

-El observatorio brindará a las empresas agroindustriales conformadas, la oportunidad de crecer e intercambiar comercialmente sus productos obteniendo así mejores utilidades y mayor reconocimiento regional, nacional e internacional contribuyendo significativamente con el mejoramiento del departamento, creando vínculos entre sus habitantes y empresas, de esta manera incrementar y consolidar el compromiso con miras al fortalecimiento de la economía boyacense y con ello elevar el nivel de vida de sus habitantes.

BIBLIOGRAFÍA E INFOGRAFIA

- López Macías y Castrillón: (2007) Teoría económica y algunas experiencias latinoamericanas relativas a la agroindustria, < riqueza, la de producción práctico> Edición electrónica gratuita. Texto completo en [www.eumed.net/libros/2007b/304/pàg 22, 27, 30, 34](http://www.eumed.net/libros/2007b/304/pàg_22,_27,_30,_34)
- <http://www.galeon.com/agroindustriaperu/index.html>
- www.icpcolombia.org

SÍNTESIS DE ISOPULEGOLES SOBRE $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$

Velasco W J, Rojas H, Martínez J, Reyes
Grupo de Catálisis

INTRODUCCIÓN.

El isopulegol, es un alcohol monoterpenico, ampliamente empleado en la industria de sabores y perfumes, en alimentos es aditivo de distintos productos de consumo, cigarrillos, pastas dentales, gomas de mascar, confites, productos de aseo personal, bebidas y productos farmacéuticos¹. Su síntesis a partir de la enociclización ácido catalizada del (\pm)-citronelal produce cuatro estereoisómeros^{1, 2, 3, 4}, cada uno de los cuales se da como un par de enantiómeros: (\pm)- isopulegol, (\pm)-neo-isopulegol, (\pm)-iso-isopulegol, y (\pm)-neoiso-isopulegol^{1, 3, 5, 6}. Generalmente este proceso involucra el uso de la catálisis homogénea, sin embargo problemas de corrosión en los reactores catalíticos y medioambientales asociados a la recuperación del catalizador y grandes cantidades de desechos^{1, 8, 9}, obligan a buscar el concurso de la catálisis heterogénea. En este trabajo se estudia la enociclización del citronelal sobre catalizadores de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ y $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, la preparación de los sólidos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ se realizó por el método de grafeado, se evaluó el efecto del enriquecimiento de la alúmina y la presencia de Pt sobre la evaluación catalítica

en la ciclización de citronelal y se relacionó el comportamiento obtenido con las propiedades estructurales y ácidas de los catalizadores

EXPERIMENTAL.

La preparación de sólidos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ se realiza a través del grafeado de isopropoxido de alúmina ($\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$) disuelto en isopropanol en distintas proporciones con respecto a sílice comercial Syloid-266 (Grace Davidson $\text{SBET}=273 \text{ gcm}^{-1}$). La preparación de los catalizadores dopados con Pt, se realizó adicionando la cantidad adecuada de solución acuosa de H_2PtCl_6 (Aldrich >99 %) para obtener un 0.2% en peso de metal siendo reducidos a 473 K. Las proporciones porcentuales de contenido de Al_2O_3 en la preparación de los catalizadores de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ son: A-SI: 5.2%, ASII: 15.5%, ASIII: 25.8%. Los sólidos obtenidos se estudiaron por difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo (FTIR), temperatura programada de reducción de amoníaco (TPD- NH_3).

Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor tipo Batch bajo atmósfera de nitrógeno, las condiciones de hidrogenación fueron; 0,1 M del citronelal (Merck > 96 %) disuelto en heptano, 50 mg de catalizador, 0,48 MPa de N_2 y temperatura de reacción de 343 K. Una vez alcanzada esta presión, se permitió la estabilización del sistema y se puso en marcha el sistema de agitación a 1000 rpm y se dio inicio a la reacción. Las muestras tomadas sistemáticamente del reactor permitieron analizar la composición de reactivos y productos mediante un cromatógrafo de gases Varian 3800, acoplado a un espectrómetro de masas Saturn 2000.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Resultados de Caracterización: Los sólidos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ fueron analizados por difracción de rayos X para evaluar la naturaleza cristalina y el tamaño de grano de la alúmina. De los difractogramas solo es distinguible una línea de difracción en 44.5° , la cual es única y permanece constante a través de la impregnación sucesiva de Al_2O_3 , esta reflexión corresponde a la fase característica de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los tamaños de grano para este pico se muestran en la tabla 1, los valores similares, sugieren que la incorporación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es homogénea, a medida que la impregnación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ocurre sobre la sílice, este mismo fenómeno se observa en los resultados de espectroscopia de infrarrojo donde la región de estiramiento de Si-O disminuye a medida del enriquecimiento de alúmina.

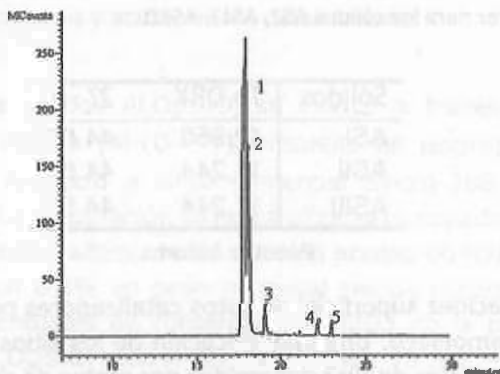
Tabla 1. Tamaño de cristal (T_p) de la fase γ - Al_2O_3 obtenidos por DRX a través de la ecuación de Scherrer para los sólidos ASI, ASII, ASIII

Sólidos	T_p DRX	2?
ASI	12,850	44.67
ASII	11,244	44.62
ASIII	11,244	44.53

Fuente: Autores

Se determinó la acidez superficial de éstos catalizadores por desorción térmica programada de amoníaco. Una cuantificación de los sitios ácidos superficiales expresados como moles de NH_3 desorbidos por gramo de catalizador determinó que esta no se afecta drásticamente, así es posible encontrar similares valores entre los sólidos AS y los dopados con Pt. Por otra parte, es posible explicar que el enriquecimiento de la alúmina ocasiona una depleción de la acidez total como consecuencia de la disminución de los sitios ácidos característicos del grafeado de la sílice con la alúmina (Si-O-Al), puesto que partir del segundo enriquecimiento las reacciones de grafeado ocurren preferencialmente sobre la γ - Al_2O_3 .

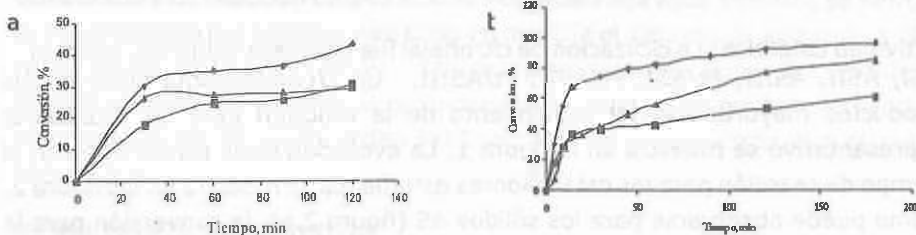
Actividad catalítica: La ciclización de citronelal fue realizada sobre los sólidos; ASI, ASII, ASIII, Pt/ASI, Pt/ASII, Pt/ASIII. Un cromatograma típico de los productos mayoritarios del seguimiento de la reacción para un catalizador representativo se muestra en la figura 1. La evolución de la conversión con el tiempo de reacción para los catalizadores estudiados se muestra en las figura 2. Como puede observarse para los sólidos AS (figura 2.a), la conversión para la isomerización de citronelal es más baja que los sólidos dopados con Pt (figura 2.b), además puede observarse en ambas series, que el sólido con menor contenido de alúmina presenta la mayor conversión. Los resultados de caracterización de TPD- NH_3 podrían explicar los resultados de actividad catalítica, al considerar que las reacciones de isomerización tienen lugar principalmente a través de sitios ácidos tipo Brönsted del catalizador⁹. Sobre sólidos Al-Si, enlaces del tipo Al-O-Si son sitios ácidos Brönsted¹ generados por el desbalance de la carga, principalmente debido a las diferencias en geometrías de coordinación del Al y Si y así se desarrolla una fuerte carga negativa que debe ser neutralizada por H^+ originando la acidez Brönsted. Al aumentar el contenido de alúmina, enlaces Al-O-Si disminuyen y por tanto la conversión también. Al dopar los sólidos AS con Pt (0,2%), el metal al estar reducido permite una mayor cantidad de protones y así se favorece la conversión.



Fuente: Autores

Figura 1. Cromatograma para la separación de compuestos en la mezcla de reacción con el uso de una columna β -dex 223, usando catalizadores A-SI. Compuestos: 1, Citronelal; 2, (-)-isopulegol; 3, (+)-Neoisopulegol; 4, (+)-isopulegol; 5, (+)-neoiso-isopulegol. Coloque las graficas de cad uno de los compuestos.

Figura 2. Evolución de la conversión de citronelal con el tiempo para la serie AS y Pt/AS



Fuente: Autores

Como se indico anteriormente la distribución obtenida de los pulegolos sigue el orden (-) isopulegol (IP) seguido de (+)-neoisopulegol (NIP), (+)-isopulegol (IIP), y (+)-neo-isopulegol (NIIP). Mäki-Arvela et al⁴ también reportan una distribución análoga de productos los diferentes pulegolos. Estos autores explican que este orden de estereoselectividad es debido a las diferentes estabildades que sufre el citronelal en su protonación para la formación de los diferentes pulegolos.

CONCLUSIONES

Resultados de DRX y FTIR determinaron que la incorporación de γ -Al₂O₃ es homogénea, a medida que la impregnación de γ -Al₂O₃ ocurre sobre la sílice, modificando las propiedades ácidas del sólido como consecuencia de la disminución de los sitios ácidos característicos del grafeado de la sílice con la

alúmina (Si-O-Al), así mismo el incremento en la carga de Al₂O₃ disminuye la conversión, pero el dopaje con Pt (0.2%) la incrementa.

REFERENCIAS

- K.A. da Silva, P.A. Robles-Dutenhefner. Cyclization of (+)-citronellal to (-)-isopulegol catalyzed by H₃PW₁₂O₄₀/SiO₂. *Cat. Commun*, 2004, 425–429.
- A.F. Trasarti, A.J. Marchi. Design of catalyst systems for the one-pot synthesis of menthols from citral. *J. Catal*, 2007, 247, 155–165.
- Eder J. Lenardao, Giancarlo V. Botteselle, Citronellal as key compound in organic synthesis. *Tetrahedron*, 2007, 63, 6671–6712.
- P.Mäki-Arvela, N. Kumar. Cyclization of citronellal over zeolites and mesoporous materials for production of isopulegol. *J. Catal*, 2004, 225, 155–169.