



Epóxido de limoneno: una fuente renovable para la obtención de carbonatos cíclicos

Camilo Andrés Castañeda Peinado

Informe de prácticas académicas bajo la modalidad de proyecto de investigación para optar al
título de Ingeniero Químico

Asesora

Aída Luz Villa Holguín, Ph.D. en Ciencias Biológicas

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Ingeniería química

Medellín

2022

Cita	Castañeda Peinado [1]
Referencia	[1] C. A. Castañeda Peinado, “Epóxido de limoneno: una fuente renovable para la obtención de carbonatos cíclicos”, Proyecto de investigación, Ingeniería Química, Universidad de Antioquia, Medellín, 2022.
Estilo IEEE (2020)	



Biblioteca Carlos Gaviria Díaz

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes.

Decano/Director: Jesús Francisco Vargas Bonilla.

Jefe departamento: Lina María González Rodríguez.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

Dedicatoria

Este trabajo está dedicado a mis padres, Jhon Jairo Castañeda Álvarez y Ayda Inés Peinado quienes me han brindado su apoyo, sus consejos y amor para ver realizado mi sueño de ser ingeniero.

A mi familia quienes de diferentes formas aportaron tanto a mi formación personal como profesional, su ánimo constante me permitió sortear los retos que se imponían al transitar esta bella carrera.

Finalmente, a mi equipo de trabajo, Ana María Ramírez, Lady Sepúlveda y especialmente a Mariluz Tabares quienes siempre me impulsaron a ser mejor y me posibilitaron el ejercicio de cuestionar, debatir y construir desde un sueño en común y el esfuerzo conjunto.

Agradecimientos

Agradezco a Dios y a la vida por haberme permitido culminar con éxito el reto de ser profesional, a Compassion Internacional por potenciar mis capacidades de liderazgo y haberme invitado a soñar con un mundo diferente, agradezco al grupo de investigación Catálisis Ambiental y a su coordinadora Aída Luz Villa, por abrirme las puertas a una bella experiencia de aprendizaje, en compañía de grandes profesionales quienes han aportado desde su quehacer y conocimientos a mi crecimiento profesional.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	12
ABSTRACT	13
I. INTRODUCCIÓN	14
II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	16
III. OBJETIVOS	17
A. Objetivo general	17
B. Objetivos específicos	17
IV. MARCO TEÓRICO	18
A. Terpenos	18
B. Aceites esenciales	18
C. Limoneno	18
D. Epóxidos	18
E. Carbonatos cíclicos	19
1) Estructuras organometálicas (MOFs)	20
2) Catalizadores a base de sílice	20
3) Soportes de polímeros orgánicos	20
4) Óxidos metálicos	20
5) Zeolitas	21
6) Catalizadores a base de carbono	21
F. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR)	21
G. Espectroscopía de absorción infrarroja	22
V. ESTADO DEL ARTE	23
A. Epoxidación de limoneno	23
1) Utilización del catalizador PW-Amberlita	23

2) Utilización de catalizadores de titanio	24
B. Síntesis de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos de limoneno	25
1) Organocatalizadores	26
a) Catalizadores basados en sales de amonio	26
b) Catalizadores basados en sales de fosfonio	26
c) Catalizadores a base de sales de imidazolio	26
2) Complejos metálicos	27
3) Catalizadores basados en sales de zinc	27
C. Mecanismo de reacción general para la carbonatación	27
VI. METODOLOGÍA	30
A. Obtención del epóxido de limoneno	30
1) Síntesis del catalizador PW-Amberlita	30
2) Síntesis del epóxido de limoneno	31
a) Utilización del catalizador PW-Amberlita	32
b) Utilización del catalizador MgO	32
B. Carbonatación del epóxido de limoneno	35
1) Reacción catalítica	35
2) Síntesis de catalizadores para la carbonatación	38
a) Polivinilpiridina soportada en materiales silíceos y mesoporosos	38
b) Síntesis del catalizador NH ₃ Cl-Zn/SBA-15	40
3) Caracterización de catalizadores	41
a) Caracterización FTIR	41
b) Análisis SEM	41
4) Caracterización del carbonato cíclico	41
VII. RESULTADOS	42

A. Obtención del epóxido de limoneno	42
1) Síntesis del catalizador PW-Amberlita	42
2) Epoxidación de limoneno	44
a) Epoxidación 1	45
b) Epoxidación 2	46
c) Epoxidación 3	47
d) Epoxidación 4	48
e) Epoxidación 5	50
f) Epoxidación 6	50
B. Carbonatación del epóxido de limoneno	51
1) Caracterización de los catalizadores	51
a) Espectro FTIR de la PVP/SiO ₂	52
b) Espectro FTIR de la PVP/SBA-15	52
c) Espectro FTIR de la PVP/MCM-41	53
d) Espectro FTIR del NH ₃ Cl-Zn/SBA-15	53
e) Análisis SEM de la PVP/SiO ₂	54
f) Análisis SEM de la PVP/SBA-15	54
g) Análisis SEM de la PVP/MCM-41	55
2) Resultados de la carbonatación	55
a) Carbonatación 1	55
b) Carbonatación 2	56
c) Carbonatación 3	57
d) Carbonatación 4	58
e) Carbonatación 5	58
f) Carbonatación 6	59

g) Espectro FTIR de la carbonatación empleando MCM-41	60
h) Espectro FTIR de la carbonatación empleando NH ₃ Cl-Zn/SBA-15	61
VIII. ANÁLISIS	62
A. Epoxidación de limoneno	62
B. Carbonatación del epóxido de limoneno	63
1) Caracterización de los catalizadores	63
2) Reacciones de carbonatación	64
IX. CONCLUSIONES	66
X. RECOMENDACIONES	67
REFERENCIAS	68
ANEXOS	73

LISTA DE TABLAS

TABLA I CONDICIONES DE REFERENCIA PARA LA CARBONATACIÓN	29
TABLA II CANTIDADES EMPLEADAS PARA LA EPOXIDACIÓN CON MgO	33
TABLA III CANTIDADES EMPLEADAS PARA LA EPOXIDACIÓN 1	45
TABLA IV CANTIDADES EMPLEADAS PARA LA EPOXIDACIÓN 2.....	46
TABLA V CANTIDADES EMPLEADAS PARA LA EPOXIDACIÓN 3	47
TABLA VI CONVERSIÓN Y SELECTIVIDAD EMPLEANDO PW-AMBERLITA.....	48
TABLA VII CONVERSIÓN Y SELECTIVIDAD EMPLEANDO MgO	51
TABLA VIII CANTIDADES EMPLEADAS EN LA CARBONATACIÓN	55
TABLA IX CONVERSIÓN OBTENIDA EN LAS REACCIONES DE CARBONATACIÓN ..	60

LISTA DE FIGURAS

Fig 1. Producción de carbonatos cíclicos	19
Fig 2. Mecanismo de reacción para la obtención de carbonatos cíclicos.....	28
Fig 3. Shaker	30
Fig 4. Aceite de naranja.....	31
Fig 5. Montaje para obtención de epóxido de limoneno	33
Fig 6. Separación de la fase orgánica y acuosa	34
Fig 7. Cromatógrafo de gases.....	35
Fig 8. Montaje inicial para la reacción de carbonatación.....	36
Fig 9. Incorporación del condensador en el sistema	36
Fig 10. Montaje para la carbonatación	37
Fig 11. Montaje final para la reacción de carbonatación	38
Fig 12. Bolsa de atmósfera inerte.....	39
Fig 13. Primer día de seguimiento a la formación del $PW_4O_{24}[(C_4H_9)_4N]_3$	42
Fig 14. Segundo día de seguimiento a la formación del $PW_4O_{24}[(C_4H_9)_4N]_3$	42
Fig 15. Tercer día de seguimiento a la formación del $PW_4O_{24}[(C_4H_9)_4N]_3$	43
Fig 16. Complejo $PW_4O_{24}[(C_4H_9)_4N]_3$	43
Fig 17. (a) PW-Amberlita, (b) Amberlita IRA 900.....	44
Fig 18. Cromatograma del limoneno rotoevaporado y comercial.....	44
Fig 19. Espectro FTIR del limoneno rotoevaporado.....	45
Fig 20. Cromatograma epoxidación 1	46
Fig 21. Cromatograma epoxidación 2	47
Fig 22. Cromatograma epoxidación 3	48
Fig 23. Cromatograma epoxidación 4	49
Fig 24. Cromatograma epoxidación 4.....	49
Fig 25. Cromatograma epoxidación 5	50
Fig 26. Cromatograma epoxidación 6	51
Fig 27. Espectro FTIR de PVP/SiO ₂	52
Fig 28. Espectro FTIR de PVP/SBA-15.....	52
Fig 29. Espectro FTIR de PVP/MCM-41.....	53

Fig 30. Espectro FTIR de NH ₃ Cl-Zn/SBA-15	53
Fig 31. Imagen SEM de PVP/SiO ₂	54
Fig 32. Imagen SEM de PVP/SBA-15	54
Fig 33. Imagen SEM de la PVP/MCM-41	55
Fig 34. Cromatograma carbonatación 1	56
Fig 35. Cromatograma carbonatación 2	57
Fig 36. Cromatograma carbonatación 3	57
Fig 37. Cromatograma carbonatación 4	58
Fig 38. Cromatograma carbonatación 5	59
Fig 39. Cromatograma carbonatación 6	59
Fig 40. Espectro FTIR para la carbonatación empleando MCM-41	60
Fig 41. Espectro FTIR para la carbonatación empleando NH ₃ Cl-Zn/SBA-15	61

SIGLAS, ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

OP	Óxido de propileno
OE	Óxido de estireno
OL	Óxido de limoneno
DL	Dióxido de limoneno
G	Glicidol
DMF	Dimetilformamida
NR	No reporta

RESUMEN

Ante la creciente necesidad de realizar procesos más amigables con el medio ambiente, desde la industria y la academia se vienen desarrollando alternativas que permitan la obtención de productos de valor agregado como los carbonatos cíclicos a partir de fuentes renovables como las cáscaras de naranja y el CO₂, dejando de lado la dependencia a los combustibles fósiles que han contribuido significativamente al calentamiento global. Este proyecto se compone de dos fases: la primera fase corresponde a la obtención del epóxido de limoneno y la segunda al proceso de carbonatación de dicho epóxido. El epóxido de limoneno se sintetizó a partir de aceite de naranja; con PW-Amberlita como catalizador se obtuvo una mezcla de monoepóxido y diepóxido de limoneno. Con MgO como catalizador, acetona, acetonitrilo, agua y peróxido de hidrógeno 30% v/v se obtuvo diepóxido de limoneno con conversiones y selectividades >98%. Se evaluaron cuatro catalizadores heterogéneos (PVP/SiO₂, PVP/SBA-15, PVP/MCM-41 y NH₃Cl-Zn/SBA-15) en el proceso de carbonatación (100°C, 1 atm CO₂, 18 h y empleando tolueno como solvente y bromuro de tetra-n-butilamonio (TBAB) como cocatalizador), los materiales se caracterizaron por FTIR y SEM. Las conversiones fueron 15%, 0%, 1% y 8% respectivamente con los catalizadores PVP/SiO₂, PVP/SBA-15, PVP/MCM-41 y NH₃Cl-Zn/SBA-15. Cuando la reacción se realizó solo con cocatalizador la conversión fue de 14% y en ausencia de cocatalizador y con el catalizador NH₃Cl-Zn/SBA-15 la conversión fue de 26%. No fue posible evidenciar por FTIR la formación del carbonato porque la banda del solvente solapa las del carbonato; tampoco se evidenció una disminución en el pico correspondiente al diepóxido de limoneno. Sin embargo, se evidenciaron por FTIR bandas nuevas después de reacción con algunos de los catalizadores.

***Palabras clave:* epóxido de limoneno, carbonato de limoneno, catalizador heterogéneo, síntesis.**

ABSTRACT

Given the growing need for more environmentally friendly processes, the industry and the academia have developed alternatives to obtain value-added products such as cyclic carbonates from renewable sources such as orange peels and CO₂, leaving aside the dependence on fossil fuels that have contributed significantly to global warming. This project consists of two phases: the first phase corresponds to obtaining the limonene epoxide and the second to the carbonation process of this epoxide. Limonene epoxide was synthesized from orange oil; with PW-Amberlite as a catalyst, a mixture of limonene mono-epoxide and limonene diepoxide was obtained. With MgO as a catalyst, acetone, acetonitrile, water, and hydrogen peroxide 30% v/v limonene diepoxide was obtained with conversion and selectivity >98%. Four heterogeneous catalysts (PVP/SiO₂, PVP/SBA-15, PVP/MCM-41 and NH₃Cl-Zn/SBA-15) were evaluated in the carbonation process (100°C, 1 atm CO₂, 18 h and using toluene as a solvent and tetra-n-butylammonium bromide (TBAB) as cocatalyst), the materials were characterized by FTIR and SEM. The conversions were 15%, 0%, 1% and 8% respectively with PVP/SiO₂, PVP/SBA-15, PVP/MCM-41 and NH₃Cl-Zn/SBA-15 catalysts. When the reaction was performed only with co-catalyst the conversion was 14% and in the absence of co-catalyst and with the NH₃Cl-Zn/SBA-15 catalyst the conversion was 26%. It was not possible to confirm by FTIR the formation of the carbonate because the solvent band overlaps those of the carbonate; neither was a decrease in the peak corresponding to the limonene diepoxide evidenced. However, new bands were evidenced by FTIR after reaction with some of the catalysts.

Keywords: limonene epoxide, limonene carbonate, heterogeneous catalyst, synthesis.

I. INTRODUCCIÓN

El creciente aumento del CO₂ como producto de la industrialización y la desmesurada explotación de los recursos naturales, ha desencadenado en los últimos años el fenómeno del cambio climático y calentamiento global que empieza a sentirse en gran parte del mundo. Como una forma de contribuir a la disminución de los gases de efecto invernadero, varios investigadores vienen estudiando estrategias sustentables que permitan disminuir las emisiones de dióxido de carbono y crear compuestos de valor agregado a partir del aprovechamiento de la alta disponibilidad y baja toxicidad de este recurso.

Aunque el dióxido de carbono es un compuesto termodinámicamente estable, se proponen sistemas catalíticos eficientes para superar las barreras energéticas asociadas a este compuesto con el fin de obtener productos comercialmente viables para la industria química y entre ellos, se encuentran los carbonatos orgánicos, particularmente los carbonatos cíclicos [1]. Los carbonatos cíclicos son compuestos que se destacan por su aplicabilidad como disolventes apróticos polares alternativos, electrolitos en baterías de iones de litio, precursores de polímeros y aditivos para combustibles y además, son intermediarios orgánicos vitales en la producción de productos farmacéuticos, agrícolas y de química fina [1].

Uno de los enfoques más estudiados para la reacción entre los epóxidos y el CO₂ ha dado como resultado el desarrollo de un número importante de catalizadores homogéneos eficientes para este proceso, al punto de permitir que la reacción se produzca en condiciones suaves, a veces a temperatura ambiente y presión atmosférica; sin embargo, dado la dificultad para recuperar estos catalizadores de la mezcla de reacción y la limitada posibilidad de reutilizarlos, las investigaciones recientes se han centrado en la búsqueda de catalizadores heterogéneos para este fin, entre los cuales se pueden destacar las estructuras organometálicas (MOF, de sus siglas en inglés metal-organic frameworks), catalizadores basados en sílice, soportes de polímeros orgánicos; óxidos metálicos, zeolitas y catalizadores a base de carbono [1].

La síntesis de carbonatos cíclicos se ha realizado generalmente con epóxidos terminales de origen petroquímico; sin embargo, debido a la disminución de los recursos fósiles, la utilización de fuentes renovables como la biomasa residual empieza a ganar importancia en la fabricación de productos valiosos y sostenibles en la industria de procesos químicos. En ese sentido, los terpenos de origen natural han sido identificados como materiales claves para la producción de epóxidos de origen biológico, específicamente el *d*-limoneno, el cual es un terpeno monocíclico insaturado que se extrae principalmente de la cáscara de los cítricos y que debido a su idoneidad para la síntesis orgánica por la presencia de dos dobles enlaces, puede utilizarse como sustituto sostenible de los epóxidos basados en la gasolina [2] y cuya producción mundial para el 2016 se estimó en unas 70.000 toneladas anuales [3].

De acuerdo con lo anterior, en este trabajo se estudió la síntesis de carbonatos cíclicos empleando catalizadores heterogéneos, a partir de CO₂ y epóxido de limoneno, que se sintetizó a partir de aceite de naranja obtenido en una distribuidora de aceites esenciales de la ciudad.

II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La síntesis de carbonatos cíclicos ha sido ampliamente desarrollada debido a su gran importancia para la industria química por sus diferentes aplicaciones como electrolito en baterías de litio, monómero para la producción de polímeros o solvente polar prótico; sin embargo, ha estado sujeta a la utilización de derivados del petróleo y la utilización de catalizadores homogéneos que aunque han sido altamente eficientes, tienen como desventaja sustancial el difícil proceso de recuperación y reutilización.

Teniendo en cuenta lo anterior, actualmente la comunidad científica y diferentes industrias buscan estrategias que permitan obtener estos compuestos de valor agregado a partir de procesos económicamente sostenibles y amigables con el medio ambiente y por consiguiente se vienen empleando nuevas moléculas (terpenos) como el limoneno, presente en los aceites esenciales a base de cítricos y el aprovechamiento del CO₂ causante del efecto invernadero, como una manera de obtener nuevos carbonatos a partir de fuentes renovables.

III. OBJETIVOS

A. Objetivo general

Obtener carbonato cíclico de limoneno usando catalizadores heterogéneos.

B. Objetivos específicos

- Determinar la metodología de síntesis del catalizador a emplear en la obtención del carbonato cíclico a partir de epóxido de limoneno.
- Sintetizar epóxido de limoneno para utilizar como uno de los sustratos en la reacción de carbonatación.
- Establecer el efecto de las condiciones de reacción para la obtención de carbonato cíclico a partir del epóxido de limoneno.
- Comparar la síntesis del carbonato cíclico a partir del epóxido de limoneno utilizando catálisis homogénea y heterogénea.

IV. MARCO TEÓRICO

A. Terpenos

Son hidrocarburos insaturados formados por unidades de isopreno que se encuentran en muchas plantas superiores y aceites esenciales. Suelen ser compuestos volátiles con olores agradables que se utilizan como aromatizantes. Los terpenos son los principales componentes de los aceites esenciales de los cítricos [4].

B. Aceites esenciales

Son aceites naturales con un olor distintivo segregado por las glándulas de ciertas plantas aromáticas, en la que los terpenos son los principales componentes. Los aceites esenciales se extraen de las plantas por destilación al vapor, extracción con grasas neutras frías o disolventes (por ejemplo, alcohol), o por prensado y se utilizan en perfumes, aromas y medicina [5].

C. Limoneno

Es un terpeno monocíclico compuesto por dos unidades de isopreno y es el principal componente de los aceites esenciales presentes en la corteza de los cítricos como la naranja, el limón, la mandarina, entre otros. El limoneno es un compuesto poco soluble en agua, ampliamente utilizado en la industria cosmética y alimentaria y se obtiene comercialmente de la cáscara seca de naranja, la cual tiene alrededor de un 3,8 % de limoneno en peso seco [6].

D. Epóxidos

Son compuestos orgánicos que contienen un sustituyente éter cíclico (epoxi) que comprende un átomo de oxígeno unido directamente mediante enlaces covalentes simples a dos átomos de carbono, que pueden ser adyacentes o no adyacentes y cíclicos o lineales [7]. La preparación de estos compuestos suele realizarse mediante la utilización de un alqueno con un peroxiácido (RCO_3H), siendo el más común el *m*-cloroperoxibenzoico; estas sustancias transfieren oxígeno al

alqueno con una estereoquímica *syn* por medio de un mecanismo en una etapa sin intermediarios; los estudios han demostrado que el átomo de oxígeno más lejano al grupo carbonilo es el transferido [8].

E. Carbonatos cíclicos

Es el resultado de la reacción de cicloadición a partir de epóxidos y CO_2 . Las reacciones de cicloadición son aquellas en las cuales dos moléculas con insaturaciones se combinan a través de la formación simultánea de dos enlaces σ , para cerrar un anillo a expensas de dos enlaces π [9]. Los carbonatos cíclicos tienen un gran valor comercial dado su utilización como disolventes apróticos polares “verdes” de alto punto de ebullición, electrolitos en baterías de iones de litio debido a sus elevadas propiedades dieléctricas, como monómero para la síntesis de policarbonatos y poliuretanos, y en productos intermedios para la fabricación de productos farmacéuticos y muchos otros productos de química fina. La producción de carbonatos cíclicos (**Fig 1**), se considera una reacción termodinámicamente viable y la energía necesaria para esta reacción es proporcionada por la descarga de energía encerrada en el epóxido de tres miembros utilizado como sustrato [10].

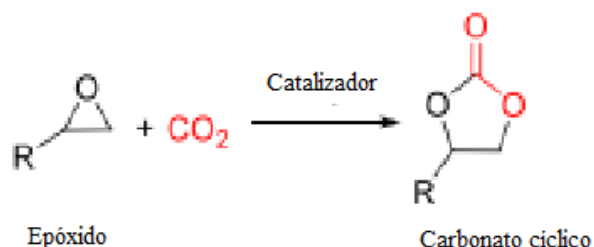


Fig 1. Producción de carbonatos cíclicos

Nota: figura tomada de [10].

Dentro de los catalizadores heterogéneos más utilizados actualmente en la reacción de cicloadición se han estudiado y utilizado las estructuras organometálicas (MOFs), catalizadores a base de sílice, soportes de polímeros orgánicos, óxidos metálicos, además de zeolitas y catalizadores a base de carbono [1].

1) *Estructuras organometálicas (MOFs)*: estos catalizadores se caracterizan por ser materiales híbridos porosos orgánico-inorgánicos, los cuales debido a su porosidad y sitios ácidos de Lewis (cationes metálicos insaturados) han demostrado ser catalizadores prometedores para la síntesis de carbonatos cíclicos; sin embargo, su aplicación se ve limitada por su escasa disponibilidad y la falta de sitios funcionales básicos; debido a esto, es necesario utilizar co-catalizadores como por ejemplo una sal de amonio cuaternario dado su afinidad con los MOFs para sintetizar carbonatos cíclicos; además su síntesis se puede ver influenciada por la naturaleza de sus iones metálicos, los ligandos orgánicos y el disolvente [11].

Dado su alta superficie y el gran volumen de poros que poseen estos materiales, junto con la posibilidad de modificar su porosidad y cambiar la funcionalidad del enlazador orgánico, son adecuados para la catálisis, la separación y almacenamiento de gases, así como para el encapsulamiento de medicamentos y la utilización con membranas [12].

2) *Catalizadores a base de sílice*: estos catalizadores son atractivos ya que poseen sitios organobásicos en la superficie y grupos ácidos de metal o silanol con la estructura del material, lo que facilita la apertura del anillo del epóxido y además se ha evidenciado que los restos básicos como por ejemplo de grupos aminas activan la molécula de CO₂ favoreciendo su reactividad [1].

3) *Soportes de polímeros orgánicos*: son un tipo de materiales porosos emergentes los cuales han ganado atención dado su utilidad para almacenar gases, eliminar contaminantes y participar de la catálisis heterogénea dado que se puede ajustar la composición química, el área superficial y el tamaño de los poros para convertirse en materiales estables con una gran afinidad por el CO₂. Debido a su estabilidad térmica y química, su elevada actividad catalítica la cual es resultado de incorporar homogéneamente los componentes catalíticos en los POPs (polímeros orgánicos porosos) y su durabilidad, suelen ser utilizados en condiciones de reacción severas; en ese sentido, es posible incorporar grupos atrayentes de CO₂ y sitios catalíticamente activos para facilitar su absorción y transformación catalítica [1].

4) *Óxidos metálicos*: han sido muy utilizados como catalizadores para la formación cíclica de carbonatos dado que contienen sitios tanto ácidos como básicos, al igual que propiedades de óxido

reducción, los cuales pueden crear vacantes de oxígeno en el catalizador, son fáciles de sintetizar mediante diversas técnicas con gran reproducibilidad. Un ejemplo de este tipo de catalizador es la zirconia tetragonal ($t\text{-ZrO}_2$) la cual es posteriormente dopada con iones de lantano para obtener (La-ZrO_2) el cual promueve la formación de carbonato de estireno (SC) a partir de óxido de estireno (SO) y CO_2 , en donde el óxido de estireno es adsorbido en los sitios ácidos de la zirconia [1].

5) *Zeolitas*: este tipo de mineral, al igual que las estructuras organometálicas a base de zeolita y los materiales mesoporosos funcionalizados con aminas tienen una gran área de superficie, una alta estabilidad térmica y química y poros ajustables, que le permiten tener una gran cantidad de sitios activos que pueden actuar como sitios ácidos de Brønsted, ácidos de Lewis o básicos de Lewis y por lo tanto son buenos adsorbentes y catalizadores para la captura de CO_2 ya sea dentro de los poros o en la superficie del material [1].

6) *Catalizadores a base de carbono*: uno de los procesos más sostenibles y sin metales que se emplea para la conversión de los epóxidos en carbonatos cíclicos hace uso de materiales basados en carbono, los cuales tienen una gran superficie, buena estabilidad química y mecánica y una alta conductividad que permite obtener materiales con diferentes formas y dimensiones, en los cuales al insertar heteroátomos, como el nitrógeno se introducen sitios básicos en la matriz, aumentando la absorción de CO_2 , la estabilidad y facilitando su uso como catalizadores [1].

F. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR)

Es una técnica ampliamente utilizada para determinar las estructuras de los compuestos orgánicos, especialmente aquellos cuyos núcleos atómicos poseen un número impar de protones o neutrones como por ejemplo los átomos de H, C, F y P. Dado que esta técnica permite observar los campos magnéticos locales alrededor de los núcleos atómicos, lo que se hace es poner la muestra en un campo magnético y la señal RMN se produce por la excitación de los núcleos de la muestra con ondas de radio en resonancia magnética nuclear, que se detectan con receptores de radio sensibles y los detalles de la estructura electrónica de una molécula y de sus grupos funcionales individuales se obtienen precisamente debido al cambio que se da en la frecuencia de resonancia

de acuerdo al campo magnético intramolecular alrededor del átomo y a que los campos son únicos o muy característicos de los compuestos individuales [13].

G. Espectroscopía de absorción infrarroja

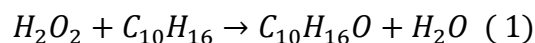
Es una herramienta que permite identificar compuestos orgánicos e inorgánicos dado que a excepción de las moléculas homonucleares, todas las especies químicas moleculares absorben radiación infrarroja; además, cada compuesto tiene un espectro de absorción infrarrojo único. La energía de la radiación infrarroja puede excitar transiciones vibratorias y rotatorias, pero es insuficiente para excitar transiciones electrónicas, teniendo presente además, que el número de formas en que una molécula puede vibrar está relacionado con el número de átomos y, por lo tanto, con el número de enlaces que estas contienen [14].

V. ESTADO DEL ARTE

La obtención de carbonatos cíclicos requiere la interacción entre un epóxido y una fuente de carbono como CO₂, dado que involucra menos especies peligrosas en comparación con la ruta convencional en la cual se emplea fosgeno que es una sustancia altamente tóxica y corrosiva y dada la alta disponibilidad de CO₂ el cual no es tóxico ni inflamable, se puede emplear como fuente renovable para la obtención de carbonatos cíclicos [2]; pero ¿cómo se obtienen estos epóxidos? Durante los últimos años se ha venido estudiando fuentes de obtención amigables con el medio ambiente y se ha optado por aceites esenciales como el de cítricos como naranja, limón, mandarina entre otros, los cuales están compuestos especialmente por limoneno.

A. Epoxidación de limoneno

La epoxidación de limoneno se obtiene por la reacción del limoneno con un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno, ecuación (1).



Donde $C_{10}H_{16}$ y $C_{10}H_{16}O$ son el limoneno y el epóxido de limoneno, respectivamente.

1) *Utilización del catalizador PW-Amberlita*: para llevar a cabo la epoxidación de limoneno en presencia de peróxido de hidrógeno como agente oxidante, el cual se caracteriza por ser seguro, barato y ambientalmente limpio, se emplea un sistema heteropoliácido (PW₄O₂₄[(C₄H₉)₄N]₃) anclado en Amberlita IRA-900 [15], conocido como PW-Amberlita. Este catalizador se obtiene por intercambio de la amberlita comercial macrorreticular con el anión Venturello que posteriormente se pone en contacto con peróxido de hidrógeno para mantener intacto los complejos peroxo W [16].

De acuerdo con los estudios realizados se evidencia que con la utilización de este catalizador se alcanzan altas selectividades, buenas conversiones y es posible reutilizarlo sin perder sus propiedades. Se ha estudiado además la cinética asociada con la oxidación del terpeno y la

desactivación del catalizador en la reacción, el cual tiene una recuperación del 99% de su actividad inicial cuando se lava con tolueno y del 95 y 97% cuando se emplea etanol o acetona respectivamente [17].

Se ha establecido además que con este catalizador se alcanzan rendimientos al epóxido de limoneno superiores al 90% y conversiones por encima del 80% después de 24 h de reacción a 38°C, empleando peróxido de hidrógeno como agente oxidante [18]. Por otra parte, para llevar a cabo esta reacción es indispensable la utilización de un disolvente como acetonitrilo (> 82% p/p) debido a la baja solubilidad que presenta el peróxido de hidrógeno acuoso en presencia de limoneno, obteniéndose de esta manera una fase líquida homogénea.

2) *Utilización de catalizadores de titanio*: algunos estudios han evidenciado la utilización de Ti en diferentes materiales mesoporosos como MCM-41, MCM-48, SBA-15 y KIT-6 para la epoxidación de limoneno dado las características que posee, como la red de poros y el tamaño ajustable de los mismos. Las investigaciones realizadas han demostrado que la utilización de Ti-MCM-41 en acetonitrilo como disolvente alcanza una conversión del 50% y una selectividad de 70% al epóxido luego de 7 horas de reacción y, además, este tipo de catalizador aumenta la transferencia catalítica de oxígeno, evitando el mecanismo de radicales libres que disminuyen la selectividad al epóxido de limoneno. Se ha encontrado además que modificando este catalizador a través de sililación y utilizando acetato de etilo como disolvente se logran rendimientos de hasta 84% al epóxido de limoneno [19].

Por otra parte, la epoxidación mediante zeolita TS-1 y Ti-SBA-15 utilizando metanol como disolvente y peróxido de hidrógeno como oxidante, demostró que la selectividad sobre el TS-1 alcanzó el 91%, mientras que la conversión del limoneno estuvo en el 2% y utilizando Ti-SBA-15 se alcanzó una selectividad del 68% y una conversión del limoneno del 5%. Estos estudios se realizaron entre 0 y 120°C y tiempos de reacción entre 0.5 y 24 h [19].

Estudios recientes sobre el uso de Ti-KIT-6 en la epoxidación de limoneno utilizando TBHP (hidroperóxido de terc-butilo) como agente oxidante y acetonitrilo como disolvente, mostraron que se alcanza una conversión del 23% y una selectividad al epóxido del 60% a 50°C durante 7 horas

de reacción y, además, se evidencia que el catalizador no lixivia las especies activas y puede reutilizarse después de tratamiento a temperatura superior a 100°C. De igual manera, se ha estudiado también la oxidación de limoneno con peróxido de hidrógeno (70% en H₂O) utilizando Al₂O₃ como catalizador y de acuerdo con lo reportado, se indica una conversión del limoneno superior al 99% luego de 10 h y cinco reciclos; además, la selectividad al epóxido de limoneno fue del 63% a 80°C [19].

B. Síntesis de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos de limoneno

Dentro de la investigación actual para la obtención de carbonatos cíclicos a partir de compuestos de origen biológico como el limoneno se ha estudiado la síntesis de catalizadores heterogéneos bifuncionales adaptados como es el caso de los MOFs o de los polímeros orgánicos porosos (POP) en los cuales se busca incluir tanto ácidos de Lewis para activar el epóxido como bases de Lewis que actúen como especies nucleófilas en la proximidad del material, sin limitar la difusión de los reactivos y productos a través de la estructura porosa con el fin de garantizar la estabilidad y reutilización de estos catalizadores [20].

Las diferencias entre estos materiales se encuentran en su estructura porosa dado que para los MOFs, al ser materiales cristalinos su estructura se encuentra bien definida, mientras que los POPs son típicamente amorfos y con una porosidad desordenada, lo que podría representar una desventaja; sin embargo, estos materiales tienen un mayor grado de libertad sintética, permitiendo de esta manera ajustar el tipo y número de sitios activos, así como el volumen de los poros y el área superficial específica y por lo tanto, la inclusión de complejos metálicos ha permitido que estos catalizadores se pueden reutilizar y además les concede una notable actividad en la cicloadición en condiciones suaves de reacción y con una menor carga de catalizador.

Asimismo, se suelen emplear para la heterogeneización soportes inorgánicos de gran superficie como la sílice (SiO₂) o materiales poliméricos, aunque su uso ofrece ventajas, su actividad catalítica se puede afectar debido a la lixiviación u otras formas de desactivación y en muchos casos, este tipo de catalizadores requieren condiciones de reacción no suaves, como alta temperatura, presión o carga de catalizador. No obstante, han demostrado mayor actividad

catalítica en comparación con los catalizadores homogéneos debido al efecto sinérgico de los aniones haluros con los grupos Si-OH (silanol). Según [2], los sistemas catalíticos tanto en fase homogénea como heterogénea para la síntesis de carbonatos cíclicos empleando epóxidos y CO₂ pueden clasificarse en tres grandes grupos:

1) *Organocatalizadores*: este tipo de catalizadores han sido estudiados ampliamente y tienen como ventaja su bajo costo comercial, su baja toxicidad y la naturaleza estable en las condiciones de reacción y suelen subdividirse en los siguientes grupos:

a) *Catalizadores basados en sales de amonio*: dentro de los catalizadores heterogéneos basados en sales de amonio se han estudiado los haluros de alquilamonio, preparados por inmovilización en soportes inorgánicos de alta superficie, los cuales tienen una alta actividad en la cicloadición de CO₂ a epóxidos terminales. Aunque este tipo de catalizadores ofrecen una fácil separación y una buena reciclabilidad, requieren condiciones elevadas de temperatura, presión y cantidad de catalizadores lo que puede llevar a la huella de carbono negativa de la reacción.

b) *Catalizadores basados en sales de fosfonio*: este tipo de catalizadores ofrecen una alta estabilidad térmica; aunque su actividad catalítica es similar a las sales de amonio, cuando se combinan sales de fosfonio junto con sales de Co (II) su actividad catalítica mejora significativamente en comparación con los líquidos iónicos a base de amonio o imidazolio. Se ha encontrado que las sales de fosfonio soportados en SiO₂ son altamente eficientes bajo condiciones de reacción suaves, es decir, 100°C y 10 bar de CO₂.

c) *Catalizadores a base de sales de imidazolio*: los líquidos iónicos a base de imidazolio en fase homogénea pueden ser utilizados tanto como catalizador, como disolvente debido a su capacidad para disolver una cantidad considerable de CO₂. La cicloadición de CO₂ a epóxidos en presencia de estas sales no metálicas depende de la naturaleza del catión y del anión; aunque han sido ampliamente estudiados en fase homogénea, y debido a la solubilidad del producto en estas sales y la alta cantidad de energía que se debe emplear en su separación, se han integrado procesos más amigables con el ambiente con el fin de inmovilizar estas sales en varios soportes. Se ha encontrado por ejemplo que la inmovilización de líquidos iónicos que contienen grupos -OH y -

COOH es muy ventajosa para la carbonatación en condiciones de reacción suaves. La heterogeneización de estas sales se lleva a cabo principalmente mediante copolimerización con divinilbenceno (DVB), y mediante la inmovilización de las especies activas de PS, SiO₂ y materiales de soporte biopoliméricos (por ejemplo, quitosano (CS), carboximetilcelulosa (CMC)).

2) *Complejos metálicos*: para la síntesis de carbonatos cíclicos empleando este tipo de catalizadores, han sido ampliamente estudiados los complejos de saleno y sulfeno debido a su alta eficiencia en condiciones suaves de reacción; son compuestos fáciles de preparar y de fácil disponibilidad y suele emplearse como catalizadores solos o en combinación con un co-catalizador aditivo nucleófilo. La naturaleza del centro metálico y del ligando conectado al centro metálico tienen una gran influencia en la actividad catalítica de este tipo de compuestos. Es importante resaltar que el papel del nucleófilo es abrir el anillo del epóxido proporcionando el anión haluro. Además, también puede interactuar con el centro metálico del complejo para proporcionar un entorno rico en electrones que conduzca a una rápida inserción del epóxido o del CO₂. Los complejos que suelen emplearse incorporan sales de Al (III), Cr (III) y Zn (II).

3) *Catalizadores basados en sales de zinc*: las sales de Zn, como ZnX₂ (donde X= I⁻, Br⁻ o Cl⁻) proporcionan un sitio ácido de Lewis para activar el epóxido, que se somete fácilmente a la apertura del anillo por el ataque nucleofílico del anión haluro proporcionado por las sales de amonio. Suelen emplearse con otras sustancias como los líquidos iónicos para incrementar la actividad catalítica en fase homogénea.

C. Mecanismo de reacción general para la carbonatación

A continuación, se describen los pasos en los cuales se lleva a cabo la reacción de carbonatación del epóxido de manera general:

- Paso 1: activación del epóxido por la interacción de un ácido de Lewis (A) con un átomo de oxígeno.
- Paso 2: apertura del anillo del epóxido activado mediante el ataque nucleofílico del anión haluro (X⁻) sobre el átomo de carbono menos obstaculizado del epóxido para formar un

intermedio alcóxido. La estabilidad de este epóxido abierto en anillo fue proporcionada por el contra catión.

- Paso 3: posteriormente, la inserción del CO_2 tiene lugar por el ataque nucleofílico del oxígeno cargado negativamente del alcóxido sobre un átomo de carbono electrófilo del CO_2 para formar un intermedio de carbonato.
- Paso 4: el carbonato de cadena abierta resultante se somete además a una eliminación cíclica intramolecular (reacción de retroceso).
- Paso 5: finalmente se forma un carbonato cíclico de cinco miembros por desplazamiento del X^- y se regenera el catalizador.

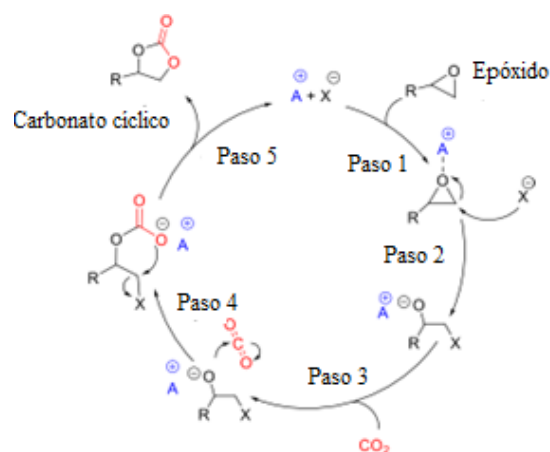


Fig 2. Mecanismo de reacción para la obtención de carbonatos cíclicos

Nota: figura tomada de [10].

En la **TABLA I** se resume un estudio de catalizadores heterogéneos empleados para la síntesis de carbonatos cíclicos, junto con sus principales características y condiciones óptimas de reacción. De acuerdo con la información obtenida, se evidencia que con varios sistemas se obtienen altas selectividades; además, la mayoría de estos suelen emplear cocatalizador, así como altas temperaturas y presiones.

TABLA I
CONDICIONES DE REACCIÓN REPORTADAS PARA LA CARBONATACIÓN

Substrato (mol/L)	Catalizador (g mmol substrato)	Cocatalizador (mmol/mmol substrato)	Solvente (mL)	T (°C)	t (h)	Presión (bar)	Volumen reactor (mL)	Rendimiento (%)	Conversión	Selectividad	Referencia
OP (2.13)	PVP/Sílica (0,020)	No utiliza	Tolueno (20)	150	6	55	250	91	NR	NR	[21]
OP (14.29)	Zn-glutamato	TBAB/H ₂ O (0.100)	Sin solvente	25	24	10	25	NR	92	99	[22]
OP (14.29)	MOF basado en sulfonatos	TBAB (0.100)	Sin solvente	25	NR	1	NR	>99	NR	NR	[23]
OP (4.23)	SAPO-34 (0,007)	No utiliza	DMF (5)	85	5	6	NR	NR	91	100	[24]
OP (1.75)	AM0.1-NT (0,007)	TBAI (0.010)	DMF (5)	70	12	10	NR	NR	98	99	[25]
OE (8.74)	La ₂ O ₃ /ZrO ₂ (40,00)	No utiliza	DMF	130	3	25	100	NR	90	NR	[26]
OP (1.15)	Óxidos de grafeno (0,001)	No utiliza	DMF (4)	140	10	1	NR	NR	97	98	[27]
OP (14.29)	PBGSiCl (0,013)	No utiliza	Sin solvente	120	4	45	100	100	NR	99	[28]
OE (8.74)	SiO ₂ -1(I) (0,008)	No utiliza	Sin solvente	100	20.5	1	10	89	91	NR	[29]
OL (6.1)	[Bu ₄ N]Br	Bifenil (0.100)	Sin solvente	140	24	75	NR	NR	95	52	[30]
OE (0.16)	Co-MOF-74 (0,004)	No utiliza	Clorobenceno (30)	100	4	20	NR	NR	96	96	[31]
OE (8.74)	CoMOF-2	TBAB (0.025)	Sin solvente	40	12	1	NR	NR	99	99	[32]
OE (8.74)	CuCo ₂ O ₄ (0.006)	TBAI (0.080)	Sin solvente	80	3	20	NR	88	94	94	[33]
OE (6.1)	TBAC	No utiliza	Sin solvente	120	20	40	100	NR	87	100	[34]
OL (6.1)	CaI ₂	Ph ₃ P (0.100)	MeCN	75	48	50	NR	80	NR	NR	[35]
OL (2.75)	Amino trisfenolato de Al	[PPN]Cl (0,030)	MEK (1)	85	66	10	NR	57	NR	NR	[36]
OL	Heteroscorpionato de lantano	[Bu ₄ N]Cl	Sin solvente	100	16	10	NR	43	NR	NR	[37]
OL	Complejo trimetálico de cobalto	[Bu ₄ N]Cl	Sin solvente	80	24	20	NR	NR	33	NR	[38]
OL	Complejo de Al	[Bu ₄ N]Cl	Sin solvente	80	66	10	NR	48	NR	NR	[39]
OL (6.10)	Ferrato de formazanato (II)	No utiliza	Sin solvente	90	18	12	NR	2	NR	NR	[40]
DL (6.11)	SiO ₂ -(I) (0.005)	No utiliza	Sin solvente	140	120	30	2000	NR	78	NR	[41]
DL (6.11)	TBAB (0.005)	No utiliza	Sin solvente	140	55	30	2000	NR	100	NR	[41]

VI. METODOLOGÍA

A. Obtención del epóxido de limoneno

1) *Síntesis del catalizador PW-Amberlita*: la amberlita, es un copolímero macroreticular de estireno-divinilbenceno con grupos funcionales $-N(CH_3)^{3+}$, el cual es previamente triturado y tamizado hasta obtener un tamaño de partícula típica de 0.5 mm de diámetro. Dado que comercialmente este intercambiador aniónico cuenta con moléculas de cloruro en su estructura, se lleva inicialmente a su forma nitrada antes de introducir el anión Venturello, con el fin de evitar la oxidación de dos electrones del cloruro por los grupos peroxo del complejo P-W [42].

De acuerdo con lo anterior, el catalizador PW-Amberlita es sintetizado a partir de la modificación del procedimiento descrito por Venturello y colaboradores [43] y siguiendo la metodología descrita por Sels *et al.* [44] y Villa [45], para lo cual en principio se preparan 200 mL de una solución (0.2 M) empleando agua destilada y 3.43 g de $NaNO_3$ para tratar 2.02 g de Amberlita IRA-900 la cual se deja en agitación empleando un shaker (**Fig 3**) durante 24 h a 190 rpm y temperatura ambiente.

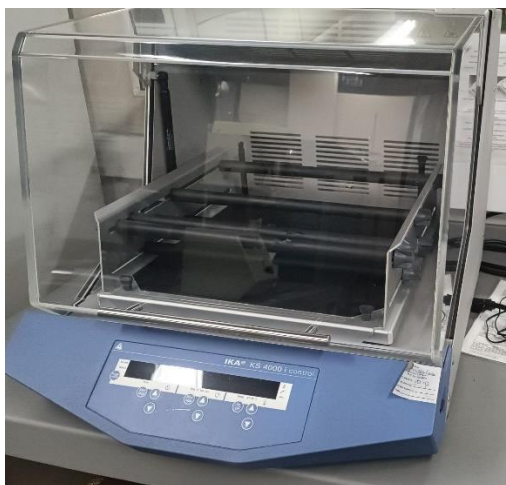


Fig 3. Shaker

Posteriormente, el sólido se filtra al vacío con agua destilada y se seca a temperatura ambiente durante 2 días. El ácido pertúngstico se prepara a partir de la adición de 9.99 g de ácido wolfrámico (H_2WO_4) al 99% de pureza y 32 mL de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30%, 50°C,

500 rpm y un tiempo de 2.5 h. La solución adquiere un tono amarillo y posteriormente se deja enfriar a temperatura ambiente, luego se lleva a la centrífuga a 3500 rpm durante 0.5 h. El sobrenadante obtenido se agita durante 0.25 h a 250 rpm, se adicionan 0.7 mL de ácido fosfórico (H_3PO_4) al 85% en peso y 40 mL de sulfato de hidrógeno de tetrabutilamonio gota a gota, el cual se prepara empleando agua destilada y 5.54 g de sulfato ácido de tetrabutilamonio, formando así un precipitado de color blanco, el cual se deja en completo reposo durante tres días y posteriormente se filtra al vacío y se lava con agua destilada. Con el fin de retirar la mayor cantidad de humedad posible se deja a temperatura ambiente durante un día en la campana de extracción.

Finalmente, para la incorporación del complejo en la resina, se emplean 6 mL de acetona y 1.08 g del complejo formado $\text{PW}_4\text{O}_{24}[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3$ los cuales se ponen en agitación hasta su disolución; posteriormente se adicionan 0.87 g del intercambiador aniónico nitrado y 2.3 mL de H_2O_2 al 30%. El sistema se lleva al shaker durante 16 h a temperatura ambiente y 160 rpm para que se dé el intercambio iónico, posteriormente se filtra al vacío y se lava primero con 50 mL de agua destilada, luego con 50 mL de una solución 50/50 de agua-acetona y por último con 50 mL de acetona y se deja secar el catalizador a 25°C .

2) *Síntesis del epóxido de limoneno*: aceite de naranja adquirido en la tienda Productos el Arriero CIA Ltda ubicado en la ciudad de Medellín se rotoevaporó a 130°C y 130 mbar con el fin de purificarlo y retirarle su color original como se muestra en la (Fig 4) para ser posteriormente analizado por cromatografía.

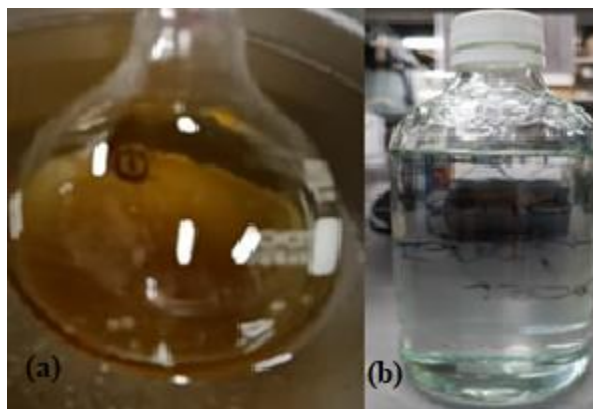


Fig 4. Aceite de naranja: (a) antes de rotoevaporación, (b) después de rotoevaporación

a) *Utilización del catalizador PW-Amberlita*: la síntesis del epóxido mediante la utilización de este catalizador se realiza siguiendo la metodología reportada en [20], la cual establece las condiciones necesarias para una reacción típica de estas características. Se determina que para un volumen total de 1 mL de mezcla de reacción se deben adicionar 0.092 g de limoneno, 0.018 g de catalizador (PW-Amberlita), 0.588 g de acetonitrilo y 0.153 g de peróxido de hidrógeno al 30%, teniendo presente además que el sistema se agita a 1000 rpm, a 33°C y durante 24 h. Una vez llevada a cabo la reacción, se deja enfriar el sistema a temperatura ambiente y subsiguientemente se lleva a la centrífuga a 3000 rpm durante 0.5 h con el fin de recuperar el catalizador. La mezcla líquida de reacción se analiza por cromatografía de gases. Para los análisis cromatográficos se utilizó un equipo Agilent 7890A el cual tiene equipado una columna capilar DB-1 (30 m, 320 μm , 0.24 μm), la temperatura del horno se incrementó de 60 a 180 °C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, manteniéndose 0.5 min en 180°C. La temperatura del inyector fue de 250°C y se empleó He como gas de arrastre (50 ml/min) con una relación de venteo de 25:1.

b) *Utilización del catalizador MgO*: la obtención del epóxido de limoneno a partir de este óxido comercial, se realiza a partir de lo reportado por García *et al* [46], modificando el sustrato inicial (β -pineno) por el aceite de naranja rotoevaporado. Para este procedimiento se realiza el montaje mostrado en la (**Fig 5**) y empleando las relaciones másicas de referencia β -pineno: catalizador: H₂O: acetona: H₂O₂: acetonitrilo de 1: 1.2: 30.3: 19.7: 3.2: 15.7 [46]. Las cantidades utilizadas se reportan en la **TABLA II**.



Fig 5. Montaje para obtención de epóxido de limoneno

TABLA II
CANTIDADES EMPLEADAS PARA LA EPOXIDACIÓN CON MgO

Sustancia	Cantidad (g)
Catalizador (MgO)	3.000
Limoneno (C ₁₀ H ₁₆)	2.498
Acetona (C ₃ H ₆ O)	49.330
Acetonitrilo (C ₂ H ₃ N)	39.540
Agua (H ₂ O)	76.390
Peróxido de hidrógeno 30% v/v (H ₂ O ₂)	10.000
Dióxido de manganeso (MnO ₂)	0.191
Cloruro de sodio (NaCl)	14.460
Sulfato de magnesio anhidro (MgSO ₄)	10.005

Al aceite esencial de naranja se adicionan la acetona, el acetonitrilo y el agua en el orden anteriormente descrito y bajo agitación suave (70 rpm). Se toma una alícuota de 1 mL para preparar el blanco de la reacción y se lleva finalmente la mezcla al balón que contiene el catalizador. Se inicia el calentamiento suave del sistema hasta alcanzar los 50°C y se pone en agitación a (200 rpm). Alcanzadas estas condiciones, se adiciona gota a gota el peróxido de hidrógeno empleando la bureta que se encuentra acoplada al balón y terminada dicha adición se deja reaccionar el sistema durante 2 h. Finalizado el tiempo de reacción, se procede a desmontar el condensador del sistema y se agrega lentamente el dióxido de manganeso con el fin de detener la reacción descomponiendo el peróxido residual. Una vez que no se percibe burbujeo en la superficie de la mezcla de reacción,

la solución se filtra al vacío para retirar el catalizador y el dióxido de manganeso previamente adicionado.

Posteriormente, se preparan 40 mL de una solución saturada de cloruro de sodio empleando cristales de este compuesto en agua desionizada y se adiciona a la mezcla de reacción obtenida. Ahora bien, con el fin de separar la fase orgánica y acuosa, se divide el volumen obtenido en dos partes iguales y se lleva cada porción al embudo de separación, se realiza el primer lavado con 20 mL de tolueno, se agita el sistema vigorosamente y se libera presión cuantas veces se considere necesario. Posteriormente como se muestra en la (**Fig 6**) se deja en reposo para que se dé la separación.

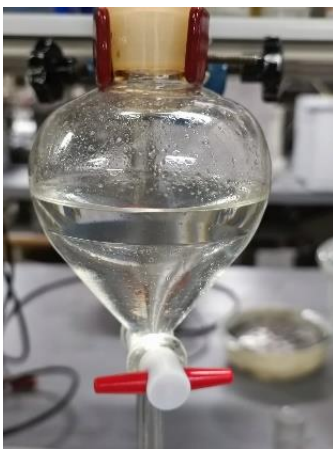


Fig 6. Separación de la fase orgánica y acuosa

Una vez que se observa una adecuada separación de las fases, se procede a recoger la fase orgánica la cual se encuentra en la parte superior del embudo y la fase acuosa se le lava nuevamente con 20 mL de tolueno. Este paso se repite hasta alcanzar los 4 lavados para la primera porción e igualmente se procede con la segunda porción, adicionando en total 160 mL de tolueno para los 8 lavados realizados.

Recolectada la fase orgánica, se procede a secar el agua residual que se encuentre presente empleando sulfato de magnesio anhidro y agitando vigorosamente hasta que la solución se torne transparente. Como paso siguiente, se lleva la fase orgánica al rotoevaporador para separar el tolueno teniendo presente que la presión de vapor a 40°C es de 77 mbar y que el baño con el aceite

térmico debe estar a 60°C para una buena separación. Finalmente, se realiza la caracterización del líquido obtenido por cromatografía de gases empleando el equipo mostrado en la (Fig 7).



Fig 7. Cromatógrafo de gases

B. Carbonatación del epóxido de limoneno

La carbonatación del epóxido de limoneno se lleva a cabo siguiendo la metodología general reportada en [47] y empleando diferentes catalizadores heterogéneos.

1) Reacción catalítica: de acuerdo con la revisión de la literatura, se determinaron las condiciones de trabajo apropiadas para el análisis de los diferentes catalizadores que se desean evaluar. Inicialmente se adicionan a un balón de 50 mL, 0.002 g de cocatalizador (TBAB), 0.017 g de catalizador, 10.108 g de tolueno y 0.340 g de sustrato; se cierra el sistema, se purga con el fin de evacuar el aire presente y se carga con CO₂ a temperatura ambiente. Posteriormente, el reactor es calentado hasta 100°C empleando un baño de aceite y la mezcla de reacción es agitada a 375 rpm durante 18 h. Una vez completada la reacción, el sistema se enfría a temperatura ambiente y se retira el CO₂ abriendo todo el sistema. La mezcla obtenida es llevada a la centrífuga a 2000 rpm durante 0.5 h con el fin de facilitar la separación del catalizador y posteriormente es analizada por cromatografía de gases.

Con el fin de identificar el sistema más adecuado para realizar las reacciones, se prueban varios montajes como el inicial que se muestra en la (Fig 8), el cual consta de un balón de dos bocas, una de las cuales se conecta a la línea de gas y la otra a una bureta que sostenía una bomba en la parte superior que sirve de suministro de CO₂ durante la reacción.

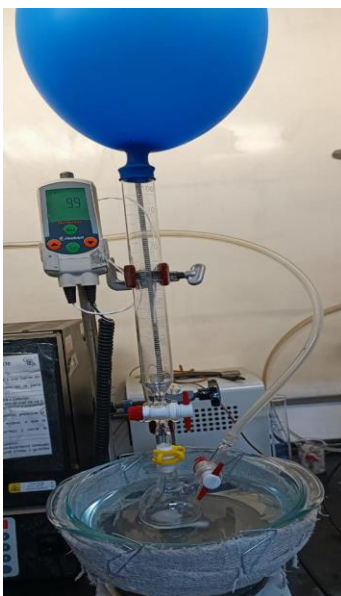


Fig 8. Montaje inicial para la reacción de carbonatación

Dado que el sistema está sujeto a fugas entre las conexiones, se hace un cubrimiento con teflón para obtener un mejor sello; ya que el solvente puede evaporarse, se retira la bureta inicial y se conecta un condensador como se muestra en la (**Fig 9**) el cual tiene una línea de salida de gas hacia un burbujeador cargado con glicerina, donde se puede observar el flujo de CO_2 que se hace pasar por el sistema una vez que se busca desplazar el aire y presurizar.

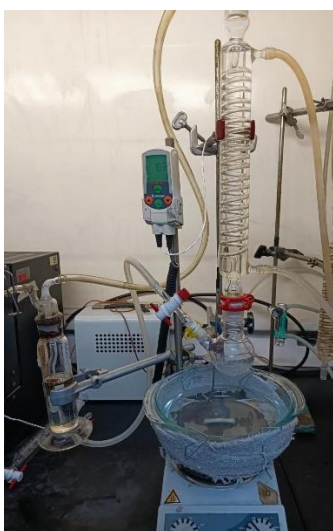


Fig 9. Incorporación del condensador en el sistema

Sin embargo, ante la formación de vacío se opta por retirar el burbujeador y conectar nuevamente la bomba como se muestra en la (**Fig 10**). Este montaje permite tener un mayor volumen ante el aumento de la presión debido al calentamiento al que debe ser sometida la mezcla de reacción.

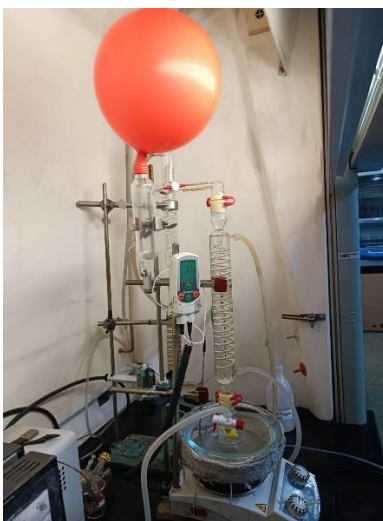


Fig 10. Montaje para la carbonatación

No obstante, ya que el aumento de conexiones y partes en el sistema contribuye a más fugas, se opta finalmente por conectar la bomba que suministra el CO_2 directamente en el condensador como se observa en la (**Fig 11**); es decir, para llevar a cabo la reacción de carbonatación el sistema estaría compuesto por la plancha de calentamiento, el baño de aceite, un balón de dos bocas donde se encuentra la suspensión, el condensador y finalmente la bomba.



Fig 11. Montaje final para la reacción de carbonatación

2) *Síntesis de catalizadores para la carbonatación*: a continuación, se describen los procedimientos que utilizaron, otros integrantes del grupo Catálisis Ambiental, para la síntesis de los catalizadores que se evaluaron en esta investigación para la carbonatación del epóxido de limoneno.

a) *Polivinilpiridina soportada en materiales silíceos y mesoporosos*: la síntesis de estos catalizadores se realizó siguiendo el procedimiento descrito por Jagtap *et al.* [21], donde inicialmente se disuelven 0.5 g de polivinilpiridina (PVP) en 20 mL de etanol y bajo agitación constante se incorporan 5 g del material silíceo; la solución formada se deja reaccionar durante 2 h y posteriormente se retira el metanol bajo presión reducida (340 mbar) y 40°C.

La MCM-41 se sintetizó siguiendo la metodología reportada por Grün *et al.* empleando el método hidrotérmico [48]. Inicialmente se preparó una solución disolviendo 13.3474 g de bromuro de cetil trimetil amonio en 60 mL de NH_4OH y 720 mL de agua desionizada bajo agitación constante (450 rpm) durante 1 h, hasta tener un sistema completamente homogeneizado. Luego se adicionaron 60 g de tetraetil ortosilicato (TEOS) bajo atmósfera inerte y agitación constante a temperatura ambiente por otra hora más. El sólido formado se lavó dos veces con agua desionizada y se secó a 100°C por 24 h. Finalmente para remover el estructurante, el sólido se calcinó a 550°C por 5 h.

La SBA-15 se sintetizó siguiendo el procedimiento reportado [49] y [50]. Se dispersaron 2.177 g de copolímero tribloque (P123, Aldrich, PEG 40% p/p) en 15.324 g de agua desionizada y 62.324 g de HCl (2 M), agitando hasta obtener una fase homogénea. Posteriormente, se añadió gota a gota 4.250 g de TEOS por medio de una bomba peristáltica y se agitó a 450 rpm y 40°C durante 24 h. La síntesis de la SBA-15 se realizó bajo atmósfera inerte (**Fig 12**). La suspensión obtenida se dejó en recipientes de teflón contenidos en autoclaves de acero inoxidable a 105°C durante 48 h. Al finalizar el tiempo de la síntesis, los autoclaves se sumergen en un baño frío y la suspensión se centrifuga 3000 rpm por 0.25 h, para ser posteriormente filtrada con abundante agua desionizada. Finalmente, el producto obtenido se calcina a 550 °C durante 24 h para descomponer el copolímero tribloque con una velocidad de calentamiento de 1°C/min.

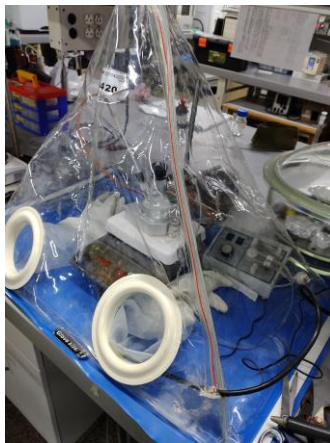


Fig 12. Bolsa de atmósfera inerte

La sílice se sintetizó siguiendo las metodologías descritas en [51]–[53]. Se disolvieron 600 g de metasilicato de sodio comercial en 2400 mL de agua desionizada hasta obtener una solución homogénea, la cual se dejó posteriormente en reposo por 12 h. Transcurrido el tiempo de reacción, se separaron los sólidos formados del sobrenadante por decantación y esta fase líquida fue posteriormente filtrada alrededor de 4 veces hasta obtener total transparencia. Una vez clarificada la reacción se adiciona gota a gota ácido clorhídrico al 10% v/v hasta neutralizar la solución (comprobando el pH hasta obtener un valor de 7) y que además se precipite la sílice; una vez que esto ocurre, se lava el sólido con agua desionizada varias veces hasta que el agua de lavado no presente cloruros. Esto se verifica adicionando unas gotas de solución de nitrato de plata 0.014 N (que se preparó disolviendo 2.4 g de nitrato de plata en 1 litro de agua desionizada) a una muestra

característica de agua de lavado, hasta que no se observe la formación de un precipitado de color blanco (que corresponde al cloruro de plata). El sólido obtenido después de la filtración se seca a 60°C por al menos 12 h. Finalmente se calcina la muestra a 450°C con una velocidad de calentamiento de 0.5°C/min durante 4 h.

b) Síntesis del catalizador NH₃Cl-Zn/SBA-15: el catalizador se sintetizó siguiendo los procedimientos descritos en [53]–[55], teniendo presente que se puede utilizar para la síntesis varios ácidos protónicos (HCl, HBr, HI, CH₃COOH). Inicialmente se sintetizó la muestra de Zn/SBA-15 de acuerdo con lo reportado en [54], para lo cual se emplearon 2.193 g de copolímero tribloque P123, y se solubilizan bajo agitación en 75 mL de HCl 1.6 M a temperatura ambiente hasta obtener una mezcla homogénea. Posteriormente, se adicionaron 0.706 g de nitrato de zinc, esta cantidad se determinó de acuerdo con la relación estequiométrica de Zn/Si deseada, tal y como se describe en [55]; la solución se agitó 0.5 h hasta disolver completamente la sal. A la solución, se le adicionaron 4.264 g de TEOS en forma lenta y en atmósfera inerte, bajo agitación y a 40°C; después de la adición del TEOS se deja el sistema en agitación a 40 °C durante 24 h. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, la solución se transfirió a un autoclave y se dejó a 100 °C bajo condiciones estáticas por 24 h. Posteriormente la solución se evaporó a 80°C bajo agitación y el sólido resultante se secó a 80 °C durante toda la noche. El sólido se calcinó a 550 °C, a 1 °C/min durante 24 h. La muestra obtenida se denominó Zn/SBA15(0.12), donde 0.12 es la relación Zn/Si utilizada en la síntesis.

La muestra de Zn/SBA15 funcionalizada con APTES se sintetizó con base en el procedimiento descrito en [53]. 0.602 g de Zn/SBA15 se dispersó en 60 mL de tolueno seco, posteriormente se trató a 80 °C bajo agitación y se le adiciona lentamente 6 mL de APTES en atmósfera inerte; la suspensión se dejó a estas condiciones durante 16 h. Posteriormente el sólido se separó por filtración, se lavó con etanol y se secó a 80 °C durante 12 h en condiciones de vacío (600 mbar). La muestra obtenida se denominó NH₂-Zn/SBA-15.

De acuerdo con la metodología reportada en [55] el catalizador NH₃Cl-Zn/SBA-15 se preparó con solución HCl. A 0.5 g de NH₂-Zn/SBA-15 se le adicionan, gota a gota 25 mL HCl 2 M bajo agitación constante y a temperatura ambiente, la suspensión se agitó 12 h. Finalmente, el

sólido se separó por filtración, se lavó con etanol y se secó a 80 °C en condiciones de vacío a 600 mbar durante 12 h.

3) *Caracterización de catalizadores*

a) *Caracterización FTIR*: para la caracterización del catalizador se analiza el espectro IR. Las muestras se analizaron utilizando el módulo de reflectancia difusa (DRIFTS), empleando un detector MIR TGS, en un rango de barrido de 4000 a 650 cm^{-1} , a una resolución de 4 cm^{-1} y una velocidad de 0.1 cm^{-1}/s , con una media de 4 medidas en el espectro final.

b) *Análisis SEM*: con el fin de obtener una imagen ampliada de la superficie de los catalizadores se emplea un equipo marca JEOL JSM 6490 LV para el cual, las muestras se fijan en una cinta de grafito y son recubiertas con una capa delgada de oro (Au) en un equipo DENTON VACUUM Desk IV, para ser posteriormente analizadas en el microscopio electrónico de barrido en alto vacío con el fin de obtener imágenes en alta resolución. Se emplea además el detector de electrones secundario para evaluar la morfología y topografía de las muestras.

4) *Caracterización del carbonato cíclico*: la caracterización de los productos de reacción se realiza mediante análisis FTIR empleando el módulo de reflectancia total atenuada (ATR), en un rango de barrido de 4000 a 650 cm^{-1} , a una resolución de 4 cm^{-1} y una velocidad de 0.1 cm^{-1}/s , con una media de 20 medidas en el espectro final.

También se hizo seguimiento a la conversión del sustrato mediante cromatografía de gases empleando un equipo Agilent 7890A el cual tiene equipado una columna capilar DB-1 (30 m, 320 μm , 0.24 μm), la temperatura del horno se incrementó de 60 a 180 °C con una velocidad de calentamiento de 8°C/min, manteniéndose 10 min en 180°C. La temperatura del inyector fue de 250°C y se empleó He como gas de arrastre (50 mL/min) con una relación de veteo de 25:1.

VII. RESULTADOS

A. Obtención del epóxido de limoneno

1) *Síntesis del catalizador PW-Amberlita*: durante el proceso de nitración de la Amberlita comercial no se logra observar ningún cambio aparente; sin embargo, durante la preparación del complejo es posible evidenciar la formación de un precipitado blanco al cual se le hace seguimiento durante tres días. En la (**Fig 13**), la cual corresponde al primer día de seguimiento, se observan tres fases, una espesa en el fondo del beaker de color blanco, una segunda fase intermedia de color amarillento con burbujas y una tercera fase en la parte superior de color blanco.



Fig 13. Primer día de seguimiento a la formación del $\text{PW}_4\text{O}_{24}[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3$

Durante el segundo día de seguimiento se observa que el sistema sigue reaccionando dado la presencia de más burbujas y como se observa en la (**Fig 14**) se siguen distinguiendo las tres fases.



Fig 14. Segundo día de seguimiento a la formación del $\text{PW}_4\text{O}_{24}[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3$

Finalmente, durante el tercer día de seguimiento (**Fig 15**) se filtra la muestra obtenida mediante vacío y se lava con agua destilada. El sólido resultante (**Fig 16**) se deja secar a temperatura ambiente y posteriormente se almacena.



Fig 15. Tercer día de seguimiento a la formación del $PW_4O_{24}[(C_4H_9)_4N]_3$



Fig 16. Complejo $PW_4O_{24}[(C_4H_9)_4N]_3$

Una vez que el catalizador estuvo seco, se incorporó en la Amberlita de acuerdo con el procedimiento descrito, obteniendo así el catalizador PW-Amberlita que se muestra en la (**Fig 17**), el cual tiene una apariencia de color blanca comparada con la muestra original y una alta estática, dado que las partículas esféricas suelen quedar adheridas a las paredes de las superficies con las que está en contacto.

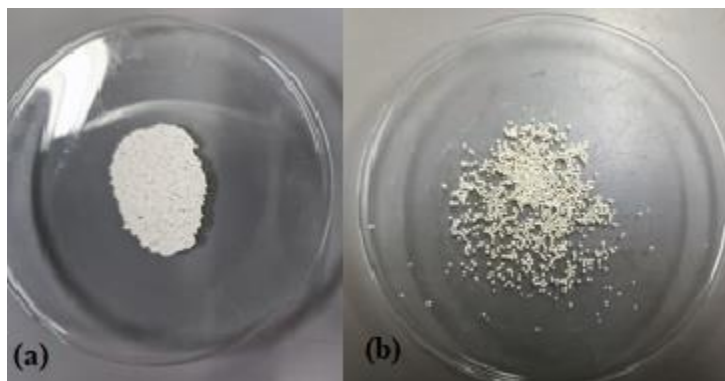


Fig 17. (a) PW-Amberlita, (b) Amberlita IRA 900

2) *Epoxidación de limoneno*: en la (Fig 18) se muestra la caracterización inicial realizada por cromatografía de gases al aceite de naranja rotoevaporado, el cual presenta la misma tendencia comparada con el limoneno comercial; además se logra establecer que el tiempo de retención de este es de 4.198 min.

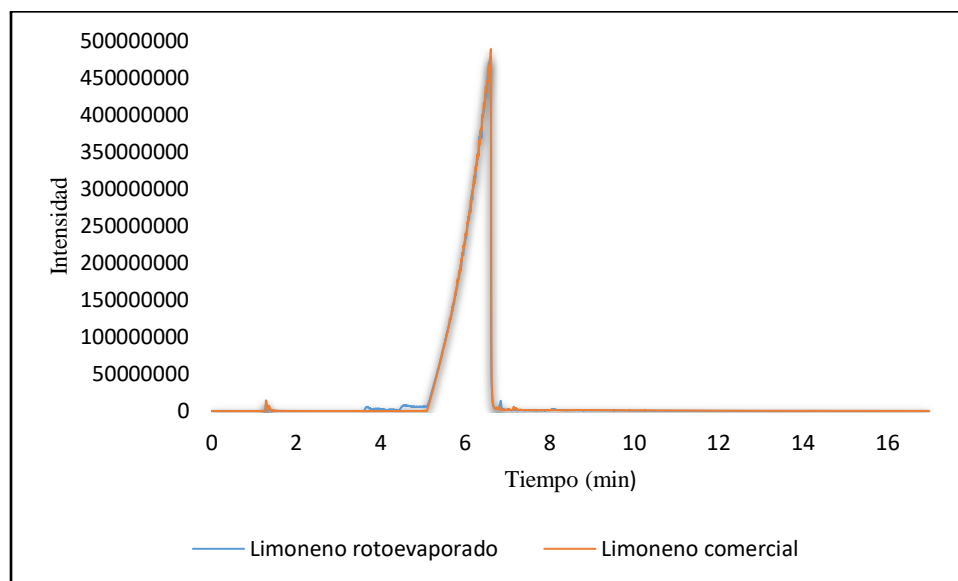


Fig 18. Cromatograma del limoneno rotoevaporado y comercial

Se encontró, además que, aunque la concentración del limoneno en el aceite rotoevaporado se encuentra alrededor del 98%, este posee sustancias como α -pineno, β -pineno, linalool, isopulegol y varios isómeros del limoneno.

Por otra parte, la (**Fig 19**), corresponde al análisis realizado mediante FTIR, del cual se pueden determinar las bandas características a partir de lo reportado en [56].

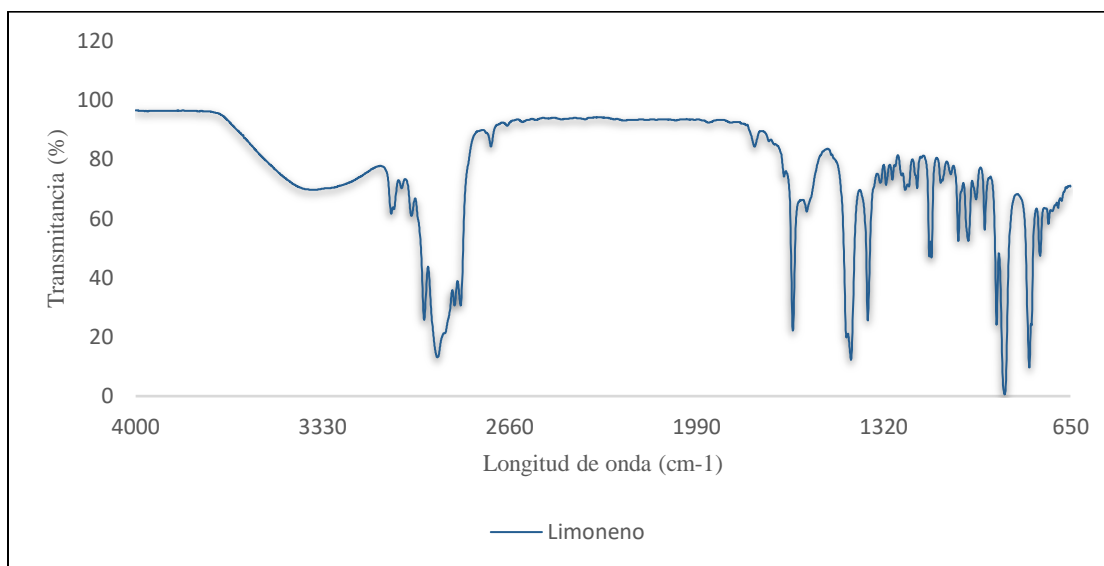


Fig 19. Espectro FTIR del limoneno rotoevaporado

Se realizaron tres reacciones con el catalizador PW-Amberlita para la epoxidación del aceite esencial.

a) *Epoxidación 1*: esta reacción se llevó a cabo en viales de 2 mL a los cuales se le adicionaron las cantidades reportadas en la **TABLA III**, se empleó el aceite de naranja rotoevaporado y se trabajó bajo las condiciones de reacción publicadas por Barrera *et al.* [17].

TABLA III
CANTIDADES EMPLEADAS PARA LA EPOXIDACIÓN 1

Sustancias	Cantidad (g)
Limoneno	0.091
Acetonitrilo	0.600
Peróxido de hidrógeno 30% v/v	0.153
Catalizador (PW-Amberlita)	0.018

La mezcla de reacción obtenida se analiza por cromatografía obteniendo como resultado el cromatograma mostrado en la (**Fig 20**).

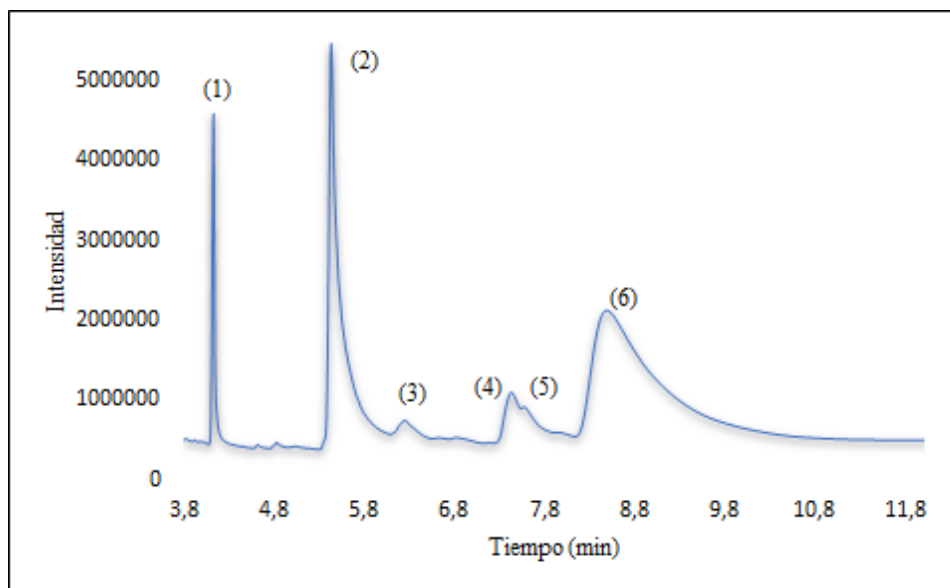


Fig 20. Cromatograma epoxidación 1: (1) Limoneno, (2) epóxido de limoneno, (3) 1-(2-propenil) ciclopenteno, (4) α -camfolenal, (5) 7-metil-3,4-octadieno, (6) glicol de limoneno

De acuerdo con lo anterior se logra establecer que la mezcla de reacción está compuesta por limoneno (4.130 min) y productos como el epóxido de limoneno (5.437 min), 1-(2-propenil) ciclopenteno (6.314 min), α -camfolenal (6.915 min), 7-metil-3,4-octadieno (7.498 min), y glicol de limoneno (8.520 min).

b) Epoxidación 2: al igual que la anterior, esta reacción se lleva a cabo en viales de 2 mL; sin embargo, se emplea limoneno comercial y las cantidades reportadas en la **TABLA IV**.

TABLA IV
CANTIDADES EMPLEADAS PARA LA EPOXIDACIÓN 2

Sustancias	Cantidad (g)
Limoneno	0.090
Acetonitrilo	0.601
Peróxido de hidrógeno 30% w/v	0.150
Catalizador (PW-Amberlita)	0.019

A partir del análisis cromatográfico mostrado en la (**Fig 21**) se obtienen como productos, limoneno (4.130 min), óxido de limoneno (5.436 min), 1-(2-propenil) ciclopenteno (6.233 min), dióxido de limoneno (7.399 min), 7-metil-3,4-octadieno (7.559 min) y glicol de limoneno (8.435 min). Esto indica que los subproductos obtenidos empleando el limoneno rotoevaporado se deben a las impurezas del aceite esencial.

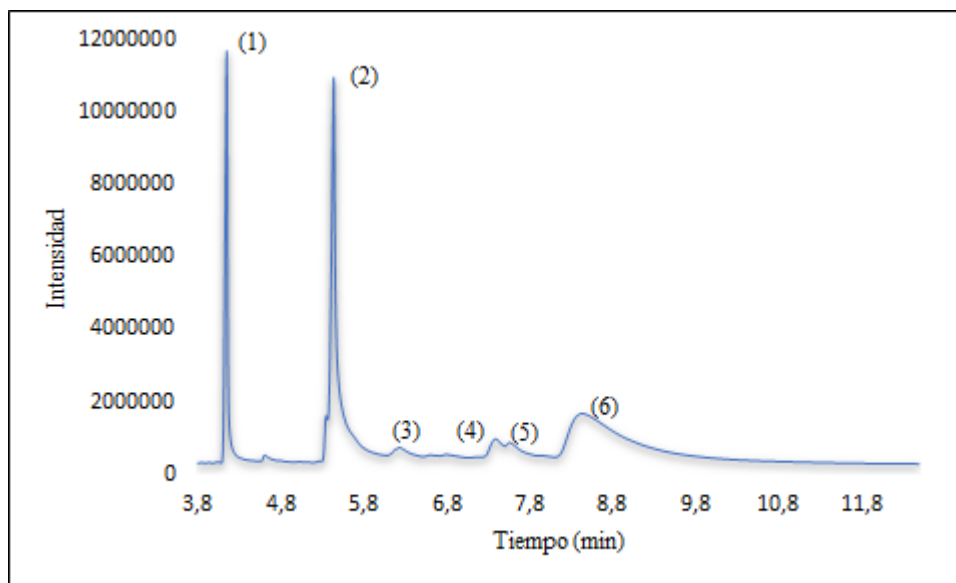


Fig 21. Cromatograma epoxidación 2: (1) Limoneno, (2) epóxido de limoneno, (3) 1-(2-propenil) ciclopenteno, (4) dióxido de limoneno, (5) 7-metil-3,4-octadieno, (6) glicol de limoneno

c) *Epoxidación 3*: la tercera reacción de epoxidación se realiza siguiendo paso a paso lo reportado en Barrera *et al.* [17]; es decir, se emplearon viales de aproximadamente 8 mL y el limoneno rotoevaporado. Con el fin de reproducir con exactitud el experimento se emplearon las cantidades reportadas en la **TABLA V**.

TABLA V
CANTIDADES EMPLEADAS PARA LA EPOXIDACIÓN 3

Sustancias	Cantidad (g)
Limoneno	0.503
Acetonitrilo	3.204
Peróxido de hidrógeno 30% w/v	0.838
Catalizador (PW-Amberlita)	0.102

Una vez analizada la muestra de reacción (**Fig 22**), se determina que está compuesta por limoneno (4.146 min), óxido de limoneno (5.481 min), 1-(2-propenil) ciclopenteno (6.337 min) dióxido de limoneno (7.650 min) glicol de limoneno (8.602 min).

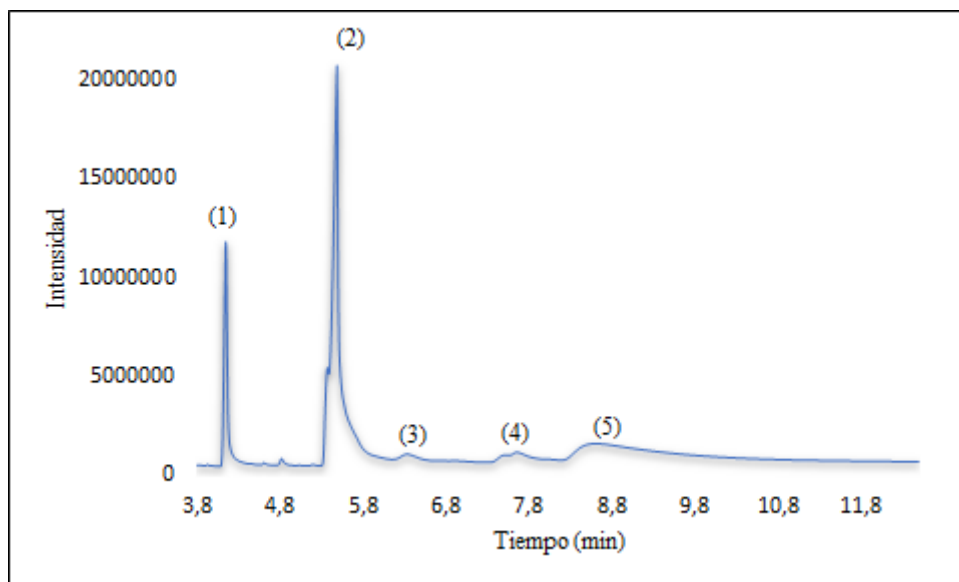


Fig 22. Cromatograma epoxidación 3: (1) Limoneno, (2) epóxido de limoneno, (3) 1-(2-propenil) ciclopenteno, (4) dióxido de limoneno, (5) glicol de limoneno.

A partir de la información obtenida de las (**Fig 20, 21 y 22**) se determina la conversión del limoneno y la selectividad para el epóxido de limoneno, **TABLA VI** en cada una de las reacciones en las cuales se empleó el catalizador PW-Amberlita.

TABLA VI
CONVERSIÓN Y SELECTIVIDAD EMPLEANDO PW-AMBERLITA

Reacción	Conversión (%)	Selectividad (%)
Epoxidación 1	10	33%
Epoxidación 2	20	52%
Epoxidación 3	70	72%

Por otra parte, dado la baja conversión y selectividad comparada con los resultados publicados en [17], se realizaron otros experimentos de epoxidación empleando como catalizador MgO comercial a partir de la metodología descrita por García *et al* [46] y empleando como substrato el aceite de naranja rotoevaporado y las cantidades reportadas en la **TABLA II**.

d) Epoxidación 4: a continuación, en la (**Fig 23**) se muestra el cromatograma obtenido, una vez transcurrido el tiempo de reacción y en el cual se observa el consumo completo del limoneno y la formación del diepóxido de limoneno, cuyo tiempo de retención es de 8.348 min.

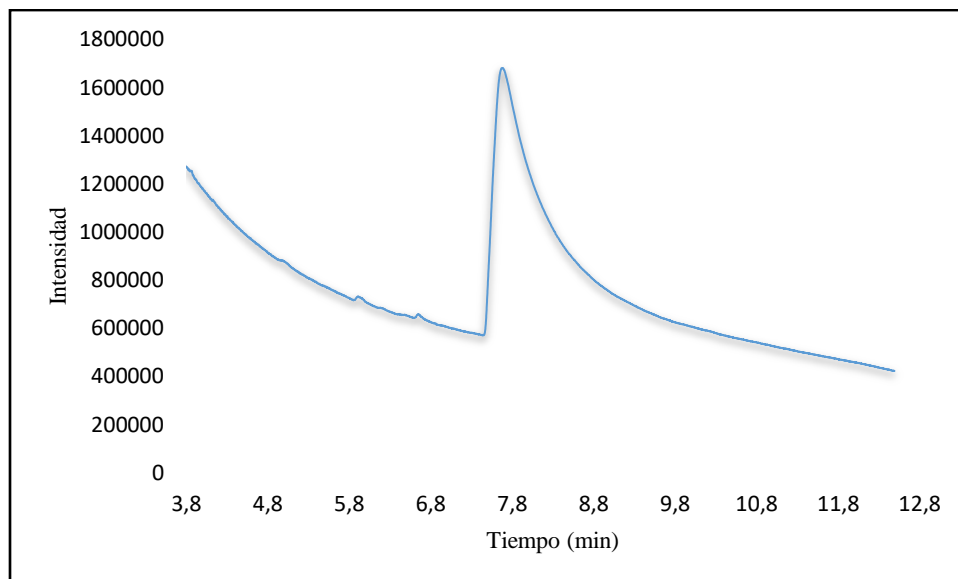


Fig 23. Cromatograma epoxidación 4: limoneno (2.536 g), acetonitrilo (39.390 g), acetona (49.310 g), agua (75.910 g), peróxido de hidrógeno 30% w/v (10.3 g), óxido de magnesio (3.000 g), 50°C, 2 h.

A partir de lo anterior, se puede evidenciar que hay una gran presencia del solvente y por lo tanto la muestra se somete a un tratamiento de separación empleando presión reducida (77 mbar a 40°C) y se analiza nuevamente por cromatografía, obteniendo como resultado lo observado en la (Fig 24).

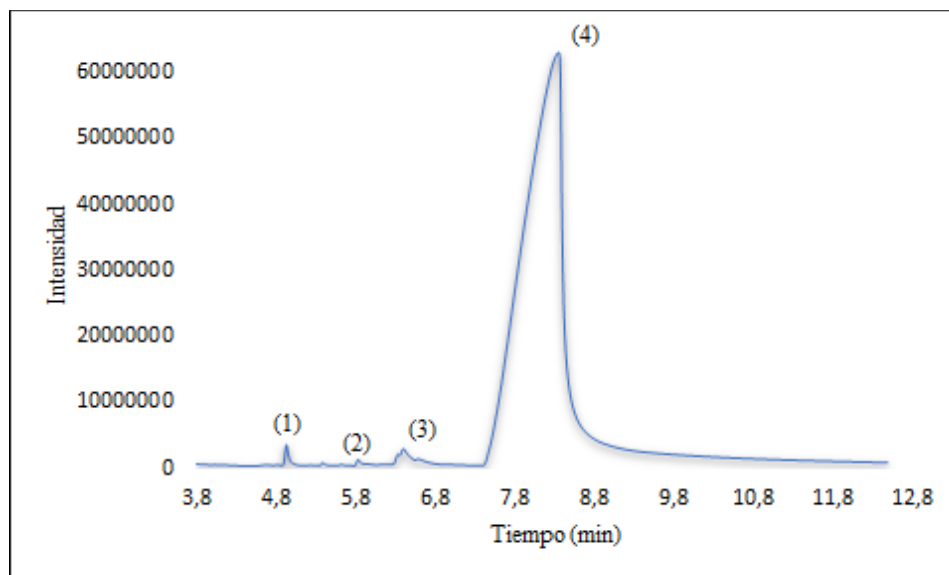


Fig 24. Cromatograma epoxidación 4: (1) epóxido de α -pineno, (2) 3,3-dimetil-6-metilciclohexano, (3) 10-undecin-1-ol, (4) diepóxido de limoneno.

La evaporación del solvente en la muestra permite establecer la aparición de nuevos productos como: epóxido de α -pineno (4.932 min), 3,3-dimetil-6-metilciclohexano (5.832 min), 10-undecin-1-ol (6.587 min) y finalmente el diepóxido de limoneno (8.348 min). Además, se presenta un aumento en la concentración del sustrato de aproximadamente 46%.

e) *Epoxidación 5*: este experimento se realiza con el fin de establecer si la metodología utilizada y los resultados obtenidos en la primera síntesis empleando MgO como catalizador es confiable y reproducible y de acuerdo con la (**Fig 25**) se vuelve a evidenciar la formación del diepóxido y los demás subproductos.

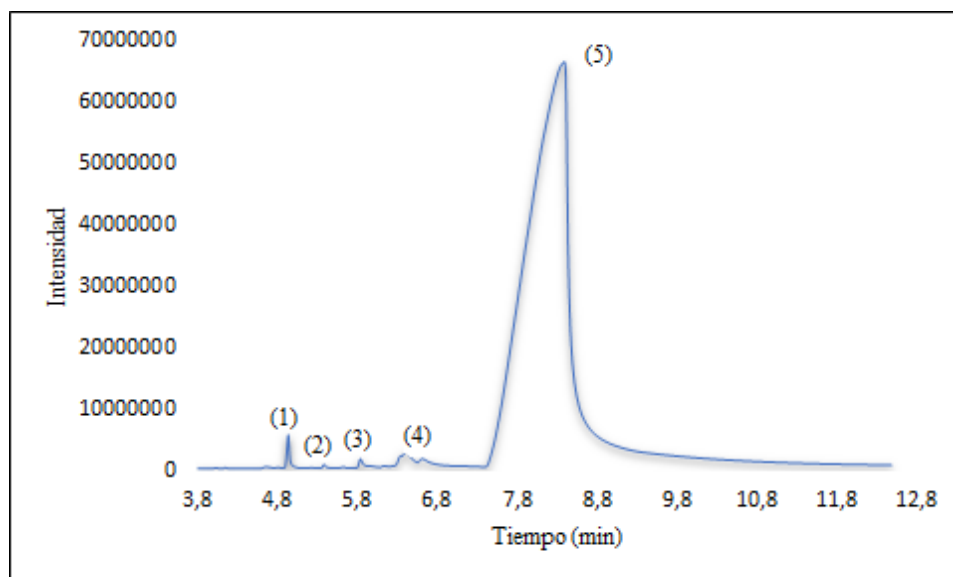


Fig 25. Cromatograma epoxidación 5: (1) epóxido de α -pineno, (2) óxido de limoneno, (3) 2,6 dimetil 1-6 heptadieno-4-olacetato, (4) 10-undecin-1-ol, (5) diepóxido de limoneno.

f) *Epoxidación 6*: en este experimento se sintetiza el diepóxido de limoneno de acuerdo con la metodología implementada para las reacciones anteriores reportada en [46] , sin embargo, se cambia el solvente con el cual se realizan los lavados de la fase acuosa de tolueno a diclorometano dado la facilidad de este para volatilizarse a temperatura ambiente. La caracterización de la mezcla de reacción se muestra en la (**Fig 26**).

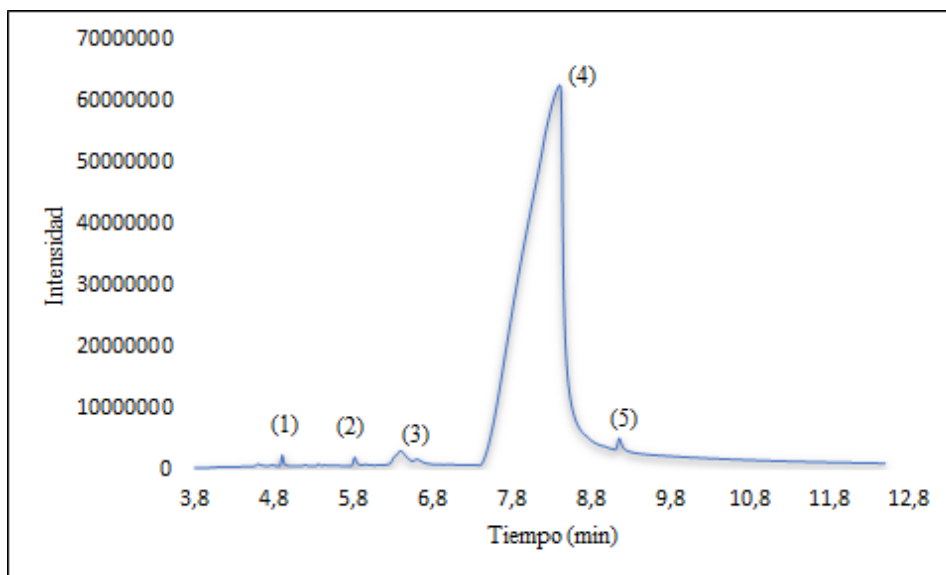


Fig 26. Cromatograma epoxidación 6: 1) epóxido de α -pineno, (2) 3,3-dimetil-6-metilciclohexano, (3) 10-undecin-1-ol, (4) diepóxido de limoneno, (5) 1,4-metanoazuleno.

A partir de las (**Fig 24, 25 y 26**) se logra establecer que mediante esta metodología se obtienen mayores conversiones y selectividades al diepóxido de limoneno como se muestra en la **TABLA VII**.

TABLA VII
CONVERSIÓN Y SELECTIVIDAD EMPLEANDO MgO

Reacción	Conversión (%)	Selectividad (%)
Epoxidación 4	>99	98
Epoxidación 5	>99	98
Epoxidación 6	>99	97

B. Carbonatación del epóxido de limoneno

1) *Caracterización de los catalizadores*: a continuación, se presentan los espectros obtenidos mediante FTIR e imágenes SEM de los diferentes catalizadores empleados para la carbonatación.

a) *Espectro FTIR de la PVP/SiO₂*

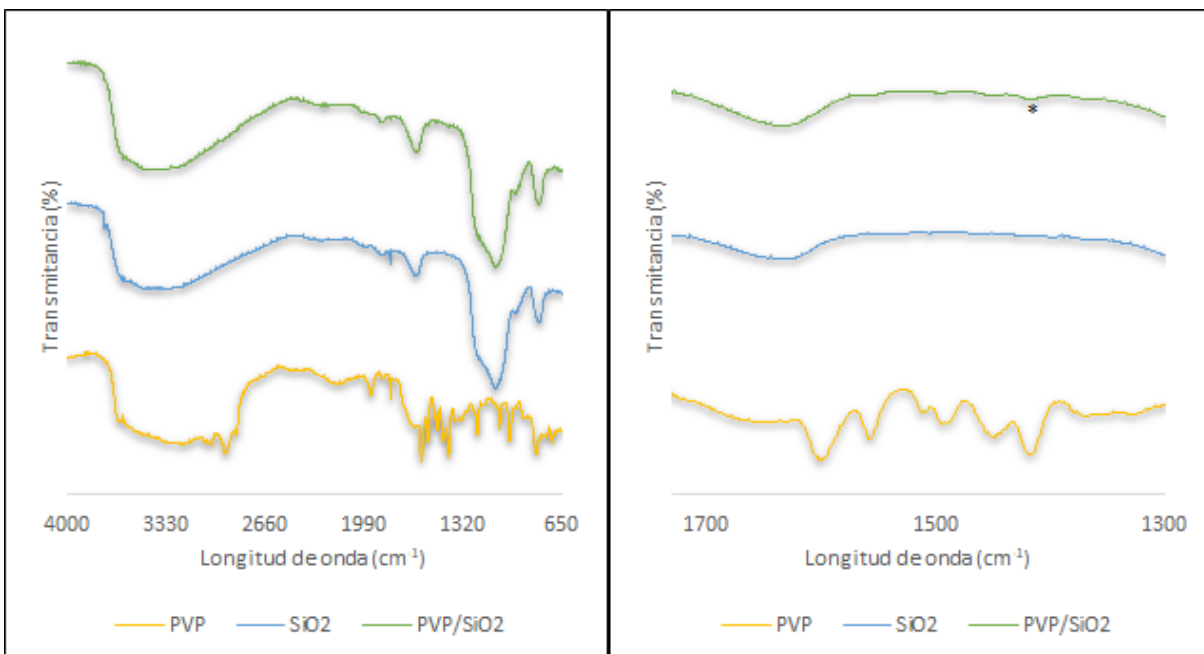


Fig 27. Espectro FTIR de PVP/SiO₂

b) *Espectro FTIR de la PVP/SBA-15*

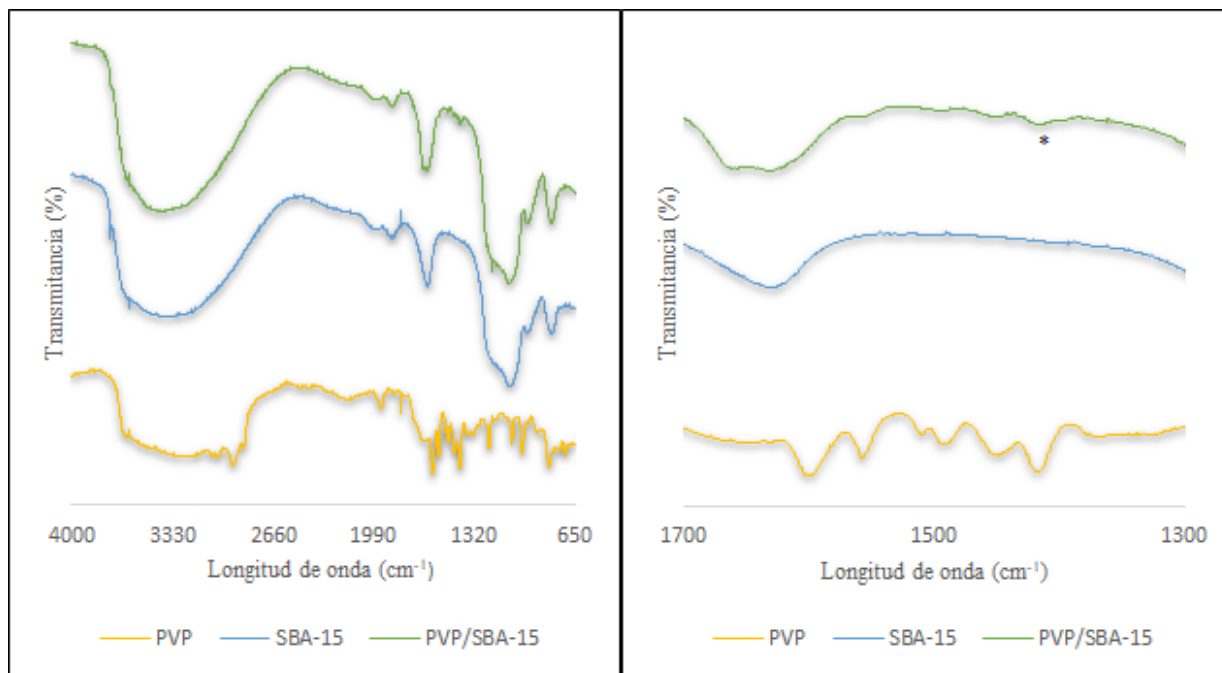


Fig 28. Espectro FTIR de PVP/SBA-15

c) Espectro FTIR de la PVP/MCM-41

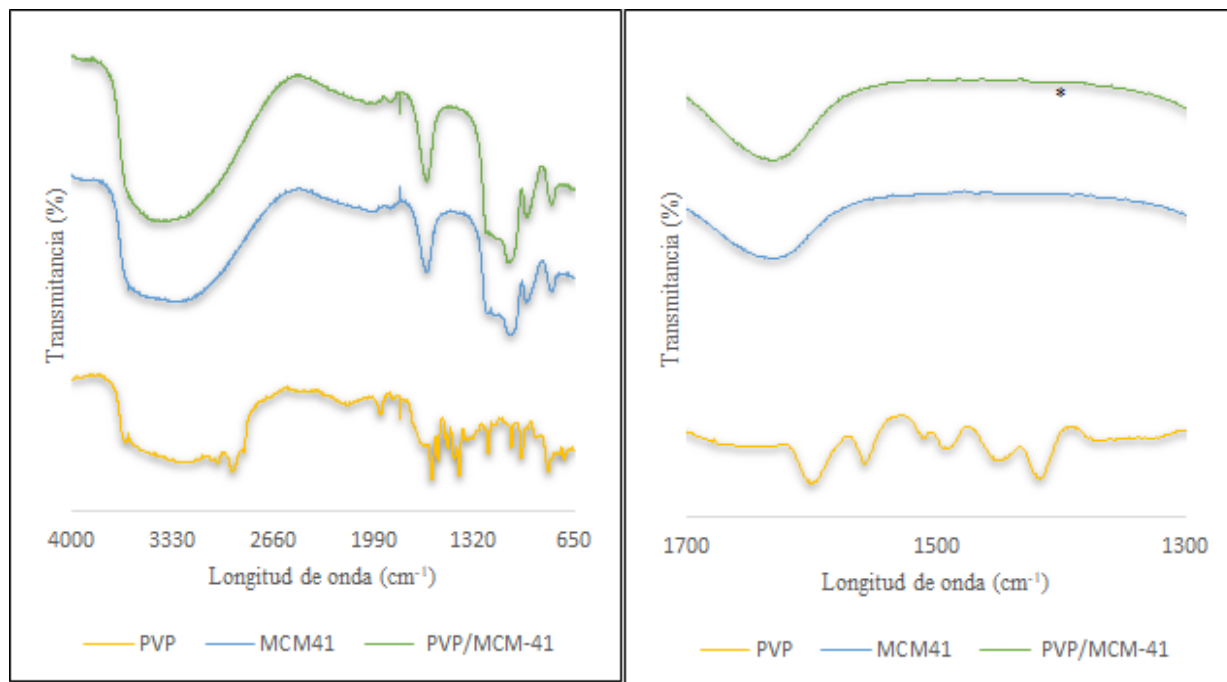


Fig 29. Espectro FTIR de PVP/MCM-41

d) Espectro FTIR del NH₃Cl-Zn/SBA-15

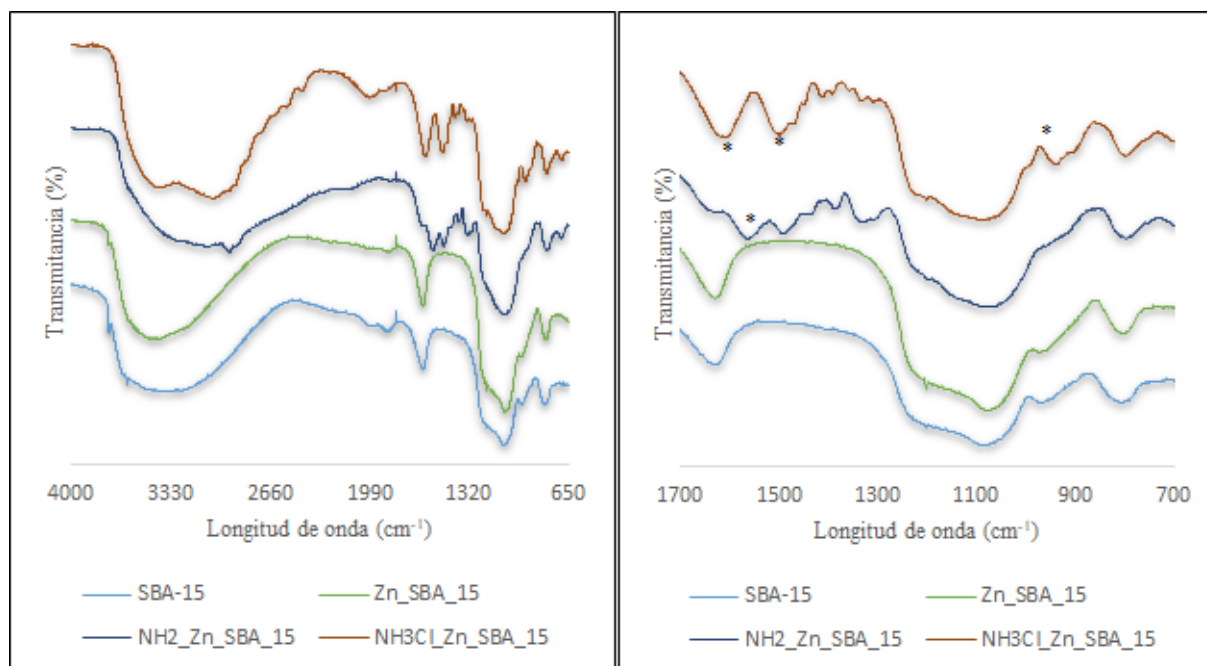


Fig 30. Espectro FTIR de NH₃Cl-Zn/SBA-15

e) Análisis SEM de la PVP/SiO₂

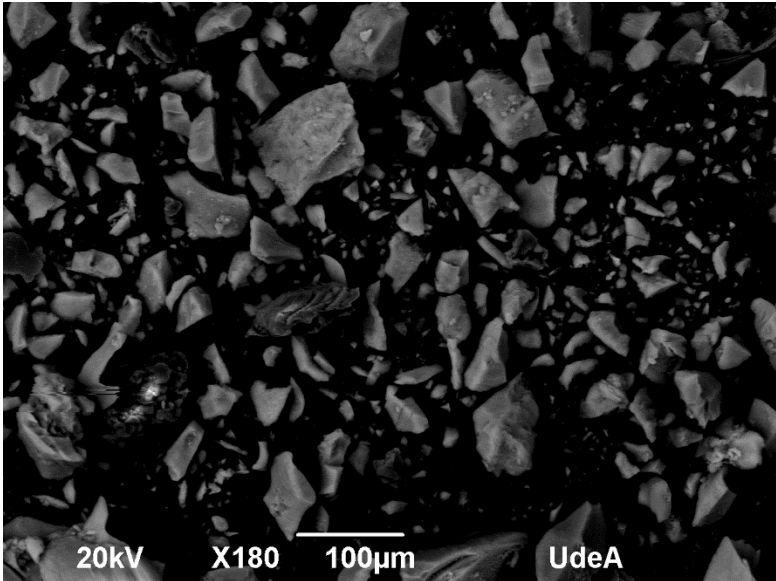


Fig 31. Imagen SEM de PVP/SiO₂

f) Análisis SEM de la PVP/SBA-15

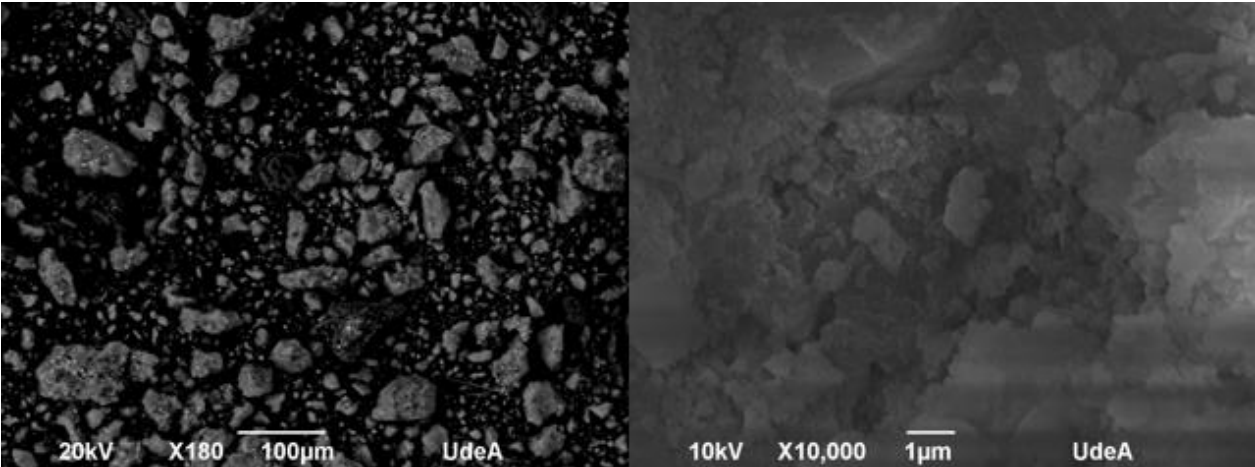


Fig 32. Imagen SEM de PVP/SBA-15

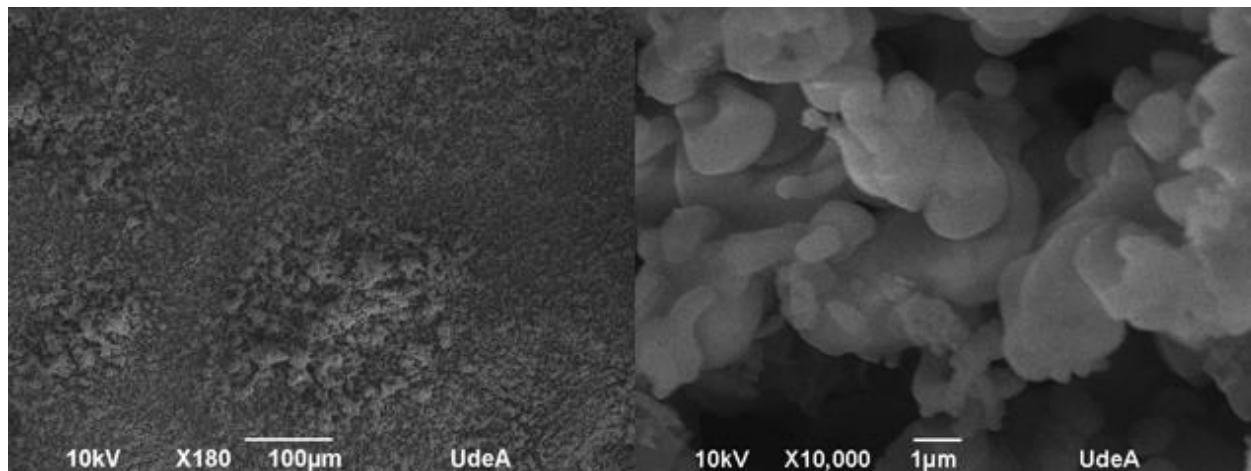
g) *Análisis SEM de la PVP/MCM-41*

Fig 33. Imagen SEM de la PVP/MCM-41

2) *Resultados de la carbonatación*: a continuación, se presentan los resultados obtenidos mediante la caracterización por cromatografía de gases y FTIR para el proceso de carbonatación, en el cual se emplearon los diferentes catalizadores sintetizados y cuyas cantidades generales de reactivos se reportan en la **TABLA VIII**. Es importante tener presente que la adición de estas sustancias se realiza de acuerdo con el orden en el que aparecen en la tabla.

TABLA VIII
CANTIDADES EMPLEADAS EN LA CARBONATACIÓN

Sustancias	Cantidad (g)
Cocatalizador (TBAB)	0.0021
Catalizador (PVP/SiO ₂ , PVP/SBA-15, PVP/MCM-41, NH ₃ Cl-Zn/SBA-15)	0.0175
Tolueno	10.0501
Substrato (Diepóxido de limoneno)	0.3497

a) *Carbonatación 1*: la primera reacción de carbonatación se lleva a cabo empleando PVP/SiO₂ como catalizador, en la **Fig 34** se muestra el cromatograma obtenido después de reacción, en el cual se observa una leve disminución del sustrato a partir de la diferencia existente entre el área inicial (1580606745) y final (1350244569) del pico de dicho compuesto. De acuerdo con lo anterior, empleando la ecuación (2) se determina el porcentaje de conversión obtenido durante la síntesis y que se encuentra reportado en la **TABLA IX**.

$$\left(\frac{A_i - A_f}{A_i}\right) \times 100\% = \%X \quad (2)$$

Donde,

A_i : área inicial

A_f : área final

X : conversión

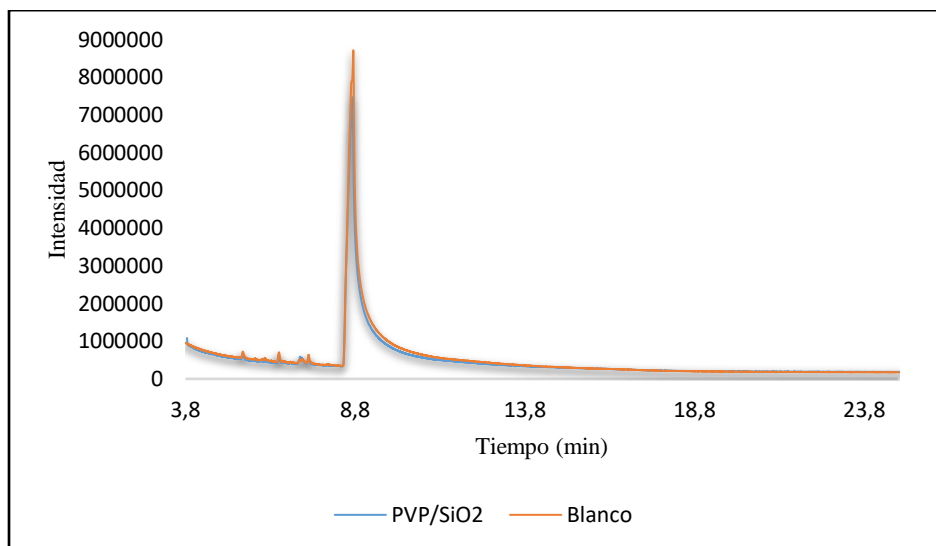


Fig 34. Cromatograma carbonatación 1

b) Carbonatación 2: para este segundo procedimiento se emplea PVP/SBA-15 como catalizador. En la (**Fig 35**) se muestra el cromatograma obtenido después de la reacción, en la cual se evidencia un aumento en el área del pico correspondiente al diepóxido; es decir, hay un aumento en la concentración con respecto a la concentración inicial y no se evidencia conversión.

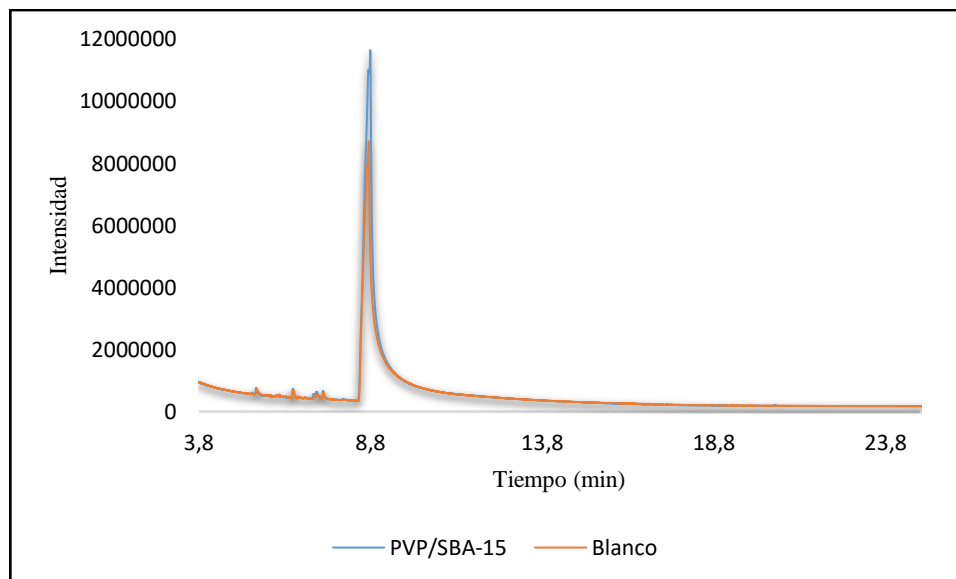


Fig 35. Cromatograma carbonatación 2

c) *Carbonatación 3*: durante esta síntesis se emplea como catalizador la PVP/MCM-41 y se obtiene el cromatograma mostrado en la (**Fig 36**), en el cual se logra establecer igualmente, que la concentración del diepóxido disminuye levemente de acuerdo con el área cuantificada (1558826380) con el software del cromatógrafo.

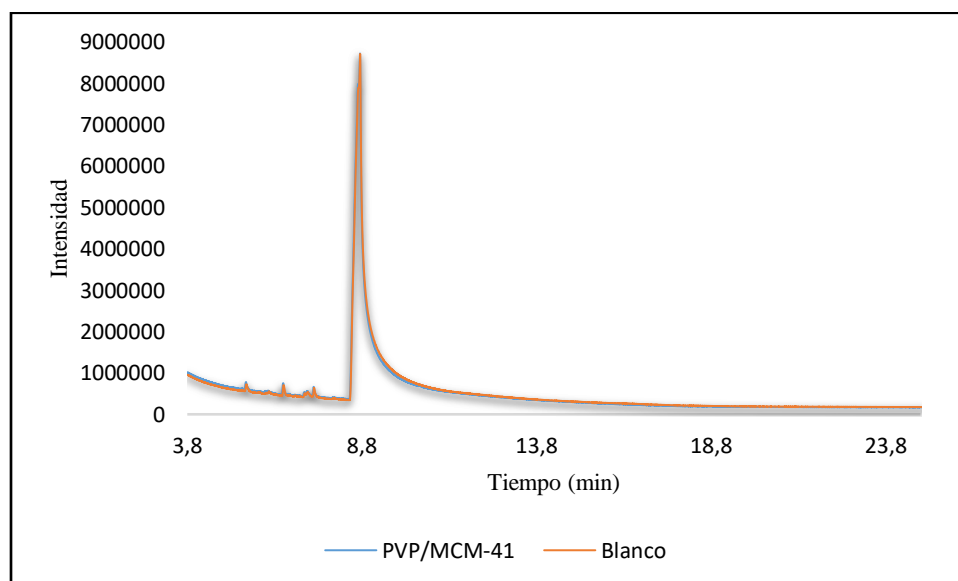


Fig 36. Cromatograma carbonatación 3

d) Carbonatación 4: la siguiente síntesis se realiza empleando $\text{NH}_3\text{Cl-Zn/SBA-15}$ como catalizador y de acuerdo con el cromatograma mostrado en la (**Fig 37**) se logra establecer que con el uso de este catalizador hay una disminución en el área del diepóxido (1451037858); es decir, que parte del sustrato se ha consumido. Sin embargo, dadas las condiciones de análisis en el cromatógrafo, no se identifica la formación del carbonato.

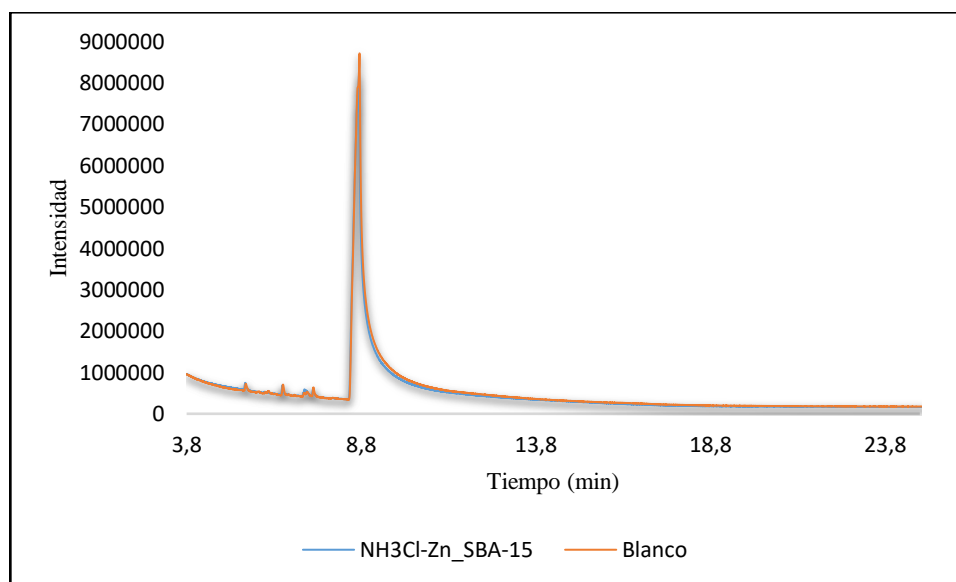


Fig 37. Cromatograma carbonatación 4

e) Carbonatación 5: con el fin de identificar si la reacción se lleva a cabo con el cocatalizador y sin ninguno de los catalizadores evaluados, se realiza la síntesis empleando solamente TBAB. De acuerdo con la (**Fig 38**) se logra establecer que efectivamente hay un consumo del sustrato debido a la reducción en el área de este (1361611908).

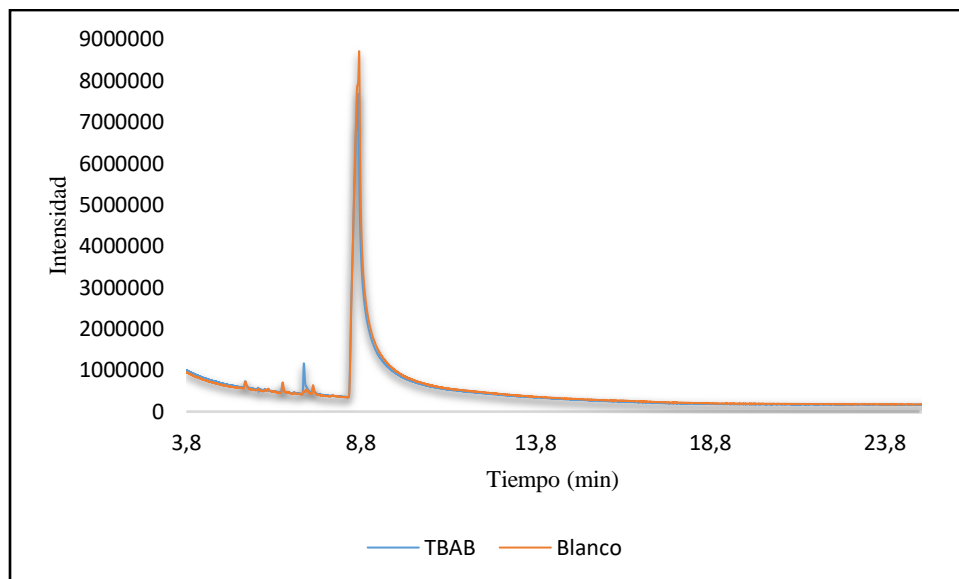


Fig 38. Cromatograma carbonatación 5

f) *Carbonatación 6*: para esta reacción se emplea $\text{NH}_3\text{Cl-Zn/SBA-15}$ dado que con este catalizador se evidencia conversión en el sistema; sin embargo, se decide retirar el cocatalizador con el fin de determinar la influencia de este en la conversión del sustrato. Según el cromatograma obtenido una vez separado el catalizador (**Fig 39**), se logra establecer que hay una disminución en el pico correspondiente al diepóxido (1162465550), lo cual indica que parte de este se consume y se convierte posiblemente en carbonato.

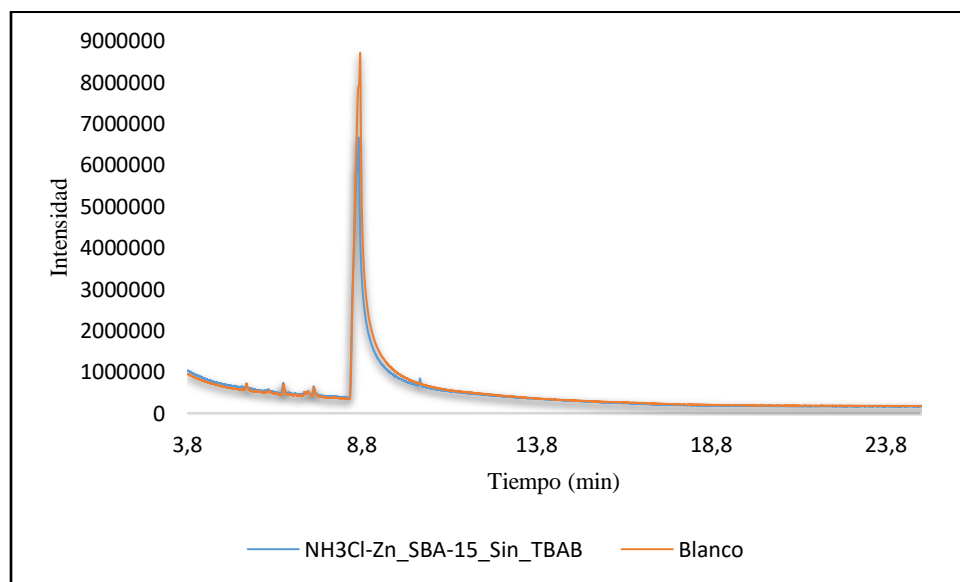


Fig 39. Cromatograma carbonatación 6

En la **TABLA IX** se establece el porcentaje de conversión obtenido para el diepóxido en cada reacción de carbonatación.

TABLA IX
CONVERSIÓN OBTENIDA EN LAS REACCIONES DE CARBONATACIÓN

Catalizador	Co-catalizador	Conversión (%)
PVP-SiO ₂	TBAB	15
PVP-SBA-15	TBAB	0
PVP-MCM-41	TBAB	1
NH ₃ Cl-Zn/SBA-15	TBAB	8
TBAB	-	14
NH ₃ Cl-Zn/SBA-15	Ninguno	26

Condiciones de reacción: diepóxido de limoneno (1.963 mmol), cocatalizador (0.006 mmol), tolueno (11.66 mL), catalizador (0.0175 g), presión CO₂ (1 atm), temperatura (100°C), 18 h.

g) Espectro FTIR de la carbonatación empleando MCM-41: a continuación, se muestra el espectro IR obtenido mediante FTIR para la carbonatación empleando PVP/MCM-41.

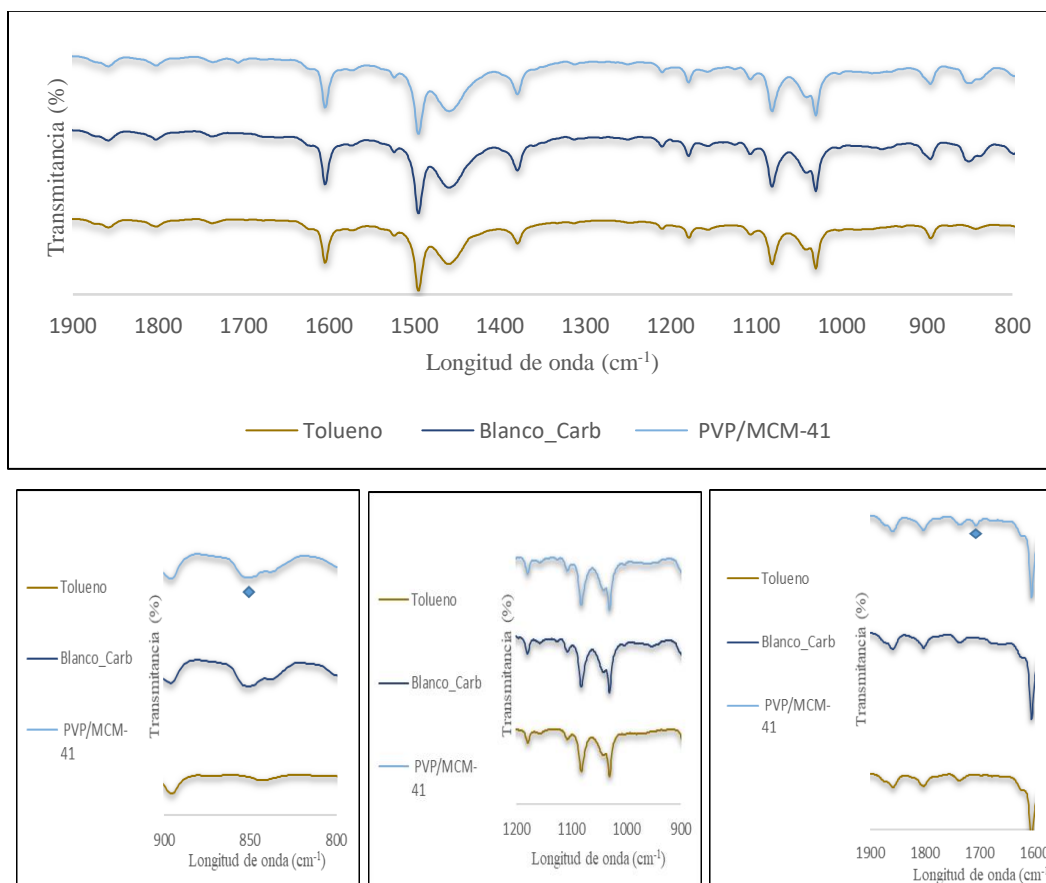


Fig 40. Espectro FTIR para la carbonatación empleando MCM-41

h) *Espectro FTIR de la carbonatación empleando $\text{NH}_3\text{Cl-Zn/SBA-15}$: en la (Fig 41) se muestra el análisis FTIR para la carbonatación, en la cual se empleó el catalizador $\text{NH}_3\text{Cl-Zn/SBA-15}$.*

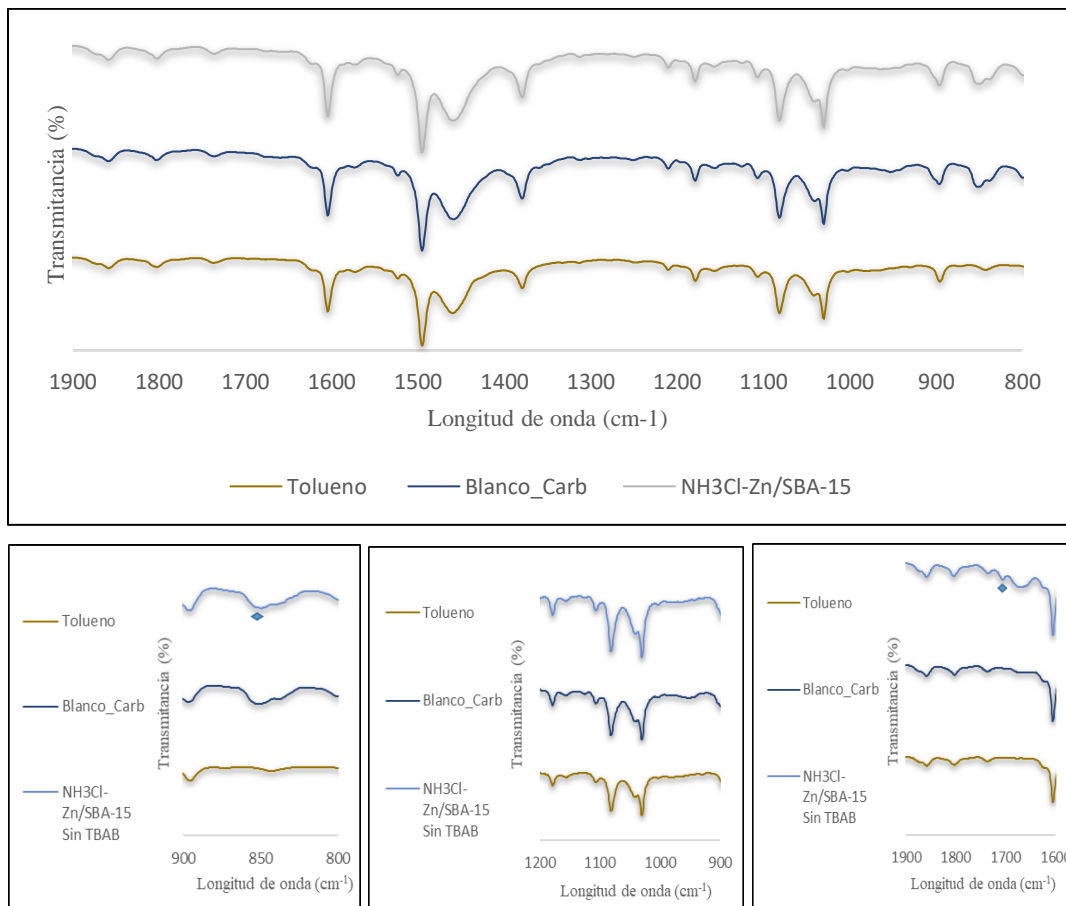


Fig 41. Espectro FTIR para la carbonatación empleando $\text{NH}_3\text{Cl-Zn/SBA-15}$

VIII. ANÁLISIS

A. Epoxidación de limoneno

Como se puede observar en las (**Fig 20, Fig 21 y Fig 22**) correspondiente a las tres primeras reacciones de epoxidación empleando PW-Amberlita como catalizador, la formación del epóxido de limoneno y el alcohol es común en las tres reacciones; sin embargo, la variabilidad de los otros productos está fuertemente influenciada por las impurezas presentes en el aceite rotoevaporado, comparado con el limoneno comercial como se evidencia en la (**Fig 18**), ya que este no fue purificado y por el contrario fue sometido a un tratamiento térmico que puede alterar la composición del mismo; ahora bien, dado que el porcentaje de estas impurezas se encuentra alrededor del 2% dichos productos pueden ser omitidos por su baja representatividad en la mezcla. Caso contrario sucede con el alcohol formado alrededor de los 8.653 min dado que este alcanza una selectividad importante en la mayoría de las reacciones, lo que contrasta con lo reportado por Barrera *et al.* [17] el cual establece que la utilización de este catalizador promueve altas conversiones y selectividades hacia el epóxido de limoneno.

Por otro lado, la aparición de este subproducto puede deberse al proceso de síntesis del catalizador; es decir, aunque el procedimiento se realizó de acuerdo con la metodología planteada, no hubo una adecuada incorporación del complejo sobre el intercambiador aniónico o también el exceso de humedad en el catalizador por la falta de más tiempo de secado debido a la sensibilidad del polioxomelato a base de tungsteno a la luz, puede desencadenar la aparición del alcohol por la presencia del agua y del agente oxidante empleado en la reacción; ya que, como se indica en [57] el epóxido puede sufrir una descomposición hidrolítica en presencia de iones H^+ y H_2O para formar el alcohol u otros subproductos.

La implementación de la segunda metodología de epoxidación usando MgO comercial como catalizador, da como resultado la formación del diepóxido de limoneno y de acuerdo con lo reportado en la **TABLA VII** presenta altas conversiones y selectividades; sin embargo, la utilización de solventes durante su síntesis suele representar un problema debido a la dificultad para separar el producto de interés de estos compuestos y dado que se debe someter la muestra a

calentamiento y presiones reducidas, esto puede desencadenar la formación de más subproductos como se evidencia en las (**Fig 24, Fig 25 y Fig 26**), no obstante, estos son poco representativos en comparación con el diepóxido formado. Es importante resaltar que la formación del diepóxido de limoneno es resultado de un exceso de catalizador y agente oxidante que permiten la conversión total del epóxido en su diepóxido con una alta selectividad como se especifica en [58].

Por otra parte, el cambio de solvente con el cual se realizan los lavados de la fase acuosa no tiene una incidencia directa sobre el proceso de reacción, ya que la formación del producto de interés se da en una etapa previa; sin embargo, se facilita la extracción de mismo y se promueve una mayor concentración del diepóxido a temperatura ambiente.

B. Carbonatación del epóxido de limoneno

1) Caracterización de los catalizadores: con el fin de caracterizar cada uno de los catalizadores que se probaron en la carbonatación, se empleó el FTIR para identificar los grupos funcionales presentes inicialmente en los materiales de soporte y posteriormente cuando son funcionalizados con PVP. De las (**Fig 27, Fig 28 y Fig 29**) se puede determinar que la PVP presenta bandas características alrededor de 3461 cm^{-1} debido al estiramiento de N-H; además se observa un pico alrededor de los 1423 cm^{-1} característico del estiramiento del C=N en el anillo, el cual concuerda con lo reportado en [27]; sin embargo, es mucho más evidente en soportes como la sílica y la SBA-15 y muy tenue en la MCM-41 lo que implica una mejor funcionalización en los primeros materiales y por ende mejores resultados de conversión, como en el caso de la sílica con el cual se obtiene un 15% comparado con el resultado obtenido al emplear la PVP/MCM-41 (1%) demostrando la importancia que tiene sobre el sistema catalítico una adecuada inmovilización del catalizador.

Ahora bien, en la (**Fig 30**) se presentan dos catalizadores, el $\text{NH}_2\text{-Zn/SBA-15}$ y el $\text{NH}_3\text{Cl-Zn/SBA 15}$. Este último presenta una banda características alrededor de los 1076 cm^{-1} debido estiramiento de los enlaces del Si-O de la estructura Si-O-Si; también es evidente que alrededor de los 960 cm^{-1} hay una respuesta causada por la funcionalización con los grupos NH_2 , ya que para el $\text{NH}_2\text{-Zn/SBA-15}$ se observa una disminución en la intensidad del pico, mientras que para el

$\text{NH}_3\text{Cl-Zn/SBA 15}$ esta tiende a aumentar y eso se debe a la sustitución del hidrógeno que forma el grupo silanol debido a la participación de estos grupos.

Por otro lado, la formación de un pico alrededor de los 1637 cm^{-1} demuestra que el grupo hidrofílico $-\text{OH}$ fue sustituido por el hidrofóbico $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$; además, la aparición del pico alrededor de 1560 cm^{-1} corresponde a la vibración de flexión simétrica del $-\text{NH}_2$, lo que sugiere el éxito del injerto de la amina orgánica en la superficie del catalizador Zn/SBA-15 . Ahora bien, tras la protonación del $\text{NH}_2\text{-Zn/SBA-15}$ por el HCl , aparecieron unos fuertes picos de absorción a aproximadamente 1617 cm^{-1} , que se atribuyen al catión $-\text{NH}_3^+$ de alquil amonio [55].

Otra técnica empleada para la caracterización de los catalizadores es en análisis SEM, en la cual un haz de electrones se hace pasar por las muestras para obtener imágenes de alta resolución como las que se muestran en las (**Fig 31**, **Fig 32** y **Fig 33**). De acuerdo con la (**Fig 31**) el material tiene una morfología irregular y su tamaño de partícula es bastante variable, lo que es también común para lo observado en la (**Fig 32**); sin embargo, en este material se logra evidenciar que las partículas se encuentra un poco más aglomeradas y que de acuerdo con [59] esto se debe al efecto de adhesión y envoltura del polímero (PVP). En la (**Fig 33**) se observa un material de mayor tamaño y con aglomeraciones localizadas; sin embargo, su forma es también bastante irregular.

2) *Reacciones de carbonatación*

De acuerdo con los resultados, las reacciones de carbonatación están fuertemente influenciadas por las condiciones de reacción. A partir de las (**Fig 34**, **Fig 35** y **Fig 36**) en las cuales se probaron los diferentes catalizadores, se observan bajas conversiones para el caso de la PVP/SiO_2 , PVP/MCM-41 y el $\text{NH}_3\text{Cl-Zn/SBA-15}$ ó por el contrario ninguna conversión como sucedió al probar la PVP/SBA-15 y esto puede atribuirse posiblemente a la baja concentración de PVP en los diferentes soportes.

Por otra parte, la utilización de un solvente volátil como el tolueno favorecía la concentración del sustrato dadas las condiciones de temperatura de trabajo; sin embargo, a pesar de que el sistema tenía incorporado un condensador parte de este se arrastraba con el dióxido de

carbono hacia el globo que suministraba el gas, el cual, aunque pareciera consumirse no es posible garantizar debido a las fugas que pudieran existir en el sistema de reacción.

Ahora bien, de acuerdo a la (**Fig 38**), en la cual se aumentó la cantidad del cocatalizador empleado y se omitió el uso de un catalizador, se puede establecer que efectivamente, este sí favorece la conversión del sustrato, dado que dicho valor es superior a lo obtenido usando PVP/MCM-41 ó que además, la conversión alcanzada con uno de los materiales mesoporosos (PVP/SiO₂) fue sustancialmente superior en comparación con los demás materiales mesoporosos gracias al papel que desempeña este compuesto en el sistema de reacción; sin embargo, caso contrario sucede con el NH₃Cl-Zn/SBA-15, ya que de acuerdo con la (**Fig 39**), con solo uso del catalizador, se alcanzó una conversión del 26% mientras que empleando ambos reactivos la conversión alcanzada fue del 8%; es decir hay una inhibición en el sistema cuando se emplean juntas estas sustancias.

Finalmente, a partir de los espectros obtenidos mediante FITR para cada una de las reacciones de carbonatación es posible apreciar las bandas características del tolueno debido al exceso de este reactivo en el sistema y aunque se esperaría que con aquellos catalizadores en los que se tuvo conversión se evidenciara la banda característica de los carbonatos alrededor de los 1800 cm⁻¹ no es posible debido al solapamiento que se presenta con los picos del solvente en ese rango del espectro; sin embargo, es posible apreciar el pico del diepóxido alrededor de los 845 cm⁻¹ en cada una de las reacciones de carbonatación, aunque para el NH₃Cl-Zn/SBA-15 se observa un pico alrededor de 1706 cm⁻¹.

IX. CONCLUSIONES

- Se logró determinar y poner en práctica las diferentes metodologías de síntesis para los cuatro catalizadores probados para la reacción de carbonatación, ya que de acuerdo con la caracterización de estos fue posible soportar la PVP en diferentes materiales mesoporosos y obtener conversión con alguno de estos.
- La síntesis del epóxido de limoneno está fuertemente influenciada por el tipo de catalizador, su concentración y la cantidad de agente oxidante empleado puesto que se logró la obtención del diepóxido de limoneno el cual es resultado de la transformación del epóxido por el exceso de agente oxidante.
- De acuerdo con los resultados de carbonatación con el bromuro de tetra-n-butilamonio (TBAB) se logró determinar a partir de la conversión alcanzada (14%) que este tiene una influencia importante sobre el sistema de reacción y favorece significativamente la conversión del sustrato.
- Se logró establecer cuantitativamente, que se obtiene una mayor conversión (26%) empleando solamente el catalizador $\text{NH}_3\text{Cl-Zn/SBA-15}$ en comparación con la síntesis realizada para el mismo catalizador y el bromuro de tetra-n-butilamonio como cocatalizador, en la cual se alcanza solo una tercera parte del valor reportado anteriormente. Esto permite establecer que por sí sólo, el catalizador puede llegar a ser eficiente para el proceso de carbonatación del limoneno bajo las condiciones adecuadas de reacción, lo que representa un avance importante en cuanto a la eficiencia del proceso.

X. RECOMENDACIONES

Se recomienda variar la temperatura, presión y cantidad de catalizador para determinar las mejores condiciones de proceso empleando PVP/SiO₂ y NH₃Cl-Zn/SBA-15; además, ante la presencia del solvente en el sistema, se sugiere dejar la muestra durante 3 días a temperatura ambiente para que el solvente residual abandone el sistema aprovechando su volatilidad.

Por otra parte, con el fin de obtener un substrato más puro, se recomienda purificar los productos obtenidos en la síntesis del diepóxido empleando cromatografía en columna, al igual que se sugiere realizar una curva de calibración con un estándar interno para un mejor seguimiento en la conversión del diepóxido.

Así mismo, con la finalidad de realizar un mejor seguimiento a la formación del carbonato cíclico se recomienda emplear como prueba adicional, espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR) para ¹H y ¹³C.

REFERENCIAS

- [1] A. A. Marciniak, K. J. Lamb, L. P. Ozorio, C. J. A. Mota, and M. North, "Heterogeneous catalysts for cyclic carbonate synthesis from carbon dioxide and epoxides," *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 26, p. 100365, 2020, doi: 10.1016/j.cogsc.2020.100365.
- [2] Abdul Rehman, "Synthesis of Limonene and Styrene Carbonate via CO₂ Cycloaddition," no. November, 2019.
- [3] A. Rehman *et al.*, "Synthesis of trans-limonene bis-epoxide by stereoselective epoxidation of (R)-(+)-limonene," *J. Environ. Chem. Eng.*, no. July, p. 104680, 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104680.
- [4] "Terpenes - Knovel." [Online]. Available: <https://app.knovel.com/>. [Accessed: 15-Feb-2021].
- [5] "essential oil - Knovel." [Online]. Available: <https://app.knovel.com>. [Accessed: 22-Feb-2021].
- [6] R. Ciriminna, M. Lomeli Rodriguez, P. Demma Carà, J. A. Lopez Sanchez, and M. Pagliaro, "Limonene: A versatile chemical of the bioeconomy," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 97, pp. 15288–15296, 2014, doi: 10.1039/c4cc06147k.
- [7] "Epoxides - Knovel." [Online]. Available: <https://app.knovel.com>. [Accessed: 16-Feb-2021].
- [8] J. McMurry, "Química Orgánica." 1990.
- [9] R. Hoffmann and R. Woodward, "Selection Rules for Concerted Cycloaddition Reactions," *J. Am. Chem. Soc.*, p. 2046, 1965.
- [10] A. Rehman, F. Saleem, F. Javed, A. Ikhlaq, S. W. Ahmad, and A. Harvey, "Recent advances in the synthesis of cyclic carbonates via CO₂ cycloaddition to epoxides," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 2, p. 105113, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105113.
- [11] E. D. Dikio and A. M. Farah, "Synthesis, Characterization and Comparative Study of Copper and Zinc Metal Organic Frameworks," *Chem. Sci. Trans.*, vol. 2, no. 4, pp. 1386–1394, 2013, doi: 10.7598/cst2013.520.
- [12] L. Paseta, G. Potier, S. Sorribas, and J. Coronas, "Solventless synthesis of MOFs at high pressure," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 4, no. 7, pp. 3780–3785, 2016, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b00473.
- [13] U. de V. Departamento de Química Física, "Espectroscopia de resonancia magnética nuclear," *Fundam. Química Orgánica*, pp. 193–207, 2011.
- [14] D. A. Skoog, D. M. West, J. Holler, and S. R. Crouch, *Fundamentos de Química Analítica*, Novena edi. 2015.
- [15] A. L. Villa, F. Taborda, and C. Montes De Correa, "Kinetics of limonene epoxidation by hydrogen peroxide on PW-Amberlite," 2002.

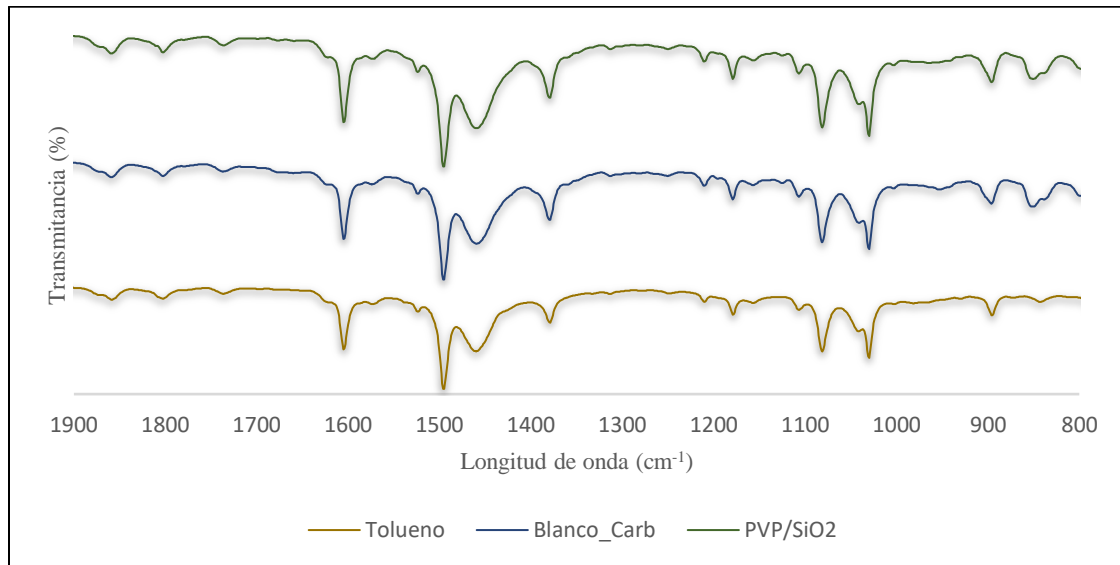
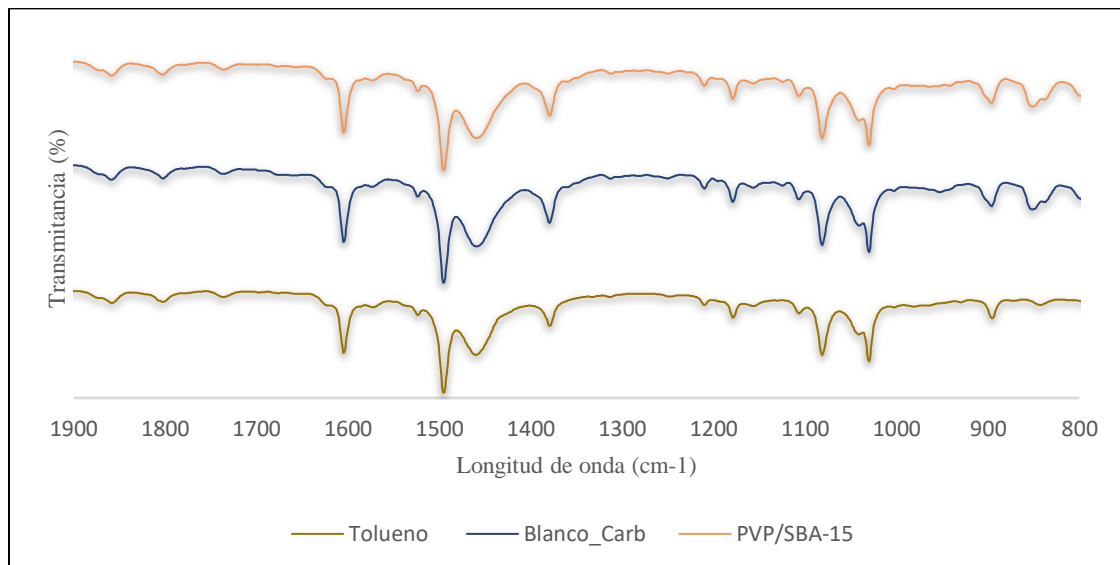
- [16] A. L. Villa de P., B. F. Sels, D. E. De Vos, and P. A. Jacobs, "A heterogeneous tungsten catalyst for epoxidation of terpenes and tungsten-catalyzed synthesis of acid-sensitive terpene epoxides," *J. Org. Chem.*, vol. 64, no. 19, pp. 7267–7270, 1999, doi: 10.1021/jo990790z.
- [17] R. B. Zapata, P. Aída Luz Villa De, and C. M. De Correa, "Estudio de la desactivación del catalizador PW-amberlita en la epoxidación de limoneno con peróxido de hidrógeno," *Ing. e Investig.*, vol. 29, no. 3, pp. 13–16, 2009.
- [18] R. B. Zapata, A. L. Villa, and C. M. De Correa, "Kinetic modeling of limonene epoxidation over PW-Amberlite," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 2, pp. 647–653, 2009, doi: 10.1021/ie800822n.
- [19] E. Niño-Arrieta, A. L. Villa-Holguín, E. A. Alarcón-Durango, A. Talavera-López, S. A. Gómez-Torres, and G. A. Fuentes-Zurita, "Limonene epoxidation in aqueous phase over Ti/KIT-6," *Rev. Fac. Ing.*, no. 88, pp. 74–79, 2018, doi: 10.17533/UDEA.REDIN.N88A08.
- [20] P. P. Pescarmona, "Cyclic carbonates synthesised from CO₂: applications, challenges and recent research trends," *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, vol. 29, p. 100457, 2021, doi: 10.1016/j.cogsc.2021.100457.
- [21] S. R. Jagtap, V. P. Rajee, S. D. Samant, and B. M. Bhanage, "Silica supported polyvinyl pyridine as a highly active heterogeneous base catalyst for the synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 266, no. 1–2, pp. 69–74, 2007, doi: 10.1016/j.molcata.2006.10.033.
- [22] A. C. Kathalikkattil, R. Roshan, J. Tharun, and R. Babu, "for A Sustainable Protocol for the Spontaneous Synthesis of Zinc-Glutamate MOF : Efficient Catalyst for Room Temperature CO₂ Fixation Reactions in," 2015.
- [23] G. Zhang, G. Wei, Z. Liu, S. R. J. Oliver, and H. Fei, "A Robust Sulfonate-Based Metal-Organic Framework with Permanent Porosity for Efficient CO₂ Capture and Conversion," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 17, pp. 6276–6281, 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b02511.
- [24] M. Ahmed and A. Sakthivel, "Preparation of cyclic carbonate via cycloaddition of CO₂ on epoxide using amine-functionalized SAPO-34 as catalyst," *J. CO₂ Util.*, vol. 22, no. October, pp. 392–399, 2017, doi: 10.1016/j.jcou.2017.10.021.
- [25] S. Zhang *et al.*, "Metal-free amino-incorporated organosilica nanotubes for cooperative catalysis in the cycloaddition of CO₂ to epoxides," *Catal. Today*, vol. 324, pp. 59–65, 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2018.07.004.
- [26] P. R. Tambe and G. D. Yadav, "Heterogeneous cycloaddition of styrene oxide with carbon dioxide for synthesis of styrene carbonate using reusable lanthanum–zirconium mixed oxide as catalyst," *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 20, no. 2, pp. 345–356, 2018, doi: 10.1007/s10098-017-1475-1.
- [27] S. Zhang, H. Zhang, F. Cao, Y. Ma, and Y. Qu, "Catalytic Behavior of Graphene Oxides for Converting CO₂ into Cyclic Carbonates at One Atmospheric Pressure," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 3, pp. 4204–4211, 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b04600.
- [28] H. Xie, H. Duan, S. Li, and S. Zhang, "The effective synthesis of propylene carbonate

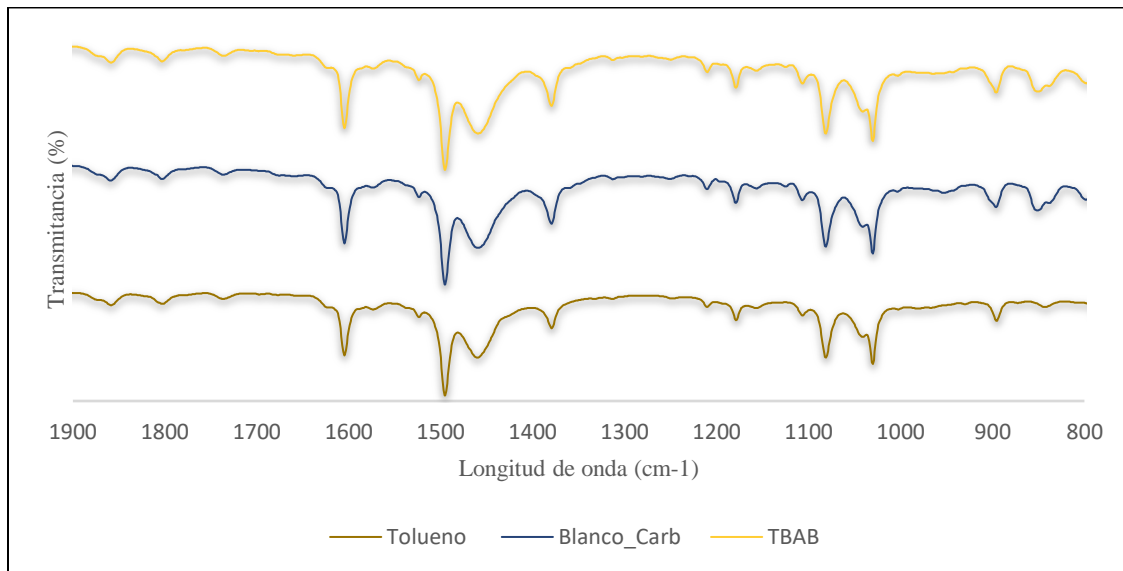
- catalyzed by silica-supported hexaalkylguanidinium chloride,” *New J. Chem.*, vol. 29, no. 9, pp. 1199–1203, 2005, doi: 10.1039/b504822b.
- [29] K. Motokura, S. Itagaki, Y. Iwasawa, A. Miyaji, and T. Baba, “Silica-supported aminopyridinium halides for catalytic transformations of epoxides to cyclic carbonates under atmospheric pressure of carbon dioxide,” *Green Chem.*, vol. 11, no. 11, pp. 1876–1880, 2009, doi: 10.1039/b916764c.
- [30] K. A. Maltby, M. Hutchby, P. Plucinski, M. G. Davidson, and U. Hintermair, “Selective Catalytic Synthesis of 1,2- and 8,9-Cyclic Limonene Carbonates as Versatile Building Blocks for Novel Hydroxyurethanes,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 26, no. 33, pp. 7405–7415, 2020, doi: 10.1002/chem.201905561.
- [31] H. Y. Cho, D. A. Yang, J. Kim, S. Y. Jeong, and W. S. Ahn, “CO₂ adsorption and catalytic application of Co-MOF-74 synthesized by microwave heating,” *Catal. Today*, vol. 185, no. 1, pp. 35–40, 2012, doi: 10.1016/j.cattod.2011.08.019.
- [32] P. Patel, B. Parmar, R. S. Pillai, A. Ansari, N. ul H. Khan, and E. Suresh, “CO₂ fixation by cycloaddition of mono/disubstituted epoxides using acyl amide decorated Co(II) MOF as a synergistic heterogeneous catalyst,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 590, no. ii, p. 117375, 2020, doi: 10.1016/j.apcata.2019.117375.
- [33] D. Prasad, K. N. Patil, J. T. Bhanushali, B. M. Nagaraja, and A. H. Jadhav, “Sustainable fixation of CO₂ into epoxides to form cyclic carbonates using hollow marigold CuCo₂O₄ spinel microspheres as a robust catalyst,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 9, no. 16, pp. 4393–4412, 2019, doi: 10.1039/c9cy00945k.
- [34] A. Rehman, A. M. López Fernández, M. F. M. Gunam Resul, and A. Harvey, “Highly selective, sustainable synthesis of limonene cyclic carbonate from bio-based limonene oxide and CO₂: A kinetic study,” *J. CO₂ Util.*, vol. 29, no. June 2018, pp. 126–133, 2019, doi: 10.1016/j.jcou.2018.12.001.
- [35] L. Longwitz, J. Steinbauer, A. Spannenberg, and T. Werner, “Calcium-Based Catalytic System for the Synthesis of Bio-Derived Cyclic Carbonates under Mild Conditions,” *ACS Catal.*, vol. 8, no. 1, pp. 665–672, 2018, doi: 10.1021/acscatal.7b03367.
- [36] G. Fiorani *et al.*, “Catalytic Coupling of Carbon Dioxide with Terpene Scaffolds: Access to Challenging Bio-Based Organic Carbonates,” *ChemSusChem*, vol. 9, no. 11, pp. 1304–1311, 2016, doi: 10.1002/cssc.201600238.
- [37] J. Martínez, J. Fernández-Baeza, L. F. Sánchez-Barba, J. A. Castro-Osma, A. Lara-Sánchez, and A. Otero, “An Efficient and Versatile Lanthanum Heteroscorpionate Catalyst for Carbon Dioxide Fixation into Cyclic Carbonates,” *ChemSusChem*, vol. 10, no. 14, pp. 2886–2890, 2017, doi: 10.1002/cssc.201700898.
- [38] C. Y. Li *et al.*, “Synthesis and characterization of trimetallic cobalt, zinc and nickel complexes containing amine-bis(benzotriazole phenolate) ligands: Efficient catalysts for coupling of carbon dioxide with epoxides,” *Dalt. Trans.*, vol. 46, no. 44, pp. 15399–15406, 2017, doi: 10.1039/c7dt02841e.
- [39] F. De La Cruz-Martínez *et al.*, “Synthesis of Bio-Derived Cyclic Carbonates from

- Renewable Resources,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 24, pp. 20126–20138, 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b06016.
- [40] A. J. Kamphuis, F. Milocco, L. Koiter, P. P. Pescarmona, and E. Otten, “Highly Selective Single-Component Formazanate Ferrate(II) Catalysts for the Conversion of CO₂ into Cyclic Carbonates,” *ChemSusChem*, vol. 12, no. 15, pp. 3635–3641, 2019, doi: 10.1002/cssc.201900740.
- [41] M. Bähr, A. Bitto, and R. Mülhaupt, “Cyclic limonene dicarbonate as a new monomer for non-isocyanate oligo- and polyurethanes (NIPU) based upon terpenes,” *Green Chem.*, vol. 14, no. 5, pp. 1447–1454, 2012, doi: 10.1039/c2gc35099h.
- [42] A. L. Villa De P, F. Taborda A, and C. Montes De Correa, “Kinetics of limonene epoxidation by hydrogen peroxide on PW-Amberlite,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 185, no. 1–2, pp. 269–277, 2002, doi: 10.1016/S1381-1169(02)00077-8.
- [43] C. Venturello, R. D’Aloisio, J. C. J. Bart, and M. Ricci, “A New peroxotungsten heteropoly anion with special oxidizing properties: synthesis and structure of tetrahexylammonium tetra(diperoxotungsto)phosphate(3-),” *J. Mol. Catal.*, vol. 32, no. 1, pp. 107–110, 1985, doi: 10.1016/0304-5102(85)85037-9.
- [44] B. F. Sels, A. L. Villa, D. Hoegaerts, D. E. De Vos, and P. A. Jacobs, “Application of heterogenized oxidation catalysts to reactions of terpenic and other olefins with H₂O₂,” *Top. Catal.*, vol. 13, no. 3, pp. 223–229, 2000, doi: 10.1023/A:1009046703320.
- [45] A. L. Villa, “Epoxidation of Monoterpenes by Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Systems,” University of Leuven, 2000.
- [46] D. García, M. Jaramillo, F. Bustamante, A. L. Villa, and E. Alarcón, “Epoxidation of β -pinene with a highly-active and low-cost catalyst,” *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 38, no. 1, pp. 89–100, 2021, doi: 10.1007/s43153-020-00078-y.
- [47] G. N. Bondarenko, O. G. Ganina, A. A. Lysova, V. P. Fedin, and I. P. Beletskaya, “Cyclic carbonates synthesis from epoxides and CO₂ over NiIC-10 metal-organic frameworks,” *J. CO₂ Util.*, vol. 53, no. September, p. 101718, 2021, doi: 10.1016/j.jcou.2021.101718.
- [48] M. Grün, K. K. Unger, A. Matsumoto, and K. Tsutsumi, “Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 27, no. 2–3, pp. 207–216, 1999, doi: 10.1016/S1387-1811(98)00255-8.
- [49] P. Shah, A. V. Ramaswamy, K. Lazar, and V. Ramaswamy, “Synthesis and characterization of tin oxide-modified mesoporous SBA-15 molecular sieves and catalytic activity in transesterification reaction,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 273, no. 1–2, pp. 239–248, 2004, doi: 10.1016/j.apcata.2004.06.039.
- [50] J. E. Sánchez-Velandia and A. L. Villa, “Isomerization of A- and B- pinene epoxides over Fe or Cu supported MCM-41 and SBA-15 materials,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 580, no. April, pp. 17–27, 2019, doi: 10.1016/j.apcata.2019.04.029.
- [51] I. Made Joni, Rukiah, and C. Panatarani, “Synthesis of silica particles by precipitation method of sodium silicate: Effect of temperature, pH and mixing technique,” *AIP Conf.*

- Proc.*, vol. 2219, no. May, 2020, doi: 10.1063/5.0003074.
- [52] L. . González, S. . Arango, and J. . Echavarría, “Reducción catalítica selectiva de óxidos de nitrógeno sobre Pd-Pt-H-Mordenita usando metano como agente reductor,” Universidad de Antioquia, 1999.
- [53] A. S. Maria Chong and X. S. Zhao, “Functionalization of SBA-15 with APTES and Characterization of Functionalized Materials,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 46, pp. 12650–12657, 2003, doi: 10.1021/jp035877+.
- [54] Y. M. Wang, Z. Y. Wu, Y. L. Wei, and J. H. Zhu, “In situ coating metal oxide on SBA-15 in one-pot synthesis,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 84, no. 1–3, pp. 127–136, 2005, doi: 10.1016/j.micromeso.2005.05.024.
- [55] M. Liu, B. Liu, L. Liang, F. Wang, L. Shi, and J. Sun, “Design of bifunctional NH₃I-Zn/SBA-15 single-component heterogeneous catalyst for chemical fixation of carbon dioxide to cyclic carbonates,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 418–419, pp. 78–85, 2016, doi: 10.1016/j.molcata.2016.03.037.
- [56] R. B. Zapata, A. L. Villa, C. M. de Correa, and C. T. Williams, “In situ Fourier transform infrared spectroscopic studies of limonene epoxidation over PW-Amberlite,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 365, no. 1, pp. 42–47, 2009, doi: 10.1016/j.apcata.2009.05.047.
- [57] M. F. Mukhtar Gunam Result, A. Rehman, A. M. López Fernández, V. C. Eze, and A. P. Harvey, “Development of rapid and selective epoxidation of α -pinene using single-step addition of H₂O₂ in an organic solvent-free process,” *RSC Adv.*, vol. 11, no. 52, pp. 33027–33035, 2021, doi: 10.1039/d1ra05940h.
- [58] A. J. Bonon, J. O. Bahú, B. C. Klein, D. Mandelli, and R. M. Filho, “Green production of limonene diepoxide for potential biomedical applications,” *Catal. Today*, vol. 388–389, pp. 288–300, 2022, doi: 10.1016/j.cattod.2020.06.030.
- [59] M. A. Betiha, Y. M. Moustafa, M. F. El-Shahat, and E. Rafik, “Polyvinylpyrrolidone-Aminopropyl-SBA-15 schiff Base hybrid for efficient removal of divalent heavy metal cations from wastewater,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 397, no. November 2019, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122675.

ANEXOS

Anexo A. Espectro FTIR para la carbonatación empleando PVP/SiO₂*Anexo B.* Espectro FTIR para la carbonatación empleando PVP/SBA-15

Anexo C. Espectro FTIR para la carbonatación empleando TBAB*Anexo D. Espectro FTIR para la carbonatación empleando NH₃Cl-Zn/SBA-15 sin TBAB*