 4: Primeros auxilios**

**4.1 Descripción de los primeros auxilios**

**Ingestión:**

Enjuagar la boca con agua. Acuda inmediatamente al médico y muéstrele la etiqueta o el envase. Mantener en reposo. No provocar el vómito.

**Contacto con los ojos:**

Retirar las lentes de contacto y lavar abundantemente con agua limpia durante por lo menos quince minutos. Solicitar asistencia médica si se producen efectos adversos.

**Inhalación:**

Traslade a la persona afectada al aire libre, conserve la temperatura corporal y manténgala en reposo.

**Contacto con la piel:**

Retirar la ropa contaminada. Lavar la piel con abundantes cantidades de agua y jabón neutro. Consulte con un médico si los síntomas persisten.

**4.2 Principales síntomas y efectos, agudos y retardados:**

Peligro por aspiración. Si se ingiere puede causar daño pulmonar (la toxicidad por aspiración puede entrañar graves efectos agudos tales como neumonía química, lesiones pulmonares más o menos importantes e incluso la muerte por aspiración.

La ingestión puede originar irritación temporal del aparato digestivo.

Provoca irritación ocular grave. Irrita la piel o las mucosas (reacción inflamatoria). Puede provocar una reacción alérgica (erupción cutánea, urticaria).

Leer la etiqueta antes del uso. No se dispone de información adicional.

**4.3 Indicación de toda atención médica y de los tratamientos especiales que deban dispensarse inmediatamente**

No disponible.

**SECCIÓN 5: Medidas de lucha contra incendios**

**5.1 Medios de extinción:**

**FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD**  
**(según el REGLAMENTO (CE) n° 1907/2006)**

**PRODUCTO: TREMENTINA AE**

Fecha revisión: 07-09-2014  
Fecha de emisión: 16-01-2018  
Versión: 5

Recomendado: Utilizar espuma o polvo seco, teniendo en cuenta el resto de sustancias y productos almacenados. No utilizar: chorro de agua directo.

**5.2 Peligros específicos derivados de la sustancia o la mezcla:**  
No aplicable.

**5.3 Recomendaciones para el personal de lucha contra incendios:**  
Las altas temperaturas pueden dar lugar a presiones elevadas en el interior de los envases cerrados. Evitar la inhalación de los humos o vapores que se generen. Utilizar un equipo respiratorio adecuado. No permitir que los derrames de la extinción de incendios se viertan a desagües o cursos de agua.

**SECCIÓN 6: Medidas en caso de vertido accidental**

**6.1 Precauciones personales, equipo de protección y procedimientos de emergencia:**  
No fumar. No exponer al producto a una llama o cualquier otra fuente potencial de ignición. Manipular el producto con guantes adecuados. Evitar el contacto con la piel y la inhalación de vapores. Mantener una ventilación adecuada en las áreas de trabajo después de derrame accidental.

**6.2 Precauciones relativas al medio ambiente:**  
Evite que los vertidos alcancen las alcantarillas municipales y conducciones de agua corriente.

**6.3 Métodos y material de contención y de limpieza:**  
Contener y absorber el vertido con material inerte, inorgánico y no combustible, tal como arena o tierra y trasladarlo a un contenedor para su eliminación según las reglamentaciones locales. Limpiar la superficie cuidadosamente para eliminar la contaminación residual.

**6.4 Referencia a otras secciones:**  
Ver la sección 13.

**SECCIÓN 7: Manipulación y almacenamiento**

**7.1 Precauciones para una manipulación segura:**  
No manipule el material cerca de alimentos o agua de bebida. No fumar. Evitar el contacto con los ojos, piel, y ropa. Vestir prendas y llevar lentes protectoras. Observar las normas de higiene y seguridad en el trabajo.

**7.2 Condiciones de almacenamiento seguro, incluidas posibles incompatibilidades:**  
Mantener el producto en el envase original bien cerrado, en un lugar bien ventilado, seco, alejado de fuentes de ignición y protegido de la luz. Almacenar según los reglamentos locales / nacionales, observando las precauciones indicadas en el etiquetado. Mantener lejos de sustancias incompatibles (ver sección de incompatibilidad). Consérvese únicamente en el recipiente de origen.

**7.3 Usos específicos finales:**  
No disponible

**SECCIÓN 8: Controles de exposición/protección individual**

**8.1 Parámetros de control**  
Límites de exposición laboral:

España			
Sustancia	Valor Límite Ambiental-Exposición Diaria	Valor Límite Ambiental-Exposición de Corta Duración	Notas
Trementina, aceite	113 mg/m <sup>3</sup>		Sen

**FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD**  
**(según el REGLAMENTO (CE) nº 1907/2006)**

**PRODUCTO: TREMENTINA AE**

Fecha revisión: 07-09-2014  
Fecha de emisión: 16-01-2018  
Versión: 5

**8.2 Controles de la exposición**

Equipos de protección individual: Utilizar los equipos de protección individual de acuerdo con la Directiva 89/686/CEE.

Protección de los ojos: En general, se recomienda utilizar gafas de seguridad con protectores laterales para protegerse contra la salpicadura de líquidos.

Protección Respiratoria: En caso de ventilación insuficiente, utilizar un equipo respiratorio adecuado.

Protección cutánea: Evítese el contacto con la piel. Se recomienda el uso de guantes resistentes a productos químicos.

Lave y quítese los guantes inmediatamente después de usarlos. Lávese las manos con agua y jabón.

Ventilación: Proporcionar una ventilación adecuada, adaptándola a las condiciones de uso. Utilizar un extractor local si es necesario.

**SECCIÓN 9: Propiedades físicas y químicas**

**9.1 Información sobre propiedades físicas y químicas básicas**

Aspecto: LIQUIDO  
Color: INCOLORO - AMARILLO PALIDO  
Olor: CONIFERO, TERPENICO  
Punto de Ebullición: °C  
Densidad: 0,863 g/cm<sup>3</sup> (20 °C)  
Punto de Inflamación: 38 °C  
Índice de Refracción: 1,460 - 1,475 (20 °C)  
Rotación Óptica: -34,000 - -22,000 °  
Información adicional: No aplicable.

**SECCIÓN 10: Estabilidad y reactividad**

**10.1 Reactividad:** No disponible.

**10.2 Estabilidad química:** Estable en las condiciones normales de uso.

**10.3 Posibilidad de reacciones peligrosas:**

**Polimerización peligrosa:** No presenta reacciones peligrosas conocidas en condiciones normales de proceso.

**10.4 Condiciones que deben evitarse:** Calor excesivo, llamas u otras fuentes de ignición.

Las precauciones normales de los productos químicos.

**10.5 Materiales incompatibles:** Ácidos minerales oxidantes, Agentes oxidantes fuertes.

**10.6 Productos de descomposición peligrosos:** Durante la combustión pueden formarse monóxido de carbono y compuestos orgánicos no identificados.

**SECCIÓN 11: Información toxicológica**

**11.1 Información sobre los efectos toxicológicos**

Efectos toxicológicos: Ver también las secciones 2 y 3.

**SECCIÓN 12: Información ecológica**

**FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD**  
(según el **REGLAMENTO (CE) n° 1907/2006**)

**PRODUCTO: TREMENTINA AE**

Fecha revisión: 07-09-2014  
Fecha de emisión: 16-01-2018  
Versión: 5

- 12.1 Toxicidad aguda acuática:** No hay datos disponibles.
- 12.2 Persistencia y degradabilidad:** No disponible.
- 12.3 Factor de bioconcentración:** No determinado
- 12.4 Movilidad en el suelo:** No disponible.
- 12.5 Resultados de la valoración PBT y mPmB:** No determinado.
- 12.6 Otros efectos adversos:** Evitar la contaminación del suelo, aguas subterráneas y superficiales.

**SECCIÓN 13: Consideraciones relativas a la eliminación**

**13.1 Métodos para el tratamiento de residuos**

- Envases/contenedores: No reutilizar los envases vacíos.
- Condiciones de eliminación: Elimínense los residuos del producto y sus recipientes con todas las precauciones posibles y en conformidad con las disposiciones locales y nacionales vigentes.

**SECCIÓN 14: Información relativa al transporte**

<b>Transporte internacional de mercancías peligrosas por carretera (ADR)</b>	
Número ONU:	UN1299
Denominación de envío:	TREMENTINA
Grupo Embalaje:	III
Clase:	3
Código de restricción en túneles:	(D/E)
Etiqueta:	  <span style="margin-left: 10px;">3</span>
<b>Transporte aéreo (ICAO/IATA)</b>	
Número ONU:	UN1299
Denominación de envío:	Trementina
Clase:	3
Grupo Embalaje:	III
<b>Transporte Marítimo (IMDG)</b>	
Número ONU:	UN1299
Denominación de envío:	Trementina
Clase:	3
Grupo Embalaje:	III
FEm:	F-E,S-E
Contaminante del mar:	Sí

**FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD**  
**(según el REGLAMENTO (CE) n° 1907/2006)**

**PRODUCTO: TREMENTINA AE**

Fecha revisión: 07-09-2014  
Fecha de emisión: 16-01-2018  
Versión: 5

### SECCIÓN 15: Información reglamentaria

#### 15.1 Reglamentación y legislación en materia de seguridad, salud y medio ambiente específicas para la sustancia o la mezcla:

Las sustancias están listadas en los inventarios EINECS, ELINCS, NPL, o bien están exentas.

#### 15.2 Evaluación de la seguridad química:

No disponible.

### SECCIÓN 16: Otra información

Texto de las frases de riesgo mencionadas en la sección 3:

R10:	Inflamable.
R20/21/22:	Nocivo por inhalación, por ingestión y en contacto con la piel.
R36/38:	Irrita los ojos y la piel.
R43:	Posibilidad de sensibilización en contacto con la piel.
R51/53:	Tóxico para los organismos acuáticos, puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medio ambiente acuático.
R65:	Nocivo: si se ingiere puede causar daño pulmonar.

Texto de los códigos de las indicaciones de peligro mencionadas en la sección 3:

H226:	Líquidos y vapores inflamables.
H302:	Nocivo en caso de ingestión.
H304:	Puede ser mortal en caso de ingestión y penetración en las vías respiratorias.
H312:	Nocivo en contacto con la piel.
H315:	Provoca irritación cutánea.
H317:	Puede provocar una reacción alérgica en la piel.
H319:	Provoca irritación ocular grave.
H332:	Nocivo en caso de inhalación.
H411:	Tóxico para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos.

Uso restringido para fines industriales.

Principales referencias bibliográficas y las fuentes de datos:

1. REAL DECRETO 363/1995, de 10 de Marzo de 1995 por el que se regula la Notificación de Sustancias Nuevas y Clasificación, Envasado y Etiquetado de Sustancias Peligrosas.
2. REAL DECRETO 255/2003, de 28 de febrero, por el que se aprueba el Reglamento sobre clasificación, envasado y etiquetado de preparados peligrosos.
3. REGLAMENTO (CE) no 1907/2006 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 18 de diciembre de 2006, relativo al registro, la evaluación, la autorización y la restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH), por el que se crea la Agencia Europea de Sustancias y Preparados Químicos, se modifica la Directiva 1999/45/CE y se derogan el Reglamento (CEE) no 793/93 del Consejo y el Reglamento (CE) no 1488/94 de la Comisión así como la Directiva 76/769/CEE del Consejo y las Directivas 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE y 2000/21/CE de la Comisión.
4. REGLAMENTO (CE) No 1272/2008 DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 16 de diciembre de 2008 sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas, y por el que se modifican y derogan las Directivas 67/548/CEE y 1999/45/CE y se modifica el Reglamento (CE) no 1907/2006.

**FICHA DE DATOS DE SEGURIDAD**  
**(según el REGLAMENTO (CE) n° 1907/2006)**

---

**PRODUCTO: TREMENTINA AE**

---

Fecha revisión: 07-09-2014  
Fecha de emisión: 16-01-2018  
Versión: 5

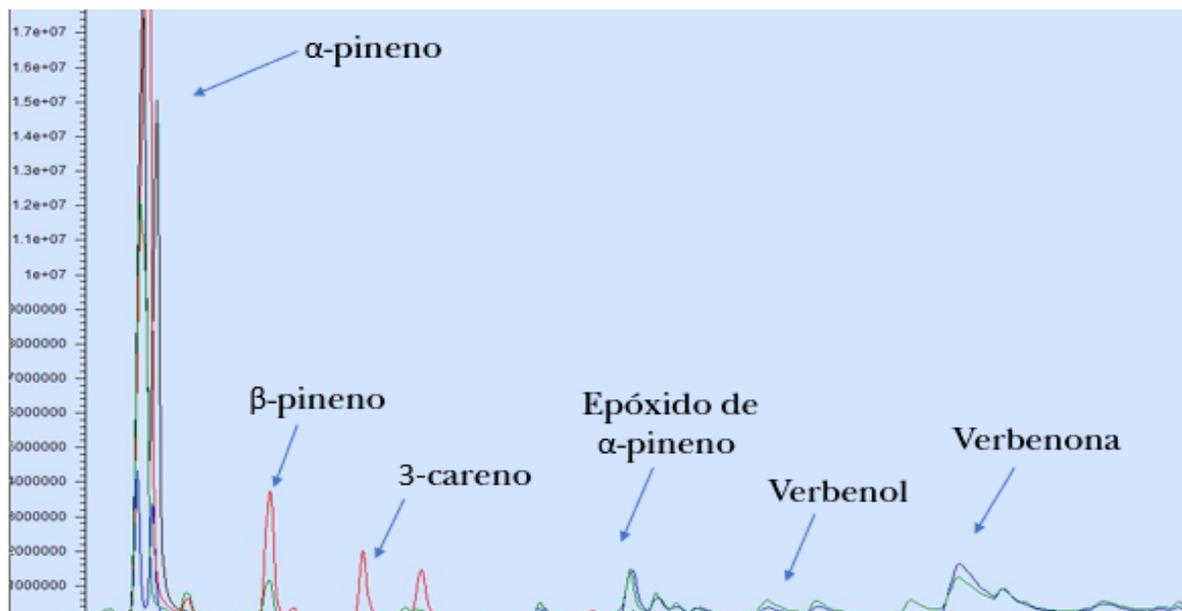
5. Límites de Exposición Profesional para Agentes Químicos adoptados por el Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT).

Motivo de la Revisión: N/A

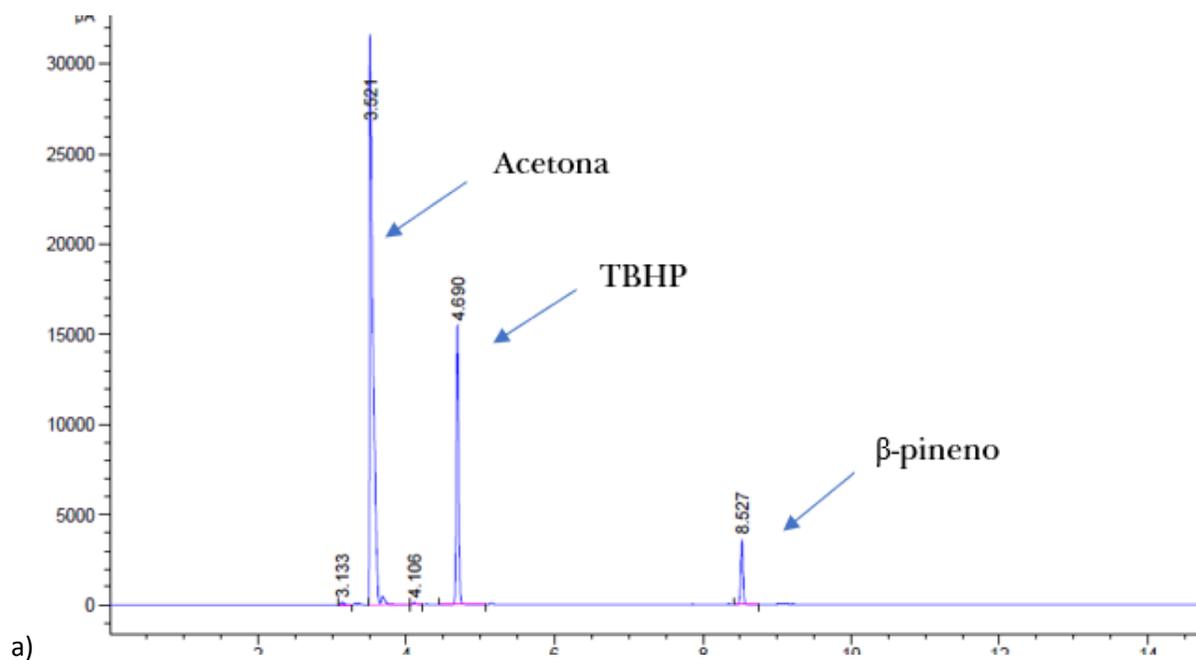
Observaciones: 1

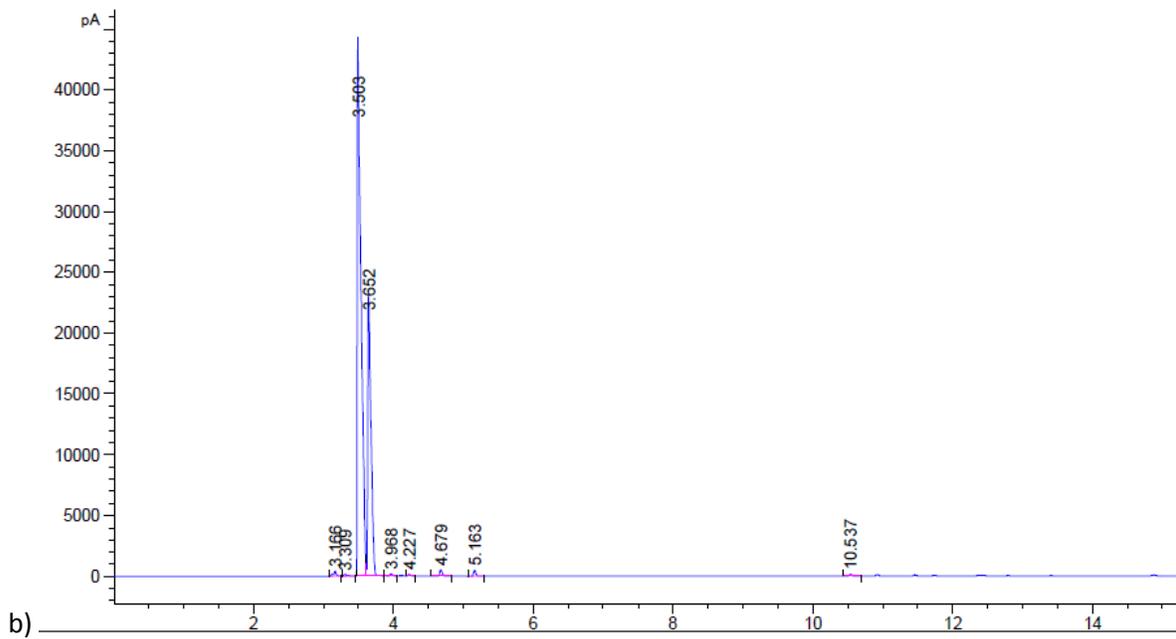
*La información que figura en este documento se ofrece en base a los conocimientos disponibles sobre el producto en el momento de su edición. Cualquier uso del producto que no sea el indicado en la sección 1 o bien su combinación con otros es responsabilidad del usuario. Las especificaciones de esta ficha de datos de seguridad describen los requisitos de seguridad de nuestro producto y no representan una garantía de las características del mismo.*

## Anexo 2. Cromatogramas



**Figura A-1.** Cromatograma de los productos de reacción. Rojo: Trementina antes de reacción, negro:  $\alpha$ -pineno antes de reacción, azul: productos de reacción a partir del  $\alpha$ -pineno y verde: productos de reacción a partir de la trementina. Condiciones de reacción: 1.5 mL de solución 0.1875 M en acetona, relación molar  $\alpha$ -pineno/TBHP de 2.6, 8.4 mg de catalizador, 750 rpm y 40°C durante 16 h.

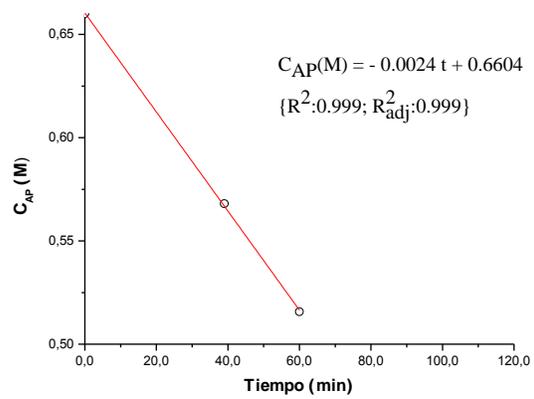
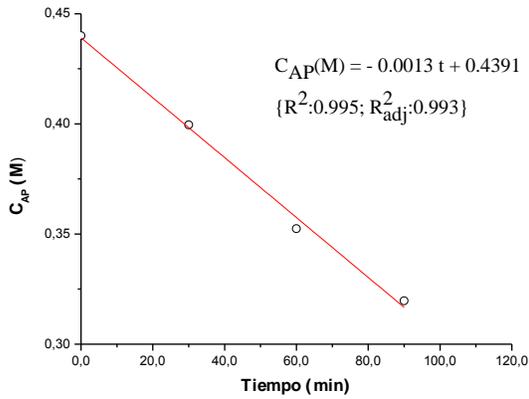




**Figura A-2.** Cromatograma reacción  $\beta$ -pineno puro con concentración inicial 0.22 M en acetona. Condiciones de reacción: 25 mg, 40°C y 750 rpm por 4 h. a) antes de reacción y b) después de reacción.

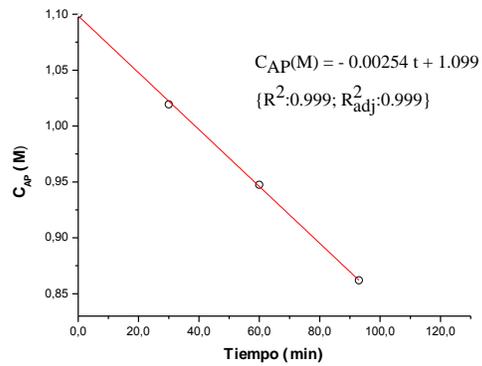
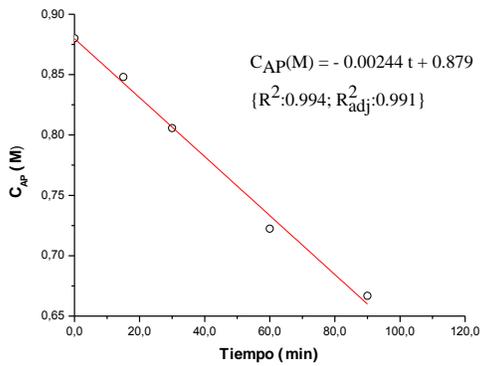
### Anexo 3. Estudio cinético

En la Figura A-3 se presenta el cambio de la concentración de  $\alpha$ -pineno en función del tiempo para cada una de las pruebas realizadas para la estimación de las constantes cinéticas en cada uno de los modelos evaluados, Tabla 4.



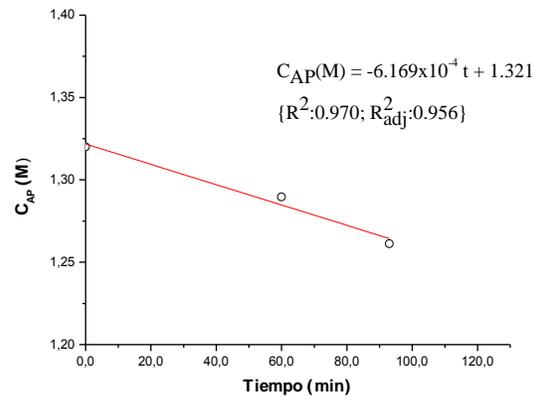
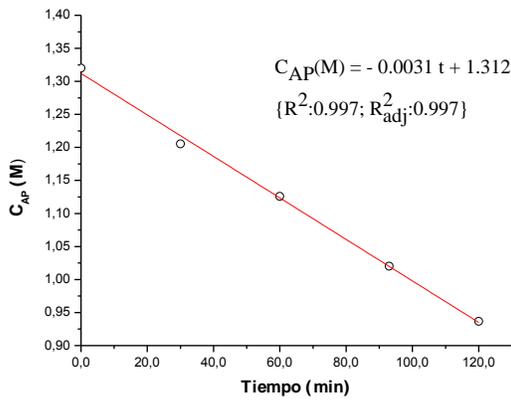
Prueba 1

Prueba 2



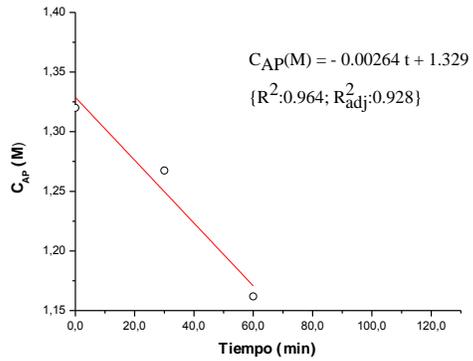
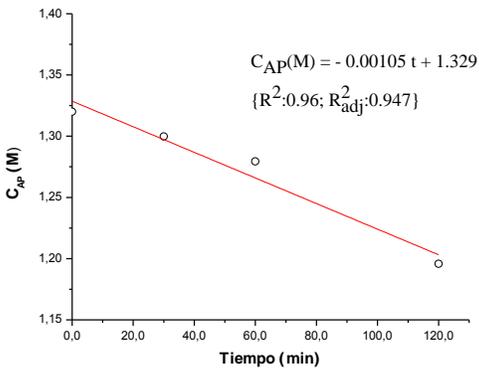
Prueba 3

Prueba 4



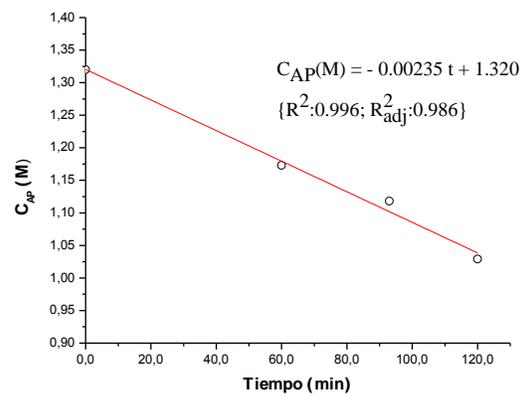
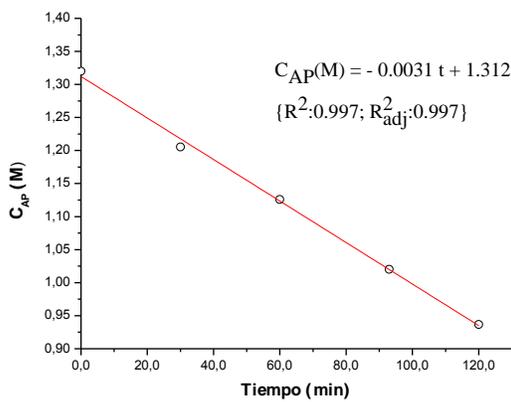
Prueba 5

Prueba 6



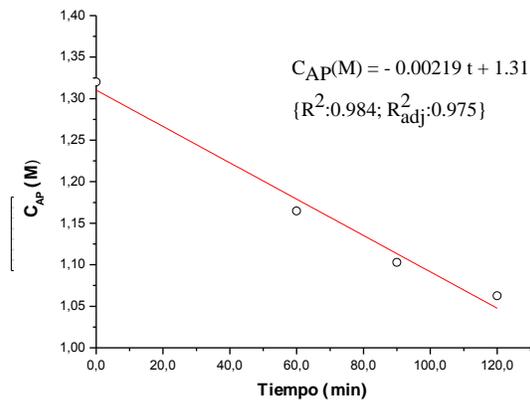
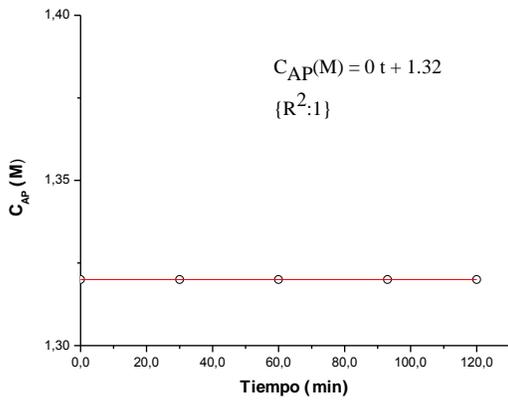
Prueba 7

Prueba 8



Prueba 9

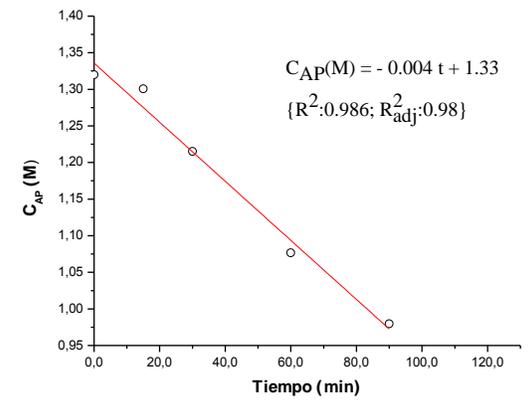
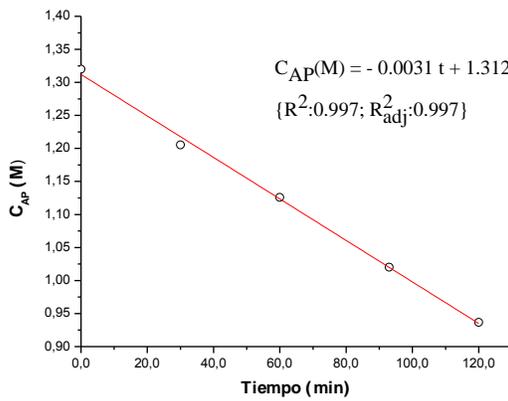
Prueba 10



E  
A  
B  
B  
B  
B

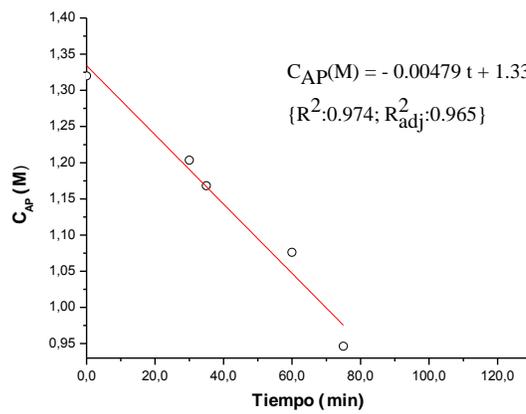
Prueba 11

Prueba 12



Prueba 13

Prueba 14



Prueba 15

**Figura A-3.** Concentración de  $\alpha$ -pineno en función del tiempo para la determinación de las velocidades iniciales.

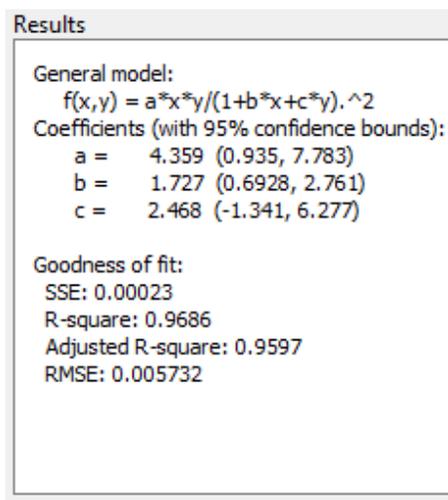
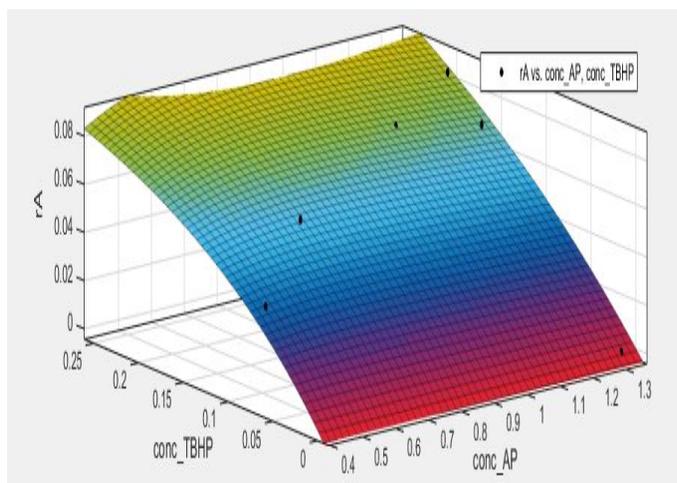
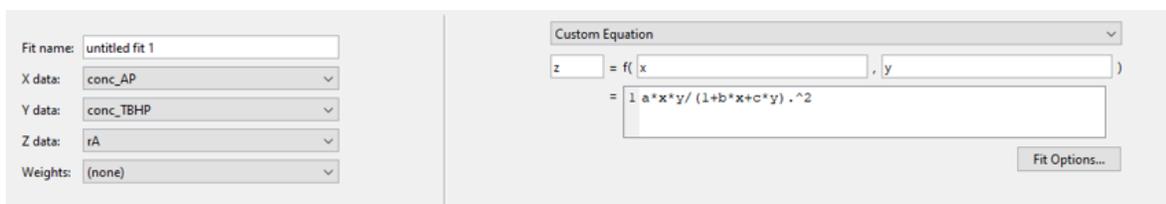
En la Tabla A-1 se presenta la velocidad de reacción para cada una de las pruebas realizadas, determinadas como la pendiente de la gráfica concentración de  $\alpha$ -pineno en función del tiempo.

**Tabla A-1.** Velocidad de reacción inicial para cada prueba.

Prueba	Velocidad inicial de reacción <sup>a</sup> ( $-r_{AP,0}$ )
1	0.1943
2	0.3428
3	0.349
4	0.36
5	0.453
6	0.09
7	0.149
8	0.376
9	0.453
10	0.339
11	0
12	$2.62 \times 10^{-6}$
13	$3.8 \times 10^{-6}$
14	$4.84 \times 10^{-6}$
15	$5.64 \times 10^{-6}$

<sup>a</sup> Las unidades de la velocidad de reacción de las primeras 10 pruebas se encuentra reportada en  $\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1}$  y las últimas 5 (11-15) en  $\text{mol min}^{-1}$ .

## Anexo 4. Determinación de los parámetros de las expresiones cinéticas en el software Matlab ®.



**Figura A-4.** Determinación de los parámetros de la expresión cinética LHHW en el software Matlab ® utilizando la herramienta Curve Fitting Tool.

```

clc
clear all

%rA es la velocidad de reacción.
%conc_AP es la concentración de a-pineno.
%conc_TBHP es la concentración del TBHP.
%conc_Fe es la concentración de hierro.

rA = [0.1943 0.3428 0.349 0.36 0.453 0.09 0.149 0.376 0.453]
conc_AP = [0.44, 0.66, 0.88, 1.1, 1.32, 1.32, 1.32, 1.32, 1.32];
conc_TBHP = [0.074, 0.116, 0.151, 0.171, 0.194, 0, 0.082, 0.156, 0.194];
conc_BP = [0.0762, 0.1143, 0.1525, 0.1906, 0.2288, 0.2288, 0.2288, 0.2288, 0.2288];

options = optimset('TolFun',1e-4)
[x, resnorm, residual] = lsqnonlin(@FUNCIONPL, [0.1 0.1 0.1 0.1], [0 0 0 0], [100 100 100 100], options);
rgfuncion = x(1).*conc_AP.^x(2).*conc_TBHP.^x(3).*conc_BP.^x(4);

Rsq = 1 - sum((rA1 - rgfuncion1).^2)/sum((rA1 - mean(rA1)).^2)
Residual = rA1 - rgfuncion1;
SSresidl = sum(Residual.^2);
SStotall = (length(rA1)-1)*var(rA1);
R2 = 1 - SSresidl/SStotall
R2adj = 1 - ((1-R2) * (length(rA1)-1)/(length(rA1)-4))
RMSE = sqrt(mean((rA1 - rgfuncion1).^2))
S2 = sum((rA1-mean(rA1)).^2)/(length(rA1)-1)

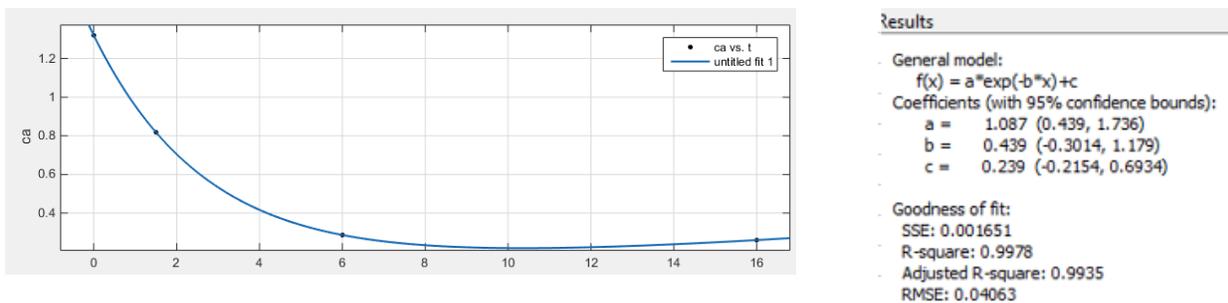
function F = FUNCIONPL(x)

rA = [0.1943 0.3428 0.349 0.36 0.453 0.09 0.149 0.376 0.453]
conc_AP = [0.44, 0.66, 0.88, 1.1, 1.32, 1.32, 1.32, 1.32, 1.32];
conc_TBHP = [0.074, 0.116, 0.151, 0.171, 0.194, 0, 0.082, 0.156, 0.194];
conc_BP = [0.0762, 0.1143, 0.1525, 0.1906, 0.2288, 0.2288, 0.2288, 0.2288, 0.2288];

F = -rA + x(1) .* conc_AP.^x(2) .* conc_TBHP.^x(3) .* conc_BP.^x(4);
end

```

**Figura A-5.** Determinación de los parámetros de la expresión cinética de ley de potencia en el software Matlab ® utilizando la herramienta lsqnonline.



**Figura A-6.** Ajuste matemático de la concentración de  $\alpha$ -pineno en función del tiempo en el software Matlab ® utilizando la herramienta Curve Fitting Tool.

Las expresiones matemáticas para cada concentración son:

$$C_{TBHP} = 0.193\exp(-0.392 t) + 0.0012 \exp(-0.0796t) \quad \text{Ec. A-1}$$

$$C_{AP} = 1.087\exp(-0.439 t) + 0.239 \quad \text{Ec. A-2}$$

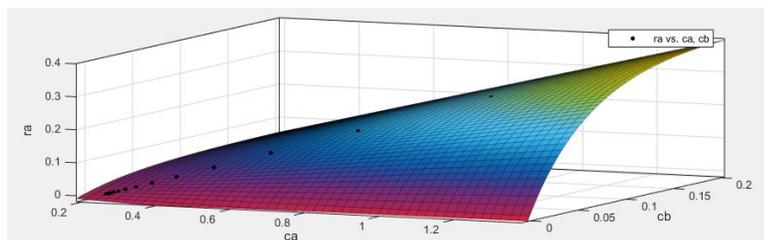
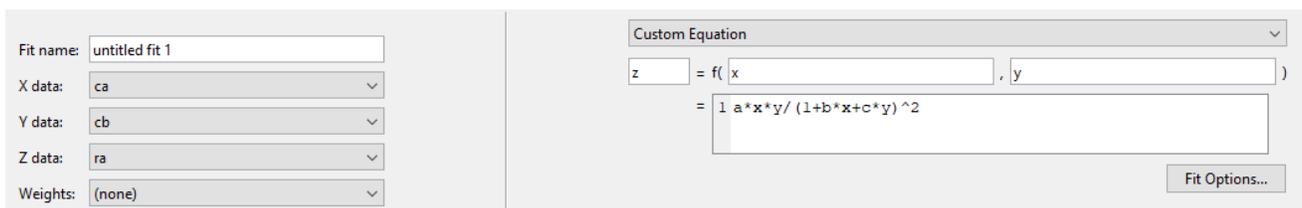
$$\frac{dC_{AP}}{dt} = -0.4772\exp(-0.439) \quad \text{Ec. A-3}$$

A partir de las Ecuaciones A-1, A-2 y A-3 se obtienen los datos reportados en la Tabla A-2

**Tabla A-2.** Concentraciones de  $\alpha$ -pineno y TBHP en el tiempo y velocidad de reacción

Tiempo (h)	Concentración $\alpha$ -pineno (M)	Concentración TBHP (M)	Velocidad de reacción ( $r'_{AP}$ ) <sup>1</sup>
0	1.326	0.194	-0.3818
1	0.940	0.131	-0.2461
2	0.691	0.089	-0.1587
3	0.530	0.060	-0.1023
4	0.427	0.041	-0.0659
5	0.360	0.028	-0.0425
6	0.317	0.019	-0.0274
7	0.289	0.013	-0.0177
8	0.271	0.009	-0.0114
9	0.260	0.006	-0.0073
10	0.252	0.004	-0.0047
11	0.248	0.003	-0.0031
12	0.245	0.002	-0.0020
13	0.243	0.002	-0.0013
14	0.241	0.001	-0.0008
15	0.241	0.001	-0.0005

<sup>1</sup>La velocidad de reacción se encuentra en  $\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1}$ .



General model:  
 $f(x,y) = a*x*y/(1+b*x+c*y)^2$   
 Coefficients (with 95% confidence bounds):  
 a = 5.008 (3.706, 6.311)  
 b = 0.004514 (-0.7653, 0.7743)  
 c = 4.313 (0.2855, 8.34)

Goodness of fit:  
 SSE: 5.051e-05  
 R-square: 0.9997  
 Adjusted R-square: 0.9997  
 RMSE: 0.001899

**Figura A-7.** Determinación de los parámetros de la expresión cinética LHHW (en el tiempo) en el software Matlab ® utilizando la herramienta Curve Fitting Tool.

## Anexo 5. Estimación de los parámetros estadísticos.

### - Coeficiente de determinación ( $R^2$ ):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(x - \hat{x})^2}{\sum(x - \bar{x})^2} \quad \text{Ec. A-4}$$

Donde:

x son los datos experimentales

$\hat{x}$  son los datos modelados

$\bar{x}$  es el promedio de los datos experimentales

### - Coeficiente de determinación ajustado ( $R^2_{\text{adj}}$ ):

$$R^2_{\text{adj}} = 1 - (1 - R^2) \frac{N-1}{N-k-1} \quad \text{Ec. A-5}$$

Donde:

$R^2$  es el coeficiente de determinación

N es el número de datos experimentales

k es el número de variables independientes del modelo

### - Raíz del error cuadrático medio (RMSE):

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum(x - \hat{x})^2}{N}} \quad \text{Ec. A-6}$$

Donde:

N es el número de datos experimentales

$\hat{x}$  son los datos modelados

x son los datos experimentales

### - Varianza muestral ( $S^2$ ):

$$S^2 = \frac{\sum(x - \bar{x})^2}{N-1} \quad \text{Ec. A-7}$$

Donde:

N es el número de datos experimentales

x son los datos experimentales

$\bar{x}$  es el promedio de los datos experimentales