

Fotooxidación de timol y valenceno con dioxo-dicloro (4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina)
molibdeno (VI)/TiO₂ usando CO₂ supercrítico como disolvente

Jane Angelica Neira Dulcey

Trabajo de Grado para Optar al Título de Magíster en Química

Director

Fernando Martínez Ortega

Docteur en Chimie

Codirector

Henry Martínez Quiñonez

Doctor en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Maestría en Química

Bucaramanga

2023

A Dios y a cada uno de ustedes por su apoyo incondicional

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Industrial de Santander por haberme aceptado y abierto las puertas de su seno científico para seguir estudiando lo que tanto me apasiona, así como también a los docentes que me brindaron sus conocimientos y apoyo durante la maestría.

Al Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación, Ministerio de Educación Nacional, Ministerio de Industria, Comercio y Turismo e ICETEX, Programa Ecosistema Científico-Colombia Científica del Fondo Francisco José de Caldas; Subvención RC-FP44842-212-2018 por su financiamiento. Así como Al Programa Bio-Reto XXI 15:50, Proyecto 5 por brindarme la oportunidad de adquirir conocimiento, experiencia profesional y científica.

A mi director Fernando Martínez y a mi codirector Henry Martínez por sus conocimientos, dedicación, paciencia, apoyo, y experiencias científicas durante la investigación.

Al parque tecnológico Guatiguará y al Centro de Investigaciones en Catálisis, CICAT, por acogerme y brindarme la oportunidad de realizar el proyecto en sus instalaciones.

A los grupos de investigación CICAT, LEAM, CENIVAM, al Laboratorio Instrumental de Análisis Químico, y al Laboratorio en Ciencia de Superficies por sus servicios prestados gratuitamente.

A mi Familia, colegas y amigos, por la compañía, apoyo, fortalecer mis conocimientos y experiencias tanto científicas como para la vida.

Y para finalizar, a toda la Comunidad UIS que hicieron su aporte para que pudiera culminar mis estudios de Magíster en Química.

Contenido

	Pág.
Introducción	21
1. Objetivos	26
1.1 Objetivo General	26
1.2 Objetivos Específicos.....	26
2. Marco Teórico.....	27
2.1 Disolventes No Convencionales	27
2.1.1 Fluidos Supercríticos	27
2.1.1.1 Dióxido de Carbono Supercrítico.	29
2.1.2 Fluidos Supercríticos en Catálisis Heterogénea.....	29
2.2 Fotocatálisis Heterogénea	31
2.2.1 Transferencia de Átomos de Oxígeno (TAO).....	32
2.2.1.1 Transferencia de Átomos de Oxígeno Foto-inducido.....	33
2.3 Timol y Valenceno.....	35
3. Estado del Arte.....	37
4. Metodología	51
4.1 Revisión Bibliográfica	52
4.2 Preparación de Catalizadores	52
4.2.1 Síntesis de Soportes de TiO ₂	53
4.2.1.1 Soporte de Nanotubos de TiO ₂	53
4.2.1.2 Soporte de Nanopartículas de TiO ₂ aminadas.	53

4.2.2 Preparación de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(2,2' \text{-bipiridina-4,4' -dicarboxilato})/\text{TiO}_2$	54
4.3 Caracterización de los Soportes y Catalizadores	55
4.3.1 Difracción de Rayos X.....	56
4.3.2 Espectroscopía Raman.....	56
4.3.3 Resonancia Magnética Nuclear.....	56
4.3.4 Fisisorción de Nitrógeno.....	57
4.3.5 Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa	57
4.3.6 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X.....	57
4.3.7 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	58
4.3.8 Espectrofotometría de Absorción Atómica.....	58
4.3.9 Termogravimetría	59
4.4 Caracterización de Lámparas y LEDs.....	59
4.4.1 Determinación del Flujo Fotónico Incidente	59
4.4.1.1 Curva de calibración del KSCN.....	60
4.4.1.2 Fotólisis de la Sal de Reinecke.	60
4.5 Reacciones de Fotooxidación de Terpenos con Acetonitrilo como Disolvente	61
4.5.1 Curvas de Calibración.....	61
4.5.2 Blancos de Reacciones.....	61
4.5.3 Fotooxidación de Terpenos.....	62
4.6 Reacciones de Fotooxidación de Terpenos con scCO_2 como Disolvente.....	62
4.6.1 Blancos de Reacciones.....	63
4.6.2 Fotooxidación de Terpenos.....	64
4.7 Recuperación de Catalizador	64

4.8 Monitoreo de la Reacción e identificación de productos.....	64
5. Resultados y Discusión.....	65
5.1 Caracterización de los soportes de TiO ₂ y los Catalizadores.....	65
5.1.1 Difracción de Rayos X.....	65
5.1.2 Espectroscopía Raman.....	67
5.1.3 Espectroscopía Infrarroja.....	69
5.1.4 Resonancia Magnética Nuclear.....	70
5.1.5 Fisisorción de Nitrógeno.....	77
5.1.6 Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa.....	80
5.1.7 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X.....	83
5.1.8 Microscopia Electrónica de Transmisión.....	87
5.1.9 Termogravimetría.....	88
5.1.9.1 Densidad Superficial de Grupos OH's del TiO ₂	88
5.1.9.2 Cuantificación del complejo de dioxo-Mo/TiO ₂ por TGA.....	90
5.1.10 Espectrofotometría de Absorción Atómica de Molibdeno.....	92
5.2 Caracterización de Lámparas y LEDs.....	94
5.2.1 Determinación del Flujo Fotónico Incidente.....	94
5.3 Reacciones de Fotooxidación de Terpenos con Acetonitrilo como Disolvente.....	99
5.3.1 Blancos de Reacción de los terpenos.....	100
5.3.2 Fotooxidación de Terpenos.....	102
5.3.2.1 Fotooxidación de Valenceno.....	102
5.3.2.2 Fotooxidación de Timol.....	104
5.3.2.3 Fotooxidación de Valenceno y Timol.....	106

5.3.3 Uso de Trampas en la Fotooxidación de Valenceno y Timol.....	107
5.4 Reacciones de Fotooxidación de Terpenos con scCO ₂ como Disolvente.....	109
5.4.1 Blancos de Reacción de Valenceno	110
5.4.2 Ensayos preliminares para la Fotooxidación de Valenceno	112
5.4.3 Fotooxidación de Valenceno.....	114
5.4.4 Blancos de Reacción y ensayos preliminares de Timol.....	116
5.4.5 Fotooxidación de Timol.....	120
5.5 Identificación de Productos en la Fotooxidación Catalítica de Terpenos.....	123
5.5.1 Identificación de Productos de la Fotooxidación de Valenceno	123
5.5.2 Identificación de Productos de la Fotooxidación de Timol	123
5. 6 Esquemas de la Fotooxidación Catalítica de Terpenos.....	124
5.6.1 Esquema de la Fotooxidación de Valenceno	124
5.6.2 Esquema de la Fotooxidación de Timol.....	125
6. Conclusiones.....	127
7. Recomendaciones	129
8. Divulgación de Resultados	130
Referencias Bibliográficas	131
Apéndices.....	155

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Temperatura, presión y densidad crítica de los compuestos más utilizados en tecnología supercrítica.	28
Tabla 2. Propiedades texturales de los catalizadores obtenidas por fisisorción de nitrógeno	77
Tabla 3. Datos para hallar la densidad de grupos OH's, temperatura de 120 a 600 °C.....	89
Tabla 4. Datos de Absorción Atómica de Mo para determinar la cantidad de dioxo-Mo anclado a TiO ₂	94
Tabla 5. Resumen del flujo fotónico de las lámparas y LEDs evaluados.	97
Tabla 6. Resumen de la eficiencia fotónica de las lámparas y LEDs en la fotooxidación de valenceno.	99
Tabla 7. Propiedades de transporte del CO ₂ variando presión y temperatura.	109

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Secuencia de pasos físicos y químicos que ocurren en una reacción catalítica heterogénea gas/líquido y fluido supercrítico.	30
Figura 2. Oxidación del sustrato: Proceso TAO estequiométrico y catalítico mediado por un dióxido-Mo.....	32
Figura 3. Esquema del ataque del enlace π de la olefina.	33
Figura 4. Esquema de la transferencia de electrones del semiconductor hacia el enlace metal-oxo geminal y la transferencia del O hacia el doble enlace $C=C$	34
Figura 5. Esquema del ciclo catalítico de la TAO-fotoinducida desde la unidad $MoO_2^{(VI)}$ al ciclohexeno.	35
Figura 6. Estructuras del valenceno y timol.....	36
Figura 7. Relación de número publicaciones del 2005-2020 (Izquierda). Porcentaje de publicaciones por áreas de investigación (Derecha). Fecha de búsqueda: 27 de mayo de 2020..	38
Figura 8. Reacciones de Transferencia de Átomos de Oxígeno mediada con complejos de dióxido-Mo(VI) usando TBHP como oxidante.....	41
Figura 9. Incorporación del complejo $Mo(VI)O_2Cl_2$ en el MOF a) UiO-67 y b) UIO-67 intercambiado con titanio.....	43
Figura 10. Relación del número de publicaciones en el período 2010-2020 (Izquierda). Porcentaje de publicaciones por áreas de investigación (Derecha). Fecha de búsqueda: 28 de mayo de 2020.....	44

Figura 11. Relación del número de publicaciones en el período 2005-2020 (Izquierda). Porcentaje de publicaciones por áreas de investigación (Derecha). Fecha de búsqueda: 29 de mayo de 2020.....	47
Figura 12. Relación del número publicaciones 2000-2020(Izquierda). Porcentaje de publicaciones por áreas de investigación (Derecha). Fecha de búsqueda: 30 de mayo de 2020..	49
Figura 13. Metodología general del proyecto de investigación.....	51
Figura 14. Síntesis del Soporte de NTsTiO ₂	53
Figura 15. Síntesis del Soporte de NPsTiO ₂	54
Figura 16. Síntesis del Complejo dioxo-molibdeno/TiO ₂	55
Figura 17. Esquema del sistema de reacción general.	63
Figura 18. Patrones de DRX de los soportes de TiO ₂	67
Figura 19. Espectros Raman de los soportes de TiO ₂	68
Figura 20. Espectros Raman de los catalizadores.....	69
Figura 21. Espectros Infrarrojos de reflectancia total (ATR-FTIR) de (a) nanotubos de TiO ₂ , (b) MoNTsTiO ₂ , (c) nanopartículas de TiO ₂ y (d) MoNPsTiO ₂ calcinados.....	70
Figura 22. Espectro de RMN ¹³ C del ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico.....	71
Figura 23. Espectro de RMN ¹ H del ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico.....	72
Figura 24. Espectro de RMN ¹³ C del 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxitrimetilsilil.....	73
Figura 25. Espectro de RMN ¹ H del 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxitrimetilsilil.....	74
Figura 26. Espectro de RMN ¹³ C del MoO ₂ Cl ₂ (2,2'-bipiridina-4,4'-dicarbotrimetilsilil).	75
Figura 27. Espectro de RMN ¹ H del MoO ₂ Cl ₂ (2,2'-bipiridina-4,4'-dicarbotrimetilsilil).....	76
Figura 28. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K y distribución de tamaño de poro para los soportes de TiO ₂	77

Figura 29. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ a 77 K y distribución de tamaño de poro para los catalizadores.	78
Figura 30. Espectros de absorbancia vs longitud de onda para los soportes de TiO ₂	80
Figura 31. Función de Kubelka-Munk vs energía fotónica para los soportes de TiO ₂	81
Figura 32. Espectros de absorbancia vs longitud de onda de los catalizadores.....	81
Figura 33. Función Kubelka-Munk vs energía fotónica de los catalizadores.....	82
Figura 34. Región de la banda de valencia XPS para (a) NPsTiO ₂ , (b) NTsTiO ₂ y (c) NPsTiO ₂ aminadas.	84
Figura 35. Señal N 1s para: a) NPsTiO ₂ aminadas, b) NPsTiO ₂ y c) NTsTiO ₂ analizadas por XPS.	85
Figura 36. Señal Ti 2p analizadas por XPS para: a) NTsTiO ₂ , b) NPsTiO ₂ y c) NPsTiO ₂ aminadas.	86
Figura 37. Diagrama de bandas para los soportes TiO ₂ : (a) NPsTiO ₂ aminadas (a-TNPs), (b) NPsTiO ₂ (TNPs) y (c) NTsTiO ₂ (TNTs).	87
Figura 38. Micrografía TEM y distribución del diámetro de los NTsTiO ₂ y NPsTiO ₂ aminadas.	88
Figura 39. Análisis termogravimétrico para los soportes de TiO ₂	91
Figura 40. Análisis termogravimétrico para los catalizadores.....	91
Figura 41. Evolución de la concentración del ión tiocianato para las lámparas de 365 nm (izquierda) y 400 nm (derecha) potencia 1 W, y los LEDs de 365 nm (abajo) potencia 6 W.....	95
Figura 42. (a) Curvas de la fotooxidación de valenceno durante 5 h de reacción. (b) Selectividad y conversión después de 5 h para la fotooxidación de valenceno.....	98
Figura 43. Selectividad y conversión para los blancos de reacción después de 5 h de reacción para la fotooxidación de (a) Valenceno y (b) Timol.....	100

- Figura 44. Selectividad y conversión para los soportes de TiO_2 después de 5 h de reacción para la fotooxidación de (a) Valenceno y (b) Timol..... 101
- Figura 45. (a) Selectividad y conversión para la fotooxidación de valenceno con los catalizadores ($\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$) e irradiación (UV o Visible) después de 9 h de reacción, (b) Curvas de fotooxidación de valenceno durante 9 h de reacción. 102
- Figura 46. (a) Selectividad y conversión para la fotooxidación de timol con los catalizadores ($\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ y TiO_2) e irradiación (UV o Visible), (b) Curvas de fotooxidación de timol durante 9 h..... 105
- Figura 47. Curvas de fotooxidación durante 16 h para: a) valenceno con el catalizador $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ y b) timol con el catalizador TiO_2 , radiación UV o Vis (Condiciones de reacción: 15 mg de TiO_2 , sustrato: 1×10^{-2} M; disolvente: CH_3CN , oxidante: O_2 , presión y temperatura ambiente)..... 106
- Figura 48. Conversión y selectividad en la fotooxidación de: a) valenceno con $\text{MoO}_2/\text{NTsTiO}_2$, b) valenceno con $\text{MoO}_2/\text{NPsTiO}_2$ aminadas, c) timol con NTsTiO_2 y d) timol con NPsTiO_2 aminadas. 108
- Figura 49. Variación de la densidad de CO_2 con la temperatura y presión. 110
- Figura 50. Foto-oxidación de valenceno en scCO_2 a) Selectividad y conversión después de 5 h (b) Curvas de fotooxidación con (A) luz, O_2 y sin catalizador. (B) en oscuridad, O_2 y catalizador. (C) NTsTiO_2 , (D) NPsTiO_2 aminadas con luz y O_2 . A 140 bar, 40°C y 7,8% V/V de O_2/CO_2 . 111
- Figura 51. Foto-oxidación de valenceno en scCO_2 (a) Conversión y selectividad después de 5 h, con 200 mg y 300 mg de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Bipy}/\text{NTsTiO}_2$, b) Curvas de fotooxidación de una solución de valenceno 0,05 M durante 5h de reacción, a 140 bar, 40°C y 7,8% V/V de O_2/CO_2 112

Figura 52. Foto-oxidación de valenceno en scCO₂ (a) Conversión y selectividad después de 5 h, variando la cantidad de O₂, b) Curvas de fotooxidación de valenceno durante 5h de reacción. 113

Figura 53. Foto-oxidación de valenceno en scCO₂ Conversión y selectividad después de 5 h con velocidad de agitación de 50 rpm, variando a) presión (140 a 180 bar) y masa de catalizador (69 a 300 mg), b) presión (140 a 210 bar), catalizador (MoNTsTiO₂ a Mo/a-NPsTiO₂) y masa de catalizador (69 a 300 mg). 115

Figura 54. Foto-oxidación de timol en scCO₂ a) Conversión y selectividad después de 5 h, variando (A) luz, O₂ y sin catalizador. (B) en oscuridad, O₂ y catalizador. (C) Sin O₂. (D) 4% O₂. (E) 8,1% O₂. (F) 12,9% O₂. (b) Curvas de fotooxidación de una solución de 2,3 M de timol dentro del reactor durante 5 h..... 117

Figura 55. Foto-oxidación de timol en scCO₂ a) conversión y selectividad después de 5h con 100 mg de NTsTiO₂, variando la velocidad de agitación de (A) 50 rpm. (B) 100 rpm. (C) 150 rpm. (D) con 300 mg de NTsTiO₂ a 100 rpm, b) Curvas de fotooxidación de timol durante 5 h..... 119

Figura 56. Conversión y selectividad de la fotooxidación de timol después de 5 h, a) a 140 bar y 40°C variando velocidad de agitación, masa y tipo de catalizador, b) con 100 mg de NTsTiO₂ a 100 rpm, variando la presión y temperatura del CO₂..... 120

Figura 57. Esquema de la Fotooxidación de valenceno a) vía radicalaria, usando TiO₂ como catalizador, y b) vía Transferencia de átomos de oxígeno, usando MoO₂/TiO₂ como catalizador. 125

Figura 58. Esquema de la Fotooxidación de Timol vía radicalaria, usando como catalizador TiO₂, nitrato de plata como captador de e⁻, ácido fórmico como captador de h⁺, p-benzoquinona como captor de O₂⁻ y metanol como captor de [•]OH..... 126

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice 1. Micrografías SEM y análisis EDS para a) y b) NTsTiO ₂ , c) y d) NPsTiO ₂ aminadas.	155
Apéndice 2. Perfil termogravimétrico del catalizador MoNTsTiO ₂ preparado por la metodología A.....	156
Apéndice 3. Perfil termogravimétrico del catalizador MoNTsTiO ₂ preparado por la metodología B.....	157
Apéndice 4. Perfil termogravimétrico del catalizador MoNPsTiO ₂ preparado por la metodología B.....	158
Apéndice 5. Distancia entre H-bipiridina-H según el programa Chemskech.....	159
Apéndice 6. Espectro de emisión de lámpara UV-Vis con máximo de intensidad a 370 nm (potencia <1W), usada en la fotooxidacion de terpenos bajo condiciones normales.	160
Apéndice 7. Espectro de emisión de lámpara UV-Vis con máximo de intensidad a 400 nm (potencia <1W), usada en la fotooxidacion de terpenos bajo condiciones normales.	161
Apéndice 8. Espectro de emisión de LEDs UV-Vis con máximo de intensidad a 370 nm (potencia <6W), usada en la fotooxidacion de terpenos bajo condiciones supercríticas.....	162
Apéndice 9. Concentraciones de los patrones a partir de una solución 0,1 M de KSCN y diluciones de los patrones al agregar el reactivo de hierro, para la elaborar la curva de calibración de KSCN.	163
Apéndice 10. (A) Espectros UV-Vis de los patrones. (B) Curva de calibración para la determinación de [SCN ⁻] a 452 nm usando diferentes concentraciones de KSCN y una solución	

metálica de $\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ que permite la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} del complejo en ausencia de luz.....	164
Apéndice 11. Curvas de calibración para valenceno y nootkatona	165
Apéndice 12. Curvas de calibración para timol y timoquinona.....	166
Apéndice 13. Cromatograma de GC-MS para una solución de valenceno 0,014 M usando $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{bipy}/\text{NTsTiO}_2$ después de 9 h de reacción	167
Apéndice 14. Espectro de masas experimental del valenceno.....	168
Apéndice 15. Espectro de masas experimental del 1,10-epóxido de valenceno.....	169
Apéndice 16. Espectro de masas experimental de la nootkatona.	170
Apéndice 17. Datos obtenidos para las curvas de calibración del valenceno y nootkatona	171
Apéndice 18. Datos obtenidos para las curvas de calibración del timol y timoquinona	172
Apéndice 19. Resultados de las reacciones preliminares en scCO_2 para la fotooxidación de valenceno a 40 °C.	173
Apéndice 20. Resultados de las reacciones de fotooxidación de valenceno en scCO_2 y $\text{MoO}_2/\text{NTsTiO}_2$	174
Apéndice 21. Reacciones preliminares usando scCO_2 como disolvente en la fotooxidación de timol con presión (140 bar) y temperatura (40 °C) constantes	175
Apéndice 22. Reacciones de fotooxidación del timol usando scCO_2 como disolvente y NTsTiO_2 como catalizador	176
Apéndice 23. Opalescencias observadas para una solución de valenceno 0,05 M a) 138 bar a 55°C y 8,3 % O_2 , b) 185 bar a 52°C y 7,9 % O_2	177
Apéndice 24. Resultados de la eficiencia fotónica para la fotooxidación de valenceno, a condiciones ambientales y condiciones supercríticas.	178

Apéndice 25. Resultados de la eficiencia fotónica y la eficiencia catalítica para la fotooxidación de timol, a condiciones ambientales y condiciones supercríticas.	179
Apéndice 26. Certificado de aceptación del artículo. Selective Photooxidation of Valencene and Thymol with nano-TiO ₂ and O ₂ as oxidant. Revista MDPI, Molecules.	180
Apéndice 27. Certificado de participación “7 th Latin-American Congress of Photocatalysis, Photochemistry and Photobiology. Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México – México”	181
Apéndice 28. Certificado de participación “34° Congreso Latinoamericano de Química CLAQ 2020, XVIII COLACRO, X COCOCRO, II SPAE Y IV C2B2. Sociedad Colombiana de Ciencias Químicas, Cartagena -Colombia”	182
Apéndice 29. Certificado de participación “I Simposio de Química. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga – Colombia”	183

Glosario

AA: absorción atómica

BG: band gap (ancho de banda prohibida)

BC: banda de conducción

BV: banda de valencia

CENIVAM: Centro Nacional de Investigaciones para la Agroindustrialización de Especies Vegetales Aromáticas y Medicinas tropicales.

CICAT: Centro de Investigaciones en Catálisis

CO₂: dióxido de carbono

DRX: difracción de rayos x

E_g: energía de banda prohibida

GC: cromatografía de gases

GC-MS: cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

ICETEX: Instituto Colombiano de Crédito Educativo y Estudios Técnicos en el Exterior

IR: infrarroja

LEAM: Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular

Ln: ligando orgánico

MoO₂: centro activo dioxo-molibdeno

MoCl₂O₂Bipy/TiO₂ ó MoO₂TiO₂: dioxo-dicloro (2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato) molibdeno (VI) anclado a TiO₂

MoCl₂O₂Bipy/NPsTiO₂ aminadas: dioxo-dicloro (2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato) molibdeno

(VI) anclado a nanopartículas de TiO₂ aminadas

NPsTiO₂ aminadas: nanopartículas de dióxido de titanio aminadas

NPTiO₂: nanopolvo de dióxido de titanio

NTsTiO₂: nanotubos de dióxido de titanio

·OH: radicales hidroxilos

OH's: hidroxilos

O₂·: anión radical superóxido

PPD: *p*-fenilendiamina

RMN: resonancia magnética nuclear

ScCO₂: dióxido de carbono supercrítico

Ste: solvente

Sln: solución

TAO: transferencia de átomos de oxígeno

TGA: termogravimetría

TEM: microscopía electrónica de transmisión

TiO₂: dióxido de titanio

tr: tiempo de retención en minutos.

UV-Vis: ultravioleta – visible

DRS: espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa

XPS: espectroscopia de fotoelectrónica de rayos x

Resumen

Título: Fotooxidación de timol y valenceno con dioxo-dicloro(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) molibdeno(VI)/TiO₂ usando CO₂ supercrítico como disolvente*

Autor: Jane Angelica Neira Dulcey**

Palabras Clave: Fotooxidación, Complejo de dioxo-Molibdeno(VI), Transferencia de Átomos de Oxígeno, CO₂ supercrítico.

Descripción:

El uso de CO₂ supercrítico (scCO₂) como disolvente en reacciones fotocatalíticas heterogéneas, presenta ventajas como son la eliminación de la resistencia a la transferencia gas/líquido y la reducción de la resistencia a la difusión de la película de fluido externo debido a su menor viscosidad. Así como un aumento de la concentración de compuestos orgánicos por el incremento de su miscibilidad en el scCO₂. Su uso constituye un proceso más limpio y seguro con el medio ambiente porque es un gas natural que se encuentra en la atmósfera, no es tóxico ni inflamable, se puede obtener a partir de fuentes renovables, como el aire y la biomasa, es fácil de recuperar, de reciclar, y no deja residuos tóxicos en los productos finales. En este trabajo relacionado con la fotooxidación de timol y valenceno, se evaluó el uso del scCO₂ como disolvente en lugar de acetonitrilo para aumentar la conversión y selectividad de la oxidación. La primera reacción evaluada fue la fotooxidación de una solución de valenceno 0,05 M, a 160 bar y 60 °C, mediante una reacción TAO fotoinducida catalizada por el complejo de dioxo-dicloro(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato) molibdeno(VI) soportado en TiO₂ (NPsTiO₂ aminadas y NTsTiO₂). En este caso, se obtuvo una conversión del 41%, y una selectividad de 46% para 1,10-epóxido de valenceno y 54% para nootkatona. La segunda reacción evaluada fue la fotooxidación selectiva de una solución de timol 0,226 M, usando como catalizador NPsTiO₂ aminadas y NTsTiO₂. Se observó una conversión del 48% con una selectividad hacia la timoquinona mayor a 97 % a 140 bar y 40 °C. En ambas reacciones se usó como agente oxidante 8,1% de O₂ e irradiación LED (365 nm, potencia: 6W) durante 5 h de reacción. Se evidenció que el uso del ScCO₂ como disolvente aumentaba la conversión del terpeno, disminuyendo los tiempos de reacción y favoreciendo la selectividad del producto, así como un aumento en la eficiencia fotónica y eficiencia catalítica.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencia. Escuela de Química. Director: Fernando Martínez Ortega. Doctor en Química. Codirector: Henry Martínez Quiñonez. Doctor en Química.

Abstract

Title: Photooxidation of thymol and valencene with dioxo-dichloro (4,4'-dicarboxylate-2,2'-bipyridine) molybdenum(VI)/TiO₂ using supercritical CO₂ as solvent*

Author(s): Jane Angelica Neira Dulcey**

Key Words: Photooxidation; dioxo-Mo(VI) complexe; Oxygen Atom Transfer, supercritical CO₂

Description:

The use of supercritical CO₂ (scCO₂) as a solvent in heterogeneous photocatalytic reactions presents advantages such as the elimination of the resistance to gas/liquid transfer and the reduction of the resistance to diffusion of the external fluid film due to its lower viscosity. As well as an increase in the concentration of organic compounds due to the increase in their miscibility in scCO₂. Its use constitutes a cleaner and safer process with the environment because it is a natural gas found in the atmosphere, it is not toxic or flammable, it can be obtained from renewable sources, such as air and biomass, it is easy to recover, to recycle, and does not leave toxic residues in the final products. In this work related to the photooxidation of thymol and valencene, the use of scCO₂ as a solvent instead of acetonitrile was evaluated to increase the conversion and selectivity of the oxidation. The first reaction evaluated was the photooxidation of a 0,05 M valencene solution, at 160 bar and 60 °C, through a photoinduced TAO reaction catalyzed by the dioxo-dichloro(4,4'-dicarboxylate-2,2'-bipyridine) molybdenum(VI) complex supported on TiO₂ (aminated NPsTiO₂ and NTsTiO₂). In this case, a conversion of 41% is obtained, and a selectivity of 46% for valencene 1,10-epoxide and 54% for nootkatone. The second reaction evaluated was the selective photooxidation of a 0,226 M thymol solution, using aminated NPsTiO₂ and NTsTiO₂ as catalyst. A 48% conversion was observed with a selectivity towards thymoquinone greater than 97% at 140 bar and 40 °C. In both reactions, 8,1% O₂ were used as the oxidizing agent and LEDs irradiation (365 nm, power: 6W) for 5 h of reaction. It was evidenced that the use of ScCO₂ as a solvent increased terpene conversion, decreasing reaction times and favoring product selectivity, as well as an increase in photonic efficiency and catalytic efficiency.

* Working grade

** Facultad de Ciencia. Escuela de Química. Director: Fernando Martínez Ortega. Doctor en Química. Codirector: Henry Martínez Quiñonez. Doctor en Química.

Introducción

Los terpenos son compuestos orgánicos muy comunes que se encuentran en una amplia variedad de plantas como las coníferas, eucalipto, tomillo, orégano, albahaca, entre otras. Una oxidación controlada de los terpenos puede ser una herramienta útil para producir compuestos bioactivos con propiedades terapéuticas, olfativas, gustativas, insecticidas, entre otras, que son relevantes en las industrias alimenticia, farmacéutica, cosmética y agroquímica (Stashenko, 2009; Gusevskaya, 2014). Como ejemplo se destaca la oxidación alílica de valenceno a nootkatona (Maison & Weidmann, 2013), empleada como saborizante, y en la industria agroquímica como insecticida, repelentes de mosquitos y garrapatas (Salvador and Clark, 2002); la hidroxilación selectiva del anillo aromático del timol seguido de la oxidación para formar timoquinona (Milos, 2001), sustancia antitumoral y hepatoprotector (Günay et al., 2016); la epoxidación de α -pineno para formar el óxido de α -pineno (Martínez et al., 2018), usado como material de partida en la síntesis de *trans*-carveol (componente principal en la elaboración de bases de perfumes) y como intermediario en la síntesis del Taxol, fármaco utilizado en el tratamiento contra el cáncer (Bordoloi, Lefebvre and Halligudi, 2007). Sin embargo, las reacciones de oxidación catalítica selectiva con altos rendimientos y selectividades siguen siendo un desafío científico, debido a la complejidad de las reacciones, la variabilidad en la reactividad de los compuestos orgánicos, la necesidad de condiciones extremas, la selección del catalizador adecuado, los requisitos ambientales y de seguridad, que requieren un enfoque multidisciplinario y colaboración entre científicos de diferentes campos que incluye la química, ingeniería y seguridad ambiental (Gonzaga, 2008). En el año 2002, Arends y Sheldon, propusieron el uso del *terc*-butil

hidroperóxido (TBHP) como oxidante, metales de transición (Mo^{VI} , W^{VI} , V^{V} y Ti^{IV}) como catalizadores, y diclorometano como disolvente en la epoxidación de olefinas, con el fin de producir epóxidos con alta pureza y selectividad. Sin embargo, el uso de diclorometano puede plantear problemas ambientales porque es un disolvente halogenado que puede ser difícil de eliminar de forma segura, el TBHP es menos estable que otros oxidantes comunes (Arends and Sheldon, 2002). Las reacciones secundarias en presencia de TBHP favorecen la formación de alcoholes en la epoxidación del propeno y diepóxidos, en el caso de la epoxidación de limoneno disminuye la selectividad del producto (Neves et al., 2017). Finalmente, el alto costo del TBHP, 100 mL de solución 5 M tiene un precio aproximado de US\$ 179.4 (Sigma-Aldrich, 2020).

Por razones ambientales y técnicas, se buscan alternativas como las nuevas metodologías ligadas a los principios de la Química Verde, enfocadas en la obtención de productos oxigenados sin la formación de residuos laterales, es decir mayor selectividad en la síntesis (Licence and Poliakoff, 2008), reemplazando el uso de oxidantes tradicionales como peróxidos orgánicos por oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$) u oxígeno molecular (O_2) que reducen el impacto ambiental, usando catalizadores en fase heterogénea ($\text{MoO}_2\text{Ln}/\text{TiO}_2$) que presentan alta estabilidad, fácil separación y recuperación del medio de reacción, es decir que permite su reutilización en múltiples ciclos de síntesis; e implementando el uso de fluidos supercríticos como disolvente para obtener solo el producto de interés al variar la temperatura y presión del reactor, esto implica una mayor eficiencia en la síntesis y un menor impacto ambiental (Clarke et al., 2018).

No obstante, las reacciones que involucran el uso de oxígeno singlete ($^1\text{O}_2$) presentan inconvenientes durante el escalamiento porque requieren mucha energía para obtenerlo, es muy poco selectivo, altamente inestable (Neves et al., 2018). Los reactivos requeridos para la activación del $^1\text{O}_2$ son costosos, tóxicos y peligrosos, con relación al agente oxidante O_2 . Por ejemplo, los

precios de las porfirinas utilizadas como fotosensibilizador están en el orden de USD \$3,600 por cada 5 g (Sigma-Aldrich, 2020).

Por otro lado, en el Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), se ha estudiado la fotooxidación selectiva de monoterpenos mediante una reacción de Transferencia de Átomos de Oxígeno (TAO), usando como catalizadores complejos de dioxo-Mo con diferentes ligandos (Ln), como los ácidos como bis (3,5-dimetilpirazol-1-il) acético o 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico, los cuales son soportados sobre nanotubos de TiO₂ (Mo(=O)₂Ln/NTsTiO₂). Este sistema catalítico permite usar la radiación UV-Vis y O₂ (Martínez et al., 2018). El uso de la radiación favorece la reacción TAO, dado que la transferencia electrónica que ocurre en el TiO₂ durante la irradiación, facilita la transferencia del átomo de oxígeno desde la unidad Mo^{VI}(=O)₂ hacia el monoterpeno, formando 1 mol del respectivo epóxido y reduciendo el molibdeno a (Mo^{IV}(=O)), el cual se reoxida en presencia de O₂ y ausencia de luz, para reactivar nuevamente el centro activo formando la especie reoxidada oxo-peroxo-Mo(VI) (Mo=O)-O₂, la cual puede donar 2 átomos de oxígeno para formar 2 moles del respectivo epóxido (Martínez et al., 2016). En el CICAT mediante el trabajo de Martínez et al, observaron que la oxidación selectiva por TAO del limoneno, canfeno y α -pineno presentaba una alta selectividad ($\geq 80\%$) hacia el respectivo epóxido, con una conversión superior al 75% para el α -pineno. Con el fin de corroborar las etapas del ciclo catalítico (TAO estequiométrica del complejo dioxo-Mo (1), reoxidación del Mo reducido (2) y la actividad de las especies reoxidadas, oxo-peroxo-Mo (3)), la reacción se ha realizado en ciclos consecutivos de (1) N₂ con luz, (2) O₂ en oscuridad y (3) N₂ con luz. Asimismo, se ha realizado la reacción TAO fotoinducida del α -pineno en continuo durante 18 h, usando el sistema MoCl₂O₂(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato)/NTsTiO₂, luz UV-Vis y O₂, logrando conversiones $\geq 80\%$ y altas

selectividades. Sin embargo, 18 h de reacción es un tiempo muy largo para la fotooxidación de terpenos (Martínez, Páez and Martínez, 2017).

Las investigaciones de Seki and Baiker, Bourne et al y Subramaniam et al, han observado que al trabajar con CO₂ supercrítico como disolvente en los procesos de oxidación catalítica, no solo brinda mayor seguridad (gas no inflamable y no tóxico), bajo impacto ambiental (gas inerte), menor costo (gas económico y ampliamente disponible) y mayor control del proceso (permite ajustar presión y temperatura para obtener los resultados deseados); sino que también el scCO₂ actúa como un medio de transferencia de masa y calor, debido a su densidad similar a la de un líquido; baja viscosidad, difusividad y capacidad térmica similares a las de un gas, lo que lo hace altamente móvil y uniforme en comparación con los líquidos convencionales, capaz de penetrar en los poros de los materiales, disminuyendo las limitaciones difusionales en el sistema de reacción, superando las limitaciones de transferencia de masa de reactivos y productos, e incrementando la miscibilidad del O₂ en el scCO₂ y la solubilidad del scCO₂ con los compuestos orgánicos, que resulta en una mayor eficiencia de la reacción y una mayor concentración del terpeno en la reacción (Seki and Baiker, 2009; Bourne et al., 2008; Subramaniam et al., 2014).

En el año 2012, Nunes y Da Ponte estudiaron el efecto del equilibrio de fases vapor-líquido del sistema (scCO₂ + O₂ + limoneno) en la cinética de la oxidación regioselectiva de limoneno a 1,2-epóxido de limoneno. Observaron que la mejor condición era un sistema monofásico (presión total de CO₂ 12,2 MPa a 328 K) que permitía la disolución del limoneno en CO₂ supercrítico, facilitando la transferencia de masa. Además, el scCO₂ puede interactuar con los radicales libres generados durante la oxidación y aumentar la velocidad de reacción debido al aumento de la reactividad de los radicales libres. Se obtuvo un rendimiento del 65% y una alta regioselectividad (>90%) al 1,2-epóxido de limoneno durante 450 min, usando O₂ como oxidante primario,

isobutiraldehído como co-oxidante de sacrificio y acero inoxidable del reactor, que por su composición metálica actuó como catalizador, generando radicales de oxígeno. Nunes and Da Ponte (2012), usaron un reactor continuo de alta presión compuesto por una celda cilíndrica de acero inoxidable y dos ventanas de zafiro en la parte superior que permitían observar el número de fases de la mezcla de reacción. En la celda agregaron limoneno + isobutiraldehído, y la sumergieron en un baño de agua termostataado con agitación magnética interna e incorporaron CO₂ a una presión de 3 MPa. Después, introdujeron O₂ en la celda hasta una presión de 4 MPa. La presión total la ajustaron introduciendo CO₂ hasta 12,2 MPa (Nunes and Da Ponte, 2012).

En este sentido, se propone el uso de scCO₂ como disolvente para mejorar la solubilidad del terpeno y del O₂, de este modo aumentar la conversión y selectividad catalítica del valenceno y timol por transferencia de átomos de oxígeno por el sistema dioxo-dicloro(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato) molibdeno/TiO₂, O₂ e irradiación UV-Vis.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Estudiar la oxidación TAO-fotoinducida de valenceno y timol con el complejo dioxo-dicloro (2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato) molibdeno^(VI) anclado al TiO₂, O₂ y luz UV-Vis, usando CO₂ supercrítico como disolvente.

1.2 Objetivos Específicos

Evaluar las condiciones supercríticas de temperatura y presión del scCO₂, y la relación: catalizador/sustrato para la oxidación de timol y valenceno con O₂ y luz UV-Vis.

Evaluar la fotooxidación catalítica de los terpenos: valenceno y timol, con el catalizador de dioxo-dicloro (2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato) Mo^(VI) anclado al TiO₂, usando O₂, luz UV-Vis y CO₂ supercrítico como disolvente.

2. Marco Teórico

2.1 Disolventes No Convencionales

En la química verde, se conocen como disolventes no convencionales a aquellos que por sus propiedades fisicoquímicas no representan un peligro inminente al medio ambiente y a las comunidades, presentan baja toxicidad, bajo punto de inflamabilidad, y son poco o no corrosivos (Herbert, 2010). Se desea una fácil y eficaz separación de los productos, y que puedan ser recirculados al sistema de reacción, disminuyendo la polución generada por la evaporación o destilación de los disolventes halogenados en el proceso de separación. Entre los disolventes alternativos más estudiados se encuentran los fluidos supercríticos, siendo el CO₂, H₂O y óxido de etileno (C₂H₄O) los más usados en la industria química, farmacéutica y de alimentos, debido a sus densidades ajustables, baja viscosidad, no tóxicos y no inflamables (Clarke et al., 2018).

2.1.1 Fluidos Supercríticos

Son sustancias que se encuentran en condiciones de temperatura y presión superiores a su punto crítico. En los diagramas de fases de una sustancia pura se observa un comportamiento particular en la región supercrítica, la separación de fases líquido-gas se interrumpe y no se define un estado de equilibrio líquido-vapor (Serrano, 2012). Se caracterizan por presentar propiedades intermedias entre los gases y líquidos, densidades similares a las sustancias líquidas, facilitando la disolución de líquidos y sólidos. Viscosidades similares a los gases, aumentando su

capacidad de difusión (Espinosa, 2001). Adicionalmente, los pequeños cambios de presión o temperatura cerca del punto crítico del fluido, producen grandes cambios de densidad, viscosidad y difusividad (Seki and Baiker, 2009) y proporcionan mayores velocidades de reacción al reducir o eliminar las resistencias de transferencia de masa, prolongando la vida útil del catalizador. En consecuencia, podría sustituir a los disolventes orgánicos y ofrecer una fácil separación de productos, debido a su alta volatilidad (Herbert, 2010).

Uno de los fluidos más estudiado y usado en la industria es el CO₂ supercrítico (scCO₂), en su punto crítico (31 °C, 74 bar) la densidad es de 0,47 g/mL (ver tabla 1), en comparación con disolventes convencionales se considera un disolvente con capacidad relativamente débil para disolver olefinas debido a que es una molécula lineal, sin momento dipolar neto (disolvente apolar). Sin embargo, al incrementar la presión (por encima de la presión crítica) a una temperatura ≥ 40 °C, aumenta su densidad. A 122 bar y 40 °C, favorece un aumento en la densidad del CO₂ supercrítico a 0,7 g/mL, mejorando su capacidad para disolver olefinas (Burguete, García and Luis, 2011).

Tabla 1.

Temperatura, presión y densidad crítica de los compuestos más utilizados en tecnología supercrítica.

Sustancia	Temperatura Crítica (K)	Presión Crítica (bar)	Densidad crítica (g/mL)
Dióxido de carbono	304,1	74	0,47
Etano	305,3	49	0,21
Óxido nitroso	309,6	72	0,45
Amoníaco	405,4	113	0,24
Agua	647,1	221	0,32

Nota. Adaptado de Serrano (2012).

No obstante, el uso de scCO_2 como disolvente en reacciones de oxidación catalíticas, involucran múltiples componentes como: reactivos, agentes oxidantes, catalizadores y productos. Siendo necesario, establecer el nuevo punto crítico del disolvente en la mezcla de reacción, aumentando la presión y/o temperatura del sistema de reacción, independientemente de las fases líquidas presentes (King, 2013).

2.1.1.1 Dióxido de Carbono Supercrítico. Sustancia no inflamable, de baja reactividad química y toxicidad, ampliamente disponible, con alto nivel de pureza, y con parámetros críticos accesibles (ver tabla 1), que previenen la descomposición de compuestos termolábiles importantes en la industria alimentaria y farmacéutica (Peach and Eastoe, 2014). Fácil eliminación del sistema de reacción sin generar residuos, porque a diferencia de disolventes convencionales, el CO_2 es un gas a temperatura ambiente y presión atmosférica, que puede ser eliminado por despresurización (Pai et al., 2004). Estas características, hacen del scCO_2 un disolvente de gran interés para procesos de extracción, purificación de sustancias de alto valor o como medio de reacción en las reacciones catalíticas (Seki and Baiker, 2009).

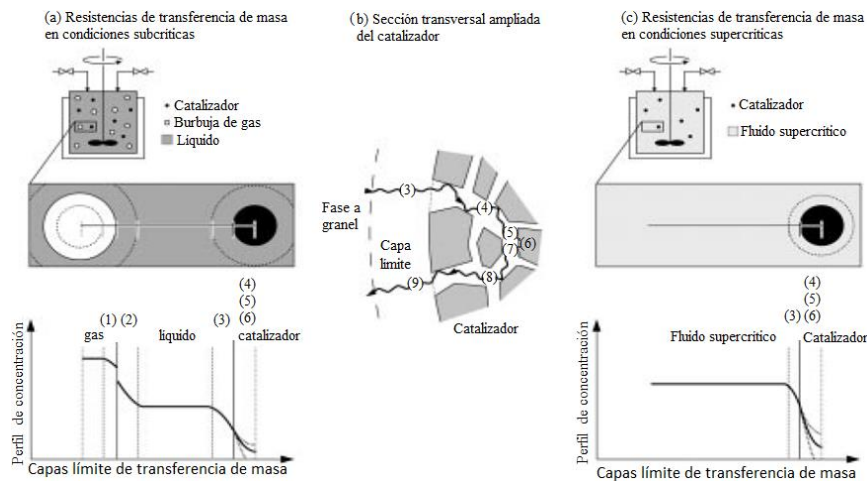
2.1.2 Fluidos Supercríticos en Catálisis Heterogénea

En catálisis heterogénea, los reactivos y el catalizador están presentes en diferentes fases. Luego, la transferencia de masa y calor a través de las interfases es un requisito previo a la reacción superficial. Cuando ocurre una reacción catalítica heterogénea gas/líquido catalizada por un sólido, ocurren varios procesos físicos y químicos, ver Figura 1 (a y b). La actividad de una partícula de catalizador es condición necesaria pero no suficiente para su efectividad, ya que depende de la

accesibilidad de los reactivos a las superficies catalíticas externas e internas del sólido. El proceso catalítico se puede dividir en varios pasos: (1) Difusión del reactivo gaseoso desde la fase gaseosa a la interfaz gas/líquido; (2) Absorción en la interfase gas/líquido y consiguiente difusión a la fase líquida; (3) Difusión de los reactivos desde la fase líquida a granel a través de la película de fluido estancada que rodea la partícula sólida del catalizador; (4) Difusión de reactivos en la red porosa del catalizador; (5) Adsorción de reactivo(s); (6) Reacción superficial; (7) Desorción de productos; (8) Difusión de productos a través de una red porosa hacia la superficie exterior del catalizador; y (9) Difusión de productos a través de la capa límite hacia el fluido. El uso de CO₂ en condiciones supercríticas, figura 1 (parte c), elimina la resistencia a la transferencia de gas-líquido (pasos 1 y 2) y se reduce la resistencia a la difusión de la película de fluido externo (paso 3) debido a la menor viscosidad del fluido supercrítico, que limitan la velocidad de reacción en procesos de oxidación con O₂.

Figura 1.

Secuencia de pasos físicos y químicos que ocurren en una reacción catalítica heterogénea gas/líquido y fluido supercrítico.



Nota. Adaptado de Baiker (1999).

2.2 Fotocatálisis Heterogénea

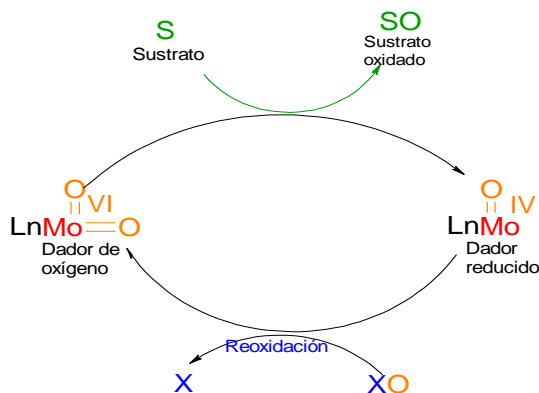
La fotocatálisis se inicia con la irradiación de luz con longitud de onda adecuada al catalizador que se encuentra sumergido en una fase líquida o gas, generando pares electrón-hueco en la superficie del semiconductor, debido a la promoción de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción (Páez et al., 2009). Las especies reactivas de oxígeno pueden producirse secuencialmente a partir de las moléculas adsorbidas (O_2 y H_2O) en la superficie del semiconductor en medio acuoso. Los huecos (h^+) generados en la banda de valencia producen la oxidación paso a paso del H_2O . Inicia con la formación de ($\cdot OH$) radicales hidroxilos (segundo potencial de oxidación más elevado, tiempo de vida corto del orden de nanosegundos a microsegundos en solución acuosa, no selectivo, alta reactividad, fácil de producir) y (1O_2) oxígeno singlete (especie altamente reactiva debido a su estructura electrónica no emparejada, no selectiva, oxidante, con tiempo de vida muy corto, de los milisegundos a nanosegundos en soluciones acuosas), que reaccionan entre ellos para formar H_2O_2 , que también tiene propiedades oxidantes y mayor tiempo de vida (puede existir durante horas a temperatura ambiente en soluciones acuosas). Mientras que los electrones en la banda de conducción producen la reducción gradual del O_2 , formando el $\cdot O_2^-$, especie de alto poder oxidante capaz de reaccionar con gran variedad de compuestos orgánicos, con el segundo tiempo de vida más largo que va desde los milisegundos a segundos en solución acuosa (Nosaka and Nosaka, 2017; Ma et al., 2019). Al trabajar con acetonitrilo como solvente, la especie que se forma en mayor proporción es el $\cdot O_2^-$ porque el acetonitrilo estabiliza el radical y previene su descomposición en la solución, debido a su capacidad para actuar como un grupo aceptor de electrones (Obertík et al., 2022).

2.2.1 Transferencia de Átomos de Oxígeno (TAO)

La TAO ocurre desde un dador de oxígeno ($\text{MoO}_2(\text{VI})$) hacia un sustrato orgánico, que debe tener un grupo funcional que pueda oxidarse como los alquenos, alcoholes y aldehídos, ver figura 2 (Traar et al., 2014). La tendencia de los centros metálicos para conducir reacciones de TAO ha sido observada en el campo de la biología a través de las molibdoenzimas; las cuales poseen centros activos de metal-oxo que pueden donar fácilmente un átomo de O, reduciendo su estado de oxidación ($\text{MoO}(\text{V})$), los metales más usados son Ti, V, Mo, W, Ru, Re y Cu, con estados de oxidación altos (Arends and Sheldon, 2002), para regenerar el centro metal-oxo, se pueden usar agentes oxidantes como O_2 o H_2O_2 . Si el ciclo es catalítico, el complejo metal-oxo ($\text{MoO}_2(\text{VI})$) que actúa como dador de oxígeno se regenera en cada ciclo y se usa para oxidar múltiples sustratos orgánicos. Sin embargo, la estabilidad del dador de oxígeno y la eficiencia del ciclo catalítico dependerán de diversos factores como la naturaleza del metal y del ligando, el sustrato y el agente oxidante usado en la reacción de oxidación (Traar et al., 2014).

Figura 2.

Oxidación del sustrato: Proceso TAO estequiométrico y catalítico mediado por un dioxo-Mo.



Nota. Modificado de Martínez and Cáceres (2012)

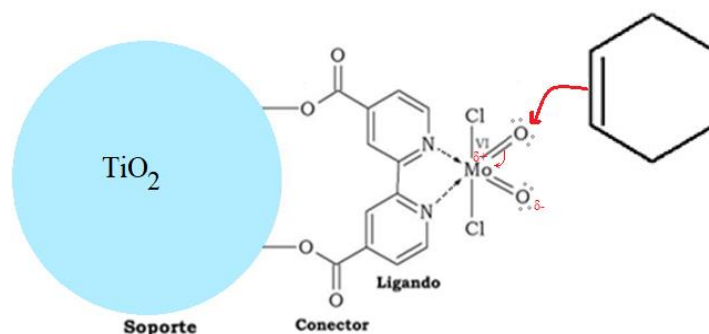
2.2.1.1 Transferencia de Átomos de Oxígeno Foto-inducido. En el proceso de TAO foto-inducido con complejos $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ se pueden distinguir varias etapas, ver figuras 3-5:

1. Interacción del sustrato con el catalizador (complejo dioxo-metal/semiconductor).

Debido a que la función MoO_2 presenta una polaridad intrínseca de uno de los grupos $\text{Mo}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$, el segundo enlace oxo-metal geminal dona densidad electrónica haciéndolo susceptible a un ataque nucleofílico por parte de los electrones del enlace π de la olefina (Páez, 2012).

Figura 3.

Esquema del ataque del enlace π de la olefina.

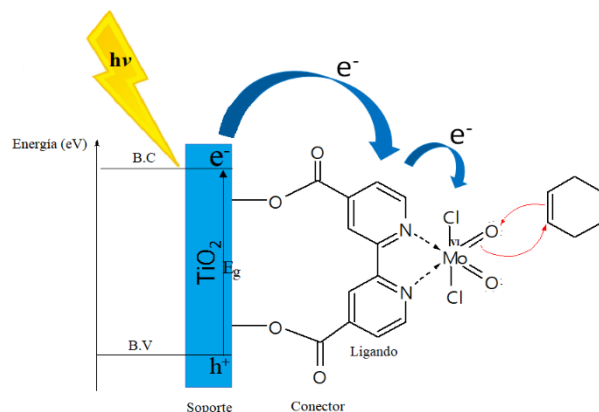


2. Irradiación de luz UV-Vis al catalizador bajo atmósfera inerte. Al ser irradiado el catalizador, se espera que el TiO_2 transfiera electrones de la banda de conducción hacia el orbital antienlace del MoO_2 , disminuyendo el orden de enlace a $\text{Mo}-\text{O}$ y facilitando la salida del O .

3. Transferencia de un oxígeno desde el centro MoO_2 hacia el doble enlace de la olefina. Durante el proceso, el par de electrones del doble enlace de la olefina se desplaza hacia el átomo de carbono adyacente al doble enlace, lo que favorece la transferencia del oxígeno hacia el doble enlace, permitiendo así la formación del epóxido (Martínez and Cáceres, 2012).

Figura 4.

Esquema de la transferencia de electrones del semiconductor hacia el enlace metal-oxo geminal y la transferencia del O hacia el doble enlace c=c.

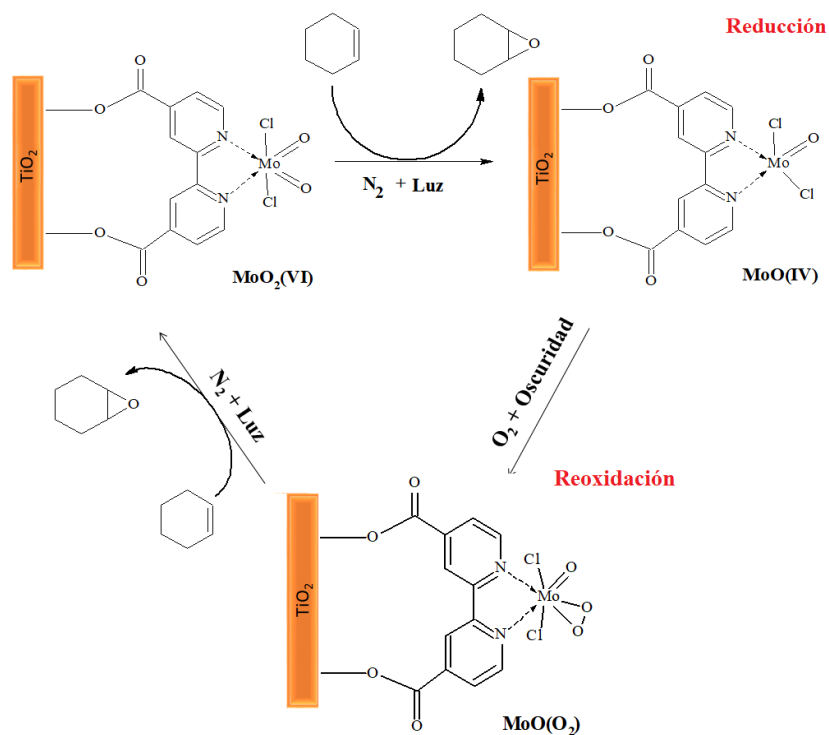


4. Reoxidación del centro metal-oxo en presencia de O_2 y en la oscuridad.

La unidad de dioxo-Mo al donar uno de sus átomos de oxígeno es reducida a oxo-Mo(IV), y es capaz de reaccionar con el O_2 . El O_2 se une al centro metálico reducido para formar la especie oxo-peroxo-Mo(VI), que puede transferir dos átomos de oxígeno al sustrato, para continuar con el ciclo catalítico reducción – oxidación. En la figura 5, se indica el esquema propuesto por Martínez et al, del proceso de la TAO foto-inducida. Este proceso permite la formación selectiva de epóxidos usando olefinas como receptores del O transferido.

Figura 5.

Esquema del ciclo catalítico de la TAO-fotoinducida desde la unidad $\text{MoO}_2^{(\text{VI})}$ al ciclohexeno.



Nota. Modificado de Martínez et al (2016)

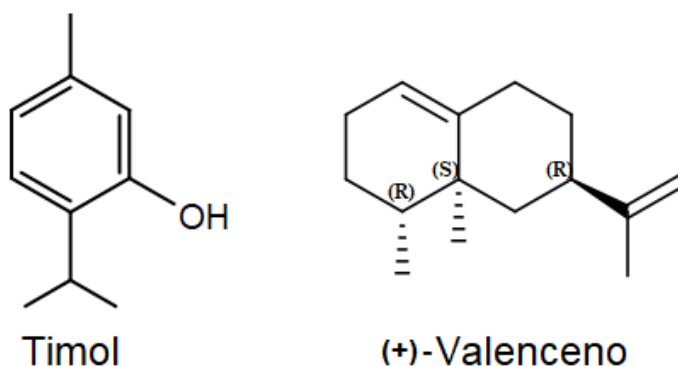
2.3 Timol y Valenceno

Los terpenos se biosintetizan por la ruta de la acetilcoenzima a través del ácido mevalónico, precursor de las dos unidades isopentenilpirofosfato (IPP) o isopreno “activo”, y γ,γ -dimetilalilpirofosfato (DMAPP). El proceso de condensación "cabeza (función pirofosfato) - cola (extremo donde están ubicados los metilos)" de dos moléculas de 5 átomos de carbono (IPP y DMAPP) dan origen a una molécula de Geranilpirofosfato (10 átomos de carbono), sustancia precursora de todos los terpenos (Davis and Croteau, 2000).

Los terpenos son productos naturales obtenidos de aceites esenciales procedentes de plantas aromáticas, son solubles en disolventes apolares, se consideran los responsables de los aromas y sabores de las plantas (Stashenko, 2009). En este trabajo se evaluó la fotooxidación selectiva del monoterpenoide timol y el sesquiterpeno valenceno (mezcla racémica, no enantiómero puro), propuestos en el proyecto 5 (Bio-Reto XXI-15:50) usando como catalizadores $\text{MoCl}_2\text{O}_2\text{Bipy}/\text{TiO}_2$ y TiO_2 , O_2 y scCO_2 como solvente, para evaluar el efecto del scCO_2 al utilizarse como disolvente, y determinar las posibles vías de oxidación (radicalaria por la formación de especie reactivas de oxígeno o por Transferencia de un átomo de oxígeno (TAO)), para la formación de los productos oxidados 1,10-epóxido de valenceno (precursor en la síntesis del antifúngico valenamina) y nootkatona (antiinflamatorio y antimicrobiano) provenientes de la fotooxidación del valenceno (Yamaguchi, 2019; Khan et al., 2011) y la timoquinona (sustancia antitumoral y hepatoprotector) de la fotooxidación del timol (Günay et al., 2016). En la figura 6 se representan las estructuras de los terpenos.

Figura 6.

Estructuras del valenceno y timol.



Timol (5-metil-2-isopropilfenol): Fenol monoterpenoide monocíclico. Componente mayoritario de los aceites esenciales de orégano y tomillo. Tiene propiedades antibacterianas, insecticidas y antiinflamatorias (Stashenko, 2009).

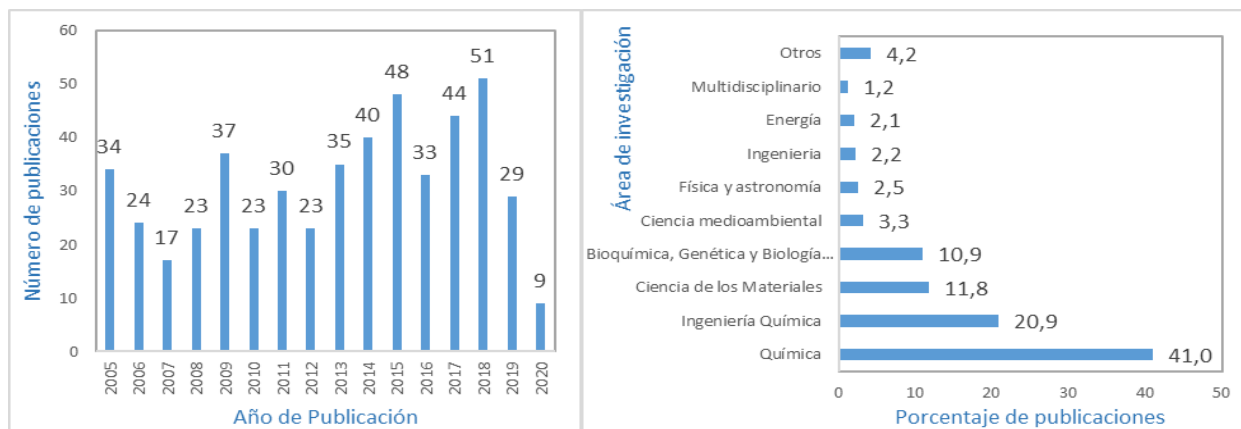
Valenceno (4a,5-dimetil-3-isopropenil-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahidronaftaleno): Sesquiterpeno bicíclico presente en aceites de cítricos, principal contribuyente al aroma y sabor de la toronja. Tiene propiedades antiinflamatorias, repele garrapatas y mosquitos (Shaffer et al., 1975).

3. Estado del Arte

Para estimar el número de investigaciones realizadas sobre oxidación catalítica con complejos de Mo, por especies reactivas de oxígeno, así como por transferencia de átomos de oxígeno (TAO), se buscó la producción científica existente de los últimos 15 años como punto de partida para los antecedentes, empleando la herramienta de búsqueda Scopus (Ver figura 7).

Figura 7.

Relación de número publicaciones del 2005-2020 (Izquierda). Porcentaje de publicaciones por áreas de investigación (Derecha). Fecha de búsqueda: 27 de mayo de 2020.



Nota. Tomado de: Scopus. Parámetros de búsqueda: TITLE-ABS-KEY (catalytic AND oxidation AND with AND molybdenum AND complexes).

En la figura 7 se observa la relación de publicaciones científicas de los últimos 15 años, encontrando un total de 500 documentos (izquierda), y las áreas de investigación con su porcentaje respectivo de publicaciones; se aprecia que el 41,0% de las publicaciones corresponde al área de química (derecha). La mayoría de las investigaciones hablan del papel del Mo por sus propiedades óxido-reductoras, en las que se transfiere en cada reacción un electrón. Además, permite la migración de átomos de oxígeno para las reacciones de oxidación (Ghorbanloo et al., 2015). Por esta razón, los complejos oxo-, peroxo- y dioxo-Mo^(VI) con ligandos polidentados de N, S y O han sido usados en la industria química, demostrando ser eficientes en las reacciones de oxidación de olefinas, sulfuros, alcoholes, alcanos y aminas hacia la síntesis de una variedad de compuestos orgánicos, como epóxidos, sulfóxidos, aldehídos y cetonas, ácidos carboxílicos, alcoholes y compuestos nitrosos (Amini, Haghdoost and Bagherzadeh, 2013).

Se realizó un primer filtro para la oxidación catalítica de terpenos. La mayoría de los documentos tratan sobre la oxidación del α -pineno y (*R*)-(+)-limoneno con catalizadores homogéneos, usando como oxidante TBHP o H₂O₂. Se encontró la investigación de Hong et al (2016) en la que realizaron la síntesis de (+)-nootkatona a través de la oxidación de valenceno con oxígeno singlete en condiciones oscuras, en tres reacciones en cascada. La primera reacción cascada fue la oxigenación singlete de valenceno de acuerdo con la reacción eno a hidroperóxido con rosa de Bengala como fotosensibilizador, la segunda reacción fue un reordenamiento Schenck del primer hidroperóxido a un β -hidroperóxido secundario, y la tercera reacción fue una deshidratación del hidroperóxido secundario con formación de la nootkatona, utilizando el catalizador molibdato de bis(dimetildioctil)amonio ([DiC₈]₂MoO₄); estas reacciones en cascada describen por primera vez la oxidación alílica de alquenos cíclicos a cetonas catalizadas por iones molibdato, obteniendo una conversión de valenceno del 68% y una alta selectividad (>99%) a (+)-nootkatona. En el 2017, Neves et al realizaron la oxidación de (*R*)-(+)-limoneno usando TBHP, [MoO₂Cl₂ (piridil-bencimidazol)] y trifluorotolueno como disolvente a 70 °C durante 24 h. Reportaron una conversión del 91%, regioselectividad al monoepóxido del doble enlace endocíclico (C1-C2) de 73%, y un 14% de rendimiento del diepóxido.

La oxidación selectiva de monoterpenos ha sido objeto de estudio empleando complejos de dioxo-Mo(VI) como catalizadores. En 2004, la epoxidación catalítica del (*R*)-limoneno se realizó en presencia de los complejos de oxo-diperoxo-Mo(VI) con ligandos tipo piridina-oxazolina y usando TBHP como oxidante (Brito et al., 2004). En este caso obtuvieron como único producto el 1,2-epóxido de limoneno en una mezcla 1:1 de los isómeros cis- y trans-. También se evaluaron los complejos de dioxo-Mo(VI) con ligandos quirales de bis(oxazolina) y oxazolinil-piridina. Estos complejos exhibieron una alta quimioselectividad hacia la formación del epóxido,

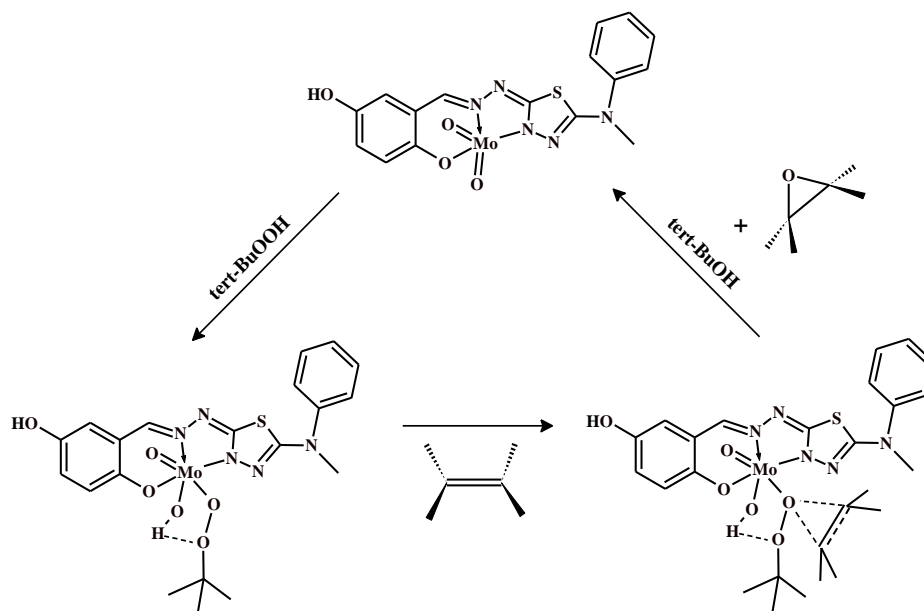
sin la formación de los correspondientes dioles, en la oxidación de (R)-limoneno con TBHP en líquidos iónicos, alcanzando una conversión máxima del 89%, con una selectividad hacia el epóxido del 89% y una relación 40/60 en la formación de los isómeros cis- y trans- (Brito et al., 2011). El grupo de investigación de Nadia Mösch-Zanetti ha preparado complejos de MoO₂(VI) con ligandos bidentados monoaniónicos tipo naftolato-oxazolina entre otros, los cuales reportaron un 78% de conversión después de 5 h en la oxidación del (R)-limoneno con una selectividad del 99% al epóxido, usando TBHP a 80 °C (Traar et al., 2014).

Otros complejos de molibdeno con ligandos ciclopentadienilo-carbonilo han mostrado ser catalizadores activos (98% de conversión) y selectivos (76%) en la epoxidación del (R)-limoneno usando TBHP en decano. Los epóxidos formados en la reacción son sensibles al agua, experimentando su hidrólisis para formar los respectivos dioles, y por lo tanto el agua puede tener un efecto perjudicial sobre la selectividad de los epóxidos (Abrantes et al., 2011).

La epoxidación de α -pineno y (R)-limoneno con TBHP a 55 °C se ha evaluado con complejos de Mo con ligandos tipo N, N-dimetilbenzamida y N, N'-dietiloxamida. Los autores han mencionado altas conversiones (98%), pero bajas selectividades (32%) al epóxido (Oliveira et al., 2015). Se ha propuesto la figura 8 para las reacciones TAO que usan TBHP como oxidante

Figura 8.

Reacciones de Transferencia de Átomos de Oxígeno mediada con complejos de dioxo-Mo(VI) usando TBHP como oxidante



Nota. Tomado de: Oliveira et al., (2015).

Sin embargo, las reacciones con catalizadores homogéneos presentan problemas de desactivación por la formación de las especies diméricas μ -oxo-Mo y la recuperación del catalizador, impidiendo su aplicación a escala industrial.

En un segundo filtro para encontrar reacciones de oxidación de terpenos con complejos de Mo anclados, se encontró la investigación de Monteiro et al (2009). Ellos realizaron la epoxidación de olefinas en fase líquida catalizada por dicloro-bis(dimetilformamida) dioxomolibdeno^(VI) anclada en sílice mesoporosa ($\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{dmf})_2/\text{MCM-41}$), la alta estabilidad y reciclabilidad del catalizador heterogéneo la atribuyeron a la fuerte interacción óxido-metal-soporte. En los sustratos de cicloocteno, 1-octeno, *trans*-2-octeno y norborneno, los epóxidos fueron los únicos productos de reacción con una conversión del 80%. En las reacciones con los otros sustratos se formaron

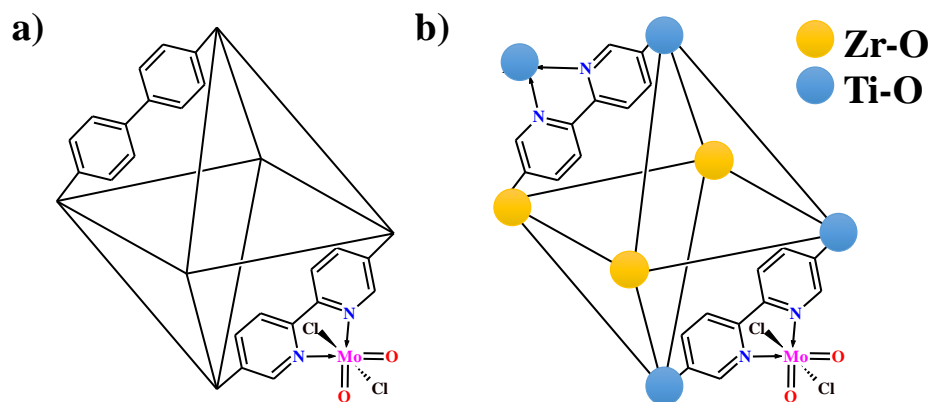
subproductos 8,9-*p*-menten-1,2-diol a partir del (*R*)-(+)-limoneno, aldehído canfenólico a partir del α -pineno, y benzaldehído a partir del estireno. No obstante, la adición de diclorometano como codisolvente influyó en el rendimiento catalítico, y en el caso del (*R*)-(+)-limoneno, permitió la formación del 1,2-epóxido de limoneno como único producto, con una conversión del 78% y una regioselectividad mayor al 95% a 55 °C durante 6 h, usando TBHP como oxidante; sin embargo, la actividad catalítica del dioxomolibdeno (VI)/MCM-41 es menor que la del catalizador homogéneo, y la estabilidad del catalizador se afectó después de varias reacciones, porque comenzó a desactivarse debido a la pérdida de moléculas de dimetilformamida (DMF) de la estructura del catalizador.

En otro trabajo, un complejo de molibdeno con ligandos bipyridínicos soportado en organosilica mesoporosa fue estudiado en la oxidación selectiva de ciclohexeno y cicloocteno, mencionando un rendimiento entre el 90-100% hacia sus respectivos epóxidos cuando se usa el TBHP como oxidante a 75 °C (Ishikawa et al., 2018). También se han usado como soportes: polímeros, resinas y zeolitas, sin embargo, en todos los casos se han empleado DMSO o alquilhidroperóxidos como agentes oxidantes (Abrantes et al., 2002; Bordoloi et al., 2007).

Otro tipo de soporte evaluado son las redes organometálicas MOF, el complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(2,2'\text{-bipiridina-5,5'\text{-dicarboxilato})$ ha sido incorporado en una red organometálica de zirconio(IV) (UiO-67, Fig. 9-a) y evaluado en la epoxidación de cicloocteno y limoneno con TBHP. En presencia del α,α,α -trifluorotolueno como solvente a 75 °C, en donde se obtuvieron altas selectividades: 100% para el cicloocteno a un 97% de conversión, y 90% para el limoneno a una conversión del 67% (Neves et al., 2015). En nuestro grupo de investigación (CICAT) se ha incursionado en la incorporación ligandos orgánicos que faciliten la inclusión del complejo de dioxo-Mo(VI) en la estructura de una MOF de Zirconio/Titanio (Fig. 9-b) (Bravo et al., 2020).

Figura 9.

Incorporación del complejo $Mo(VI)O_2Cl_2$ en el MOF a) UiO-67 y b) UIO-67 intercambiado con titanio.



Hasta el momento, sólo existen algunos ejemplos que muestran el uso de O_2 como oxidante. Sin embargo, estos procesos, en donde se requieren altas temperaturas para lograr la activación, suelen ser altamente peligrosos. Sin embargo, los óxidos de etileno y propileno son producidos por la oxidación directa del etileno y propileno, respectivamente, en un reactor de lecho fijo multitubular, utilizando un catalizador de α -alúmina impregnado con Plata, Paladio o Platino (Benard et al., 2013). En este caso, se consigue la activación del O_2 con temperaturas que oscilan entre los 230 y 280 °C. Para evitar los inconvenientes mencionados, se ha propuesto la fotooxidación sensibilizada mediante el uso de complejos metálicos, este proceso ocurre por dos vías bien establecidas: transferencia de energía y transferencia de electrones. Aunque la oxidación foto-sensibilizada ha encontrado muchas aplicaciones en el campo de la síntesis, el control de la *regio*-y *estéreo* selectividad continúa siendo un reto, dado las bajas selectividades observadas.

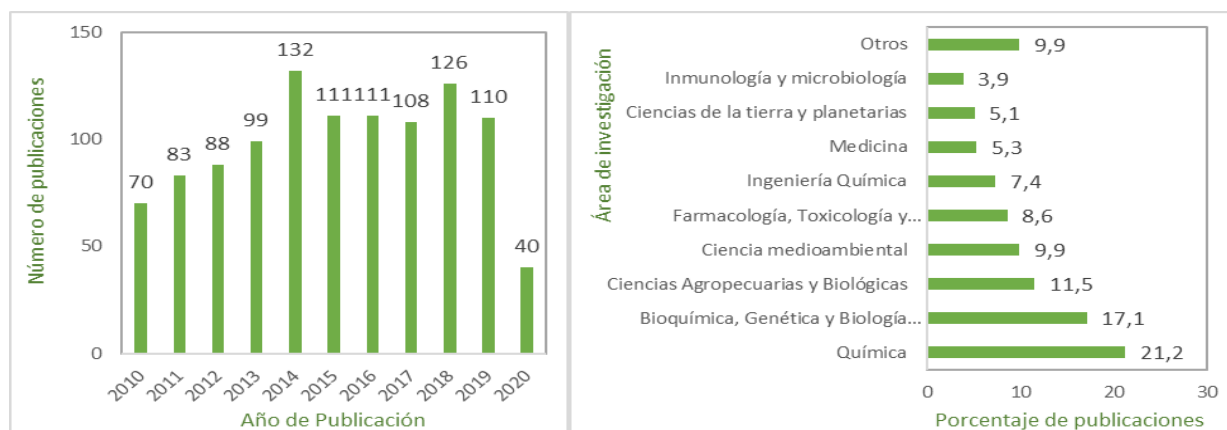
Se realizó un tercer filtro para encontrar reacciones de fotocatalisis de terpenos, pero a excepción de la foto-epoxidación del α -pineno realizado por Martínez et al (2018), y la

fotooxidación del (+)-valenceno realizada por Hong et al (2016), la mayoría de investigaciones estaban direccionadas a la remediación de la contaminación por colorantes. Se realizó un último filtro para encontrar reacciones de oxidación catalítica de α -pineno, timol y valenceno con complejos de Mo. No obstante, sólo se encontraron reacciones para el α -pineno como la realizada por Payami, Bezaatpour and Eskandari (2017), que reportaron una conversión para el α -pineno del 100% y una alta selectividad al epóxido (>99%), usando TBHP como agente oxidante, y el complejo base de Schiff basado en fenoxibutano de *cis*-dioxo-Mo^(VI) durante 20 minutos de reacción a 60 °C, usando cloroformo como disolvente.

Fue necesario, una segunda búsqueda por Scopus para estimar el número de investigaciones sobre la oxidación catalítica heterogénea del valenceno y timol (Ver figura 10).

Figura 10.

Relación del número de publicaciones en el período 2010-2020 (Izquierda). Porcentaje de publicaciones por áreas de investigación (Derecha). Fecha de búsqueda: 28 de mayo de 2020.



Nota. Tomado de: Scopus. Parámetros de búsqueda: TITLE-ABS-KEY (oxidation AND of AND terpenes).

En la figura 10 de la izquierda, se observa la relación de publicaciones científicas de los años 2010-2020, se encontraron 1078 documentos. En la figura 10 de la derecha, se observan las áreas de investigación y su porcentaje respectivo de publicaciones; se aprecia que el 21,2% de las publicaciones corresponde al área de química. Se filtró la información para los terpenos valenceno y timol, los investigadores buscaban estrategias para la inmovilización de catalizadores homogéneos sobre soportes sólidos inorgánicos, observando una mayor estabilidad que permite combinar las ventajas de los catalizadores homogéneos (alta actividad y selectividad) con la fácil separación, recuperación y reutilización que presentan los sistemas heterogéneos. En la búsqueda de reacciones de oxidación del valenceno se encontró un documento del año 2013 publicado por Maison and Weidmann sobre las oxidaciones alílicas de olefinas a enonas, se encontró la investigación de Salvador and Clark (2002), quienes inmovilizaron complejos metálicos de Co^{II} , Cu^{II} , Mn^{II} y V^{II} sobre sílice mesoporosa, catalizando eficientemente la oxidación alílica selectiva de esteroides insaturados y del valenceno. Para la oxidación del valenceno con el oxidante TBHP obtuvieron un rendimiento del 75% con alta selectividad (~99%) a la nootkatona, durante 24 h a 55°C.

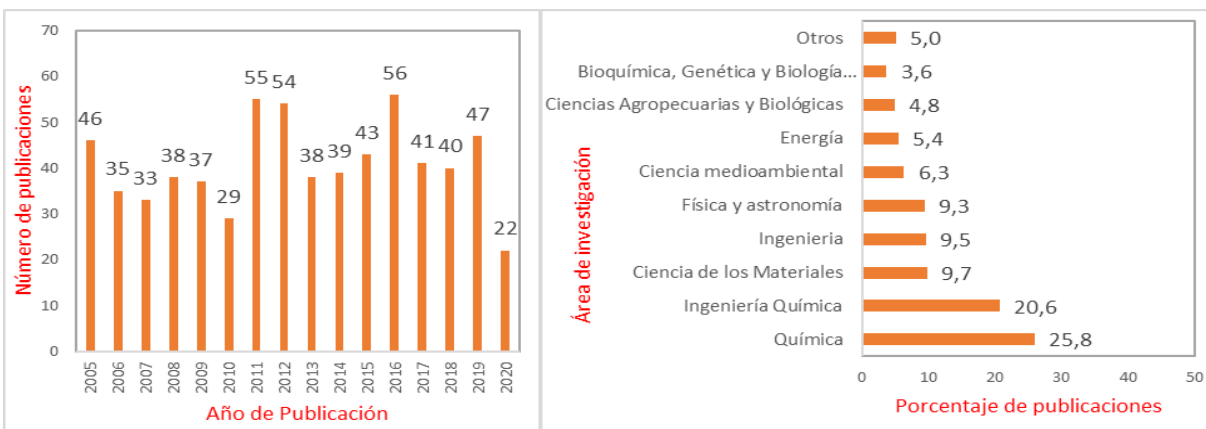
En la búsqueda de reacciones de oxidación del timol se encontró el documento publicado por Naghdi et al (2017), trata sobre los compuestos naturales bioactivos timol y carvacrol presentes en algunas plantas, este documento cita las investigaciones de: Milos (2001) que reportaba la formación de timoquinona a partir de timol y carvacrol, dice que la formación de la timoquinona se debe a la hidroxilación selectiva del anillo aromático del timol seguido de la oxidación para convertir hidroquinona a quinona, y que este tipo de reacción ocurría independientemente del catalizador. Santos (2003) estudió la oxidación de monoterpenos con H_2O_2 catalizado por tungstoboratos de tipo Keggin, y mostró que las conversiones del carvacrol y timol (35-40%)

proporcionaban principalmente mezclas de benzoquinonas con una pequeña cantidad (2,5%) de timoquinona. Skrobot et al (2003) caracterizaron y determinaron el rendimiento catalítico del complejo tetra(4-*N*-bencilpiridil) porfirina de Mn^(III) soportado en zeolita Y (MnTBzPyP–NaY). Desafortunadamente, se presentó una desactivación irreversible del catalizador en presencia de H₂O₂ que afectó la estructura cristalina, acompañado de la lixiviación del complejo que explica la pérdida casi completa de la actividad cuando se reutiliza el catalizador. En la oxidación del (*R*)-(+)-limoneno, del α -pineno, del carvacrol y del timol utilizaron H₂O₂/acetato de amonio como oxidante y acetonitrilo como disolvente a 25 °C durante 6 h. Para la epoxidación catalítica del limoneno obtuvieron una conversión de 10%, con una regioselectividad al 1,2-epóxido del 65%. Para la oxidación del α -pineno obtuvieron una conversión de 45%, pero se formó el epóxido y el aldehído canfenólico con selectividades del 48 y 24%, respectivamente. Para la oxidación del carvacrol y del timol se obtuvieron conversiones del 14 y 15%, respectivamente, con una selectividad a timoquinona del 100%.

Para estimar el número de investigaciones que se han desarrollado sobre la oxidación de terpenos usando CO₂ supercrítico como disolvente, se buscó la producción científica de los últimos 15 años, empleando la herramienta de búsqueda Scopus (Ver figura 11).

Figura 11.

Relación del número de publicaciones en el período 2005-2020 (Izquierda). Porcentaje de publicaciones por áreas de investigación (Derecha). Fecha de búsqueda: 29 de mayo de 2020.



Nota. Tomado de: Scopus. Parámetros de búsqueda: TITLE-ABS-KEY (oxidation AND in AND supercritical AND carbon AND dioxide).

En la figura 11, se observa la relación de publicaciones científicas de 2005-2020, se encontraron 653 documentos (izquierda), las áreas de investigación y su porcentaje respectivo de publicaciones; se aprecia que 25,8% de las publicaciones corresponde al área de química (derecha). Se filtró la búsqueda para reacciones de oxidación con catalizadores heterogéneos, se encontró un capítulo de un libro que hablaba sobre la catálisis heterogénea en scCO_2 publicado por Chatterjee and Kawanami (2018) y citaban a Caravati, Grunwaldt and Baiker (2004), los cuales usaron una mezcla de 0,43% O_2 , 98,71% scCO_2 para la oxidación selectiva de 0,86% alcohol bencílico a benzaldehído usando paladio como catalizador y tolueno como cocatalizador por 7 h. A una presión total > 140 bar a 45°C (reacción monofásica), observaron conversión de 75 % y selectividad al benzaldehído del 99 %. Para la reacción bifásica la presión total fue de 140 bar a 45°C, con conversión de 25 % y selectividad de 99 %. Este experimento confirmó la importancia

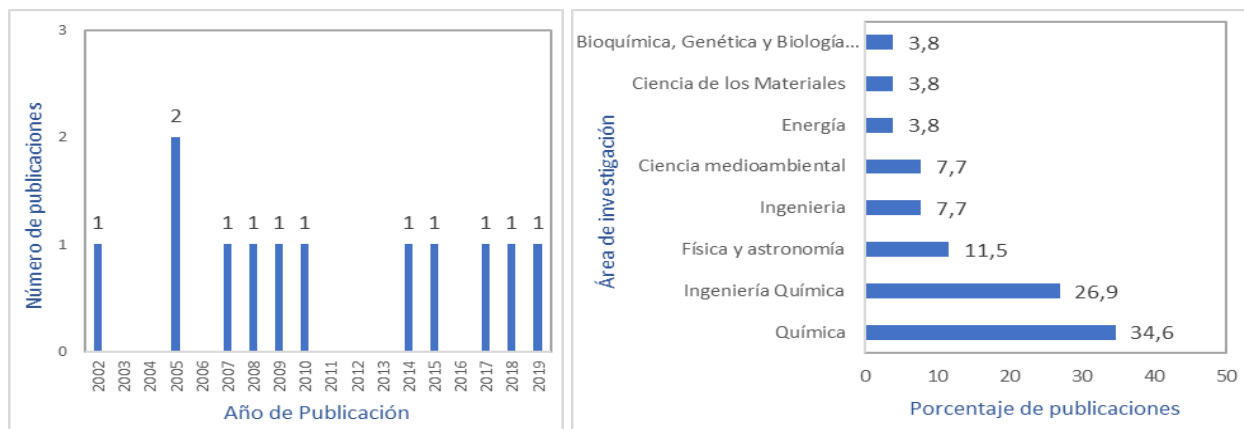
de trabajar reacciones monofásicas, ya que se superan las limitaciones de transferencia de masa (gas-líquido) y difusionales aumentando la conversión. También se encontró la investigación de Dapurkar et al (2011) ellos realizaron la oxidación catalítica selectiva de geraniol a citral con O_2 en $scCO_2$ a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h en un reactor de alta presión de acero inoxidable equipado con un inserto de teflón, utilizaron un catalizador de tamiz molecular mesoporoso que contenía cromo, CrMCM-41, y observaron conversión de 53%, con selectividad a citral ~98% y un rendimiento del 52% a 14MPa de CO_2 . Para la reacción agregaron geraniol y catalizador en el reactor. El reactor se limpió con 2MPa de CO_2 seguido de 1MPa de O_2 (dos veces) y luego lo calentaron a 80°C . Para comenzar la reacción llenaron el reactor con 0,5 MPa de O_2 seguido del bombeo de CO_2 , terminada la reacción enfriaron el reactor en baño de hielo, despresurizaron el reactor y el producto lo recogieron por filtración.

Se realizó un segundo filtro por Scopus para la oxidación de terpenos en $scCO_2$. Las dos investigaciones más relevantes fueron la de Nunes and Da Ponte (2012) descrita en la introducción del documento y Anikeev et al (2012) que realizaron la oxidación de α -pineno en un reactor de flujo continuo, usando como catalizador el complejo $[Co(2,6-Me_2C_5H_3N)_2Br_2]$, como disolvente una mezcla compleja de $scCO_2$ /acetato de etilo en presencia de aire a 125 atm con temperatura de $220\text{ }^\circ\text{C}$. Observaron que la epoxidación en lugar de la oxidación alílica es el proceso que predomina en la primera etapa. Sin embargo, ocurre la isomerización del epóxido de α -pineno ya que resultó ser inestable bajo estas condiciones de reacción formando con alta enantioselectividad los productos oxidados (aldehído alcanfolenico, verbenona y pinocanfenona).

Para estimar el número de investigaciones sobre oxidación fotocatalítica en $scCO_2$, se buscó la producción científica existente con la herramienta de búsqueda Scopus (Ver figura 12).

Figura 12.

Relación del número publicaciones 2000-2020(Izquierda). Porcentaje de publicaciones por áreas de investigación (Derecha). Fecha de búsqueda: 30 de mayo de 2020.



Nota. Tomado de: Scopus. Parámetros de búsqueda: TITLE-ABS-KEY (photocatalytic AND oxidation AND in AND supercritical AND co2).

En la figura 12 se observa la relación de publicaciones científicas de los últimos 20 años, se amplió los años de publicación porque sólo se encontraron 12 documentos (izquierda). Se observan las áreas de investigación y su porcentaje respectivo de publicaciones; el 34,6% publicaciones corresponde al área de química (derecha). Al realizar la búsqueda, se observó que la mayoría de las investigaciones tratan sobre la preparación de catalizadores en $scCO_2$. En el año 2002, Resmi, Whitesell and Fox estudiaron la oxidación fotocatalítica del *n*-octanol en $scCO_2$ usando como fotocatalizador TiO_2 desilanzado, observaron que las velocidades de reacción dependen débilmente de la temperatura y la presión del fluido supercrítico cerca del punto crítico. No obstante, dos años después, Hirakawa, Whitesell and Fox (2004) publicaron un documento sobre el fuerte efecto de la temperatura y la presión en la velocidad de oxidación fotocatalítica del *n*-octanol con TiO_2 silanzado suspendido en $scCO_2$. Como resultado, los rendimientos de los

productos formados en el sitio activo del fotocatalizador se vieron perturbados al controlar la densidad del CO₂. Estos resultados se explican por las diferencias en la eficiencia de transferencia de masa de los reactivos y productos formados en polvo de TiO₂ hidrofóbico. Dado que los rendimientos del octanal aumentaron y los del heptanal disminuyeron con un aumento de la presión de CO₂ a 309 K, se concluyó que es posible mejorar la selectividad para un producto de oxidación intermedio específico ajustando presión y temperatura de reacción. Este control de reacción es altamente deseable, haciendo que el estudio mecanicista de la fotocatalisis en óxidos metálicos suspendidos en scCO₂ sea un desafío muy interesante.

Las investigaciones empleando scCO₂ como disolvente, reducen el volumen de los residuos orgánicos en las reacciones de oxidación catalítica con disolventes convencionales (acetonitrilo, solventes halogenados, entre otros) con una mejora en la conversión, justificando su uso en los procesos. Sin embargo, hay pocas investigaciones sobre la fotooxidación de terpenos usando O₂ y scCO₂ como disolvente, por lo que estudiar estas reacciones con catalizadores bioinspirados en las molibdoenzimas puede ser una alternativa para la oxidación de terpenos en condiciones amigables con el medio ambiente.

Es necesario realizar observaciones adicionales para la oxidación catalítica de valenceno y timol, la formación de nootkatona ocurre por oxidación alílica debido a la formación de radicales. Sin embargo, el mecanismo de fotooxidación con el catalizador MoO₂Cl₂-(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato)/TiO₂ por TAO foto-inducida no involucra la formación de radicales libres, sino transferencia de oxígeno para la formación de epóxidos. En el documento publicado por Asakawa et al (2013) sobre la modificación de valenceno por biotransformación, se encontró la investigación de Takahashi and Miyazawa (2005) que realizaron la biotransformación de valenceno que condujo a la formación de 11,12-epóxido de valenceno y su respectivo diol, con

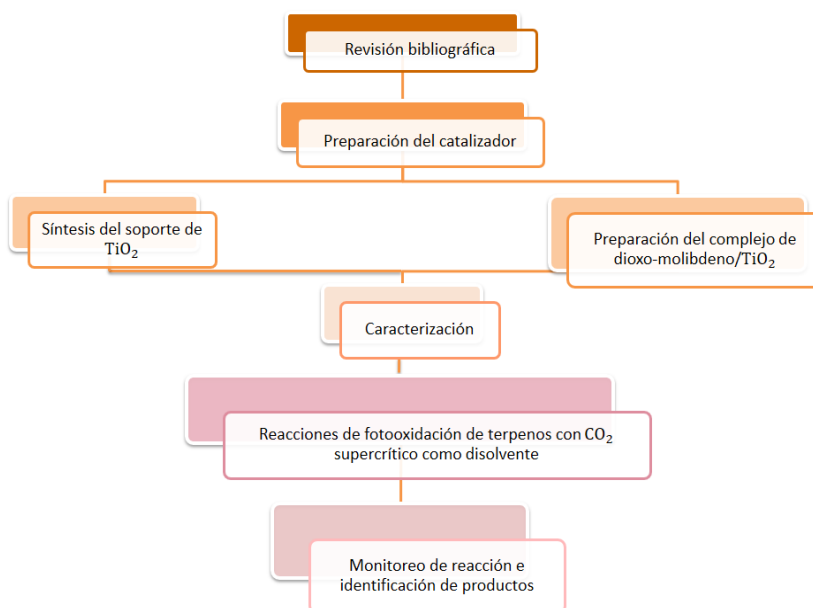
Aspergillus wentii y *Eurotrium purpurascens* durante 5 días de cultivo a 30 °C. Se debe tener en cuenta que son microorganismos, y durante su metabolismo pueden generar especies oxidantes, diferentes al caso de la molibdeno-enzima. Sin embargo, existe la probabilidad de la formación del epóxido 11,12 de valenceno (plaguicida). En la mayoría de las investigaciones sobre oxidación del timol, la timoquinona es el producto altamente selectivo, pero también existe la posibilidad de obtener benzoquinonas como productos, como lo reporta Santos et al (2003).

4. Metodología

En la figura 13 se presentan las etapas a seguir, de acuerdo a los objetivos establecidos

Figura 13.

Metodología general del proyecto de investigación.



4.1 Revisión Bibliográfica

Se revisan diferentes fuentes bibliográficas y herramientas de búsqueda (SCOPUS), sobre reacciones de oxidación y/o fotooxidación de terpenos utilizando catalizadores de molibdeno y/o fluidos supercríticos como disolvente, con el objetivo de comprender conceptos y fenómenos del proceso, así como definir concentraciones de reactivos y condiciones de operación.

4.2 Preparación de Catalizadores

La búsqueda de materiales capaces de captar eficientemente la luz solar es uno de los principales desafíos, siendo el TiO_2 uno de los semiconductores más estudiados debido a su alta estabilidad fisicoquímica en solución acuosa, gran disponibilidad, bajo costo y toxicidad; sin embargo, su eficiencia para aplicaciones impulsadas por energía solar está limitada al rango del ultravioleta (UV) debido a su amplio intervalo de banda (3.2 eV, para la fase anatasa) que requiere irradiación de luz con $\lambda=365$ nm para su fotoactivación, como el componente UV representa solo alrededor del 5% del espectro solar a nivel del mar, este aspecto constituye una limitación severa para las implementaciones solares (Clarizia et al., 2017). Actualmente, los principales enfoques para mejorar su eficiencia fotocatalítica impulsada por la luz solar son el estrechamiento del ancho de banda (Liu, Chen, Zhang and Schwank, 2014) y la fotosensibilización (Devi and Kavitha, 2013). Por esta razón, se propone preparar dos soportes de TiO_2 para comparar la influencia de la morfología y las propiedades ópticas. Por una parte, los nanotubos de TiO_2 (NTs TiO_2) preparados mediante un tratamiento hidrotérmico alcalino (activación con luz UV de 365 nm), y las nanopartículas de TiO_2 aminadas, (NPs TiO_2 aminadas) obtenidas por una metodología sol-gel, que

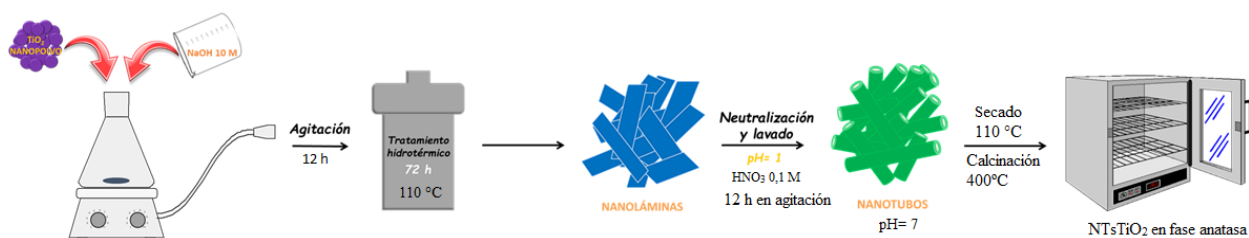
permite la incorporación efectiva de *p*-fenilendiamina (PPD) en la estructura de las NPsTiO_2 , que se pueden activar con luz visible de 395 a 450 nm.

4.2.1 Síntesis de Soportes de TiO_2

4.2.1.1 Soporte de Nanotubos de TiO_2 . La preparación se realizó por tratamiento hidrotérmico alcalino, utilizando como precursor comercial nanopolvo de TiO_2 , el cual se agregó a una solución de NaOH 10 M durante 12 h en agitación. La mezcla se transfirió a un reactor de teflón con vasija en acero inoxidable y durante las primeras 6 h se agitó vigorosamente el reactor dentro de la estufa a 110 °C, hasta completar 72 h. El precipitado se separó y se adicionó a una solución de HNO_3 0,1 M durante 12 h en agitación. Posteriormente, se lavó varias veces con agua tipo I hasta pH 7, y el precipitado se secó a 110°C durante 6 h. Finalmente, se calcinó el precipitado a 400°C durante 2 h para obtener NTsTiO_2 en fase anatasa (Martínez et al., 2016).

Figura 14.

Síntesis del Soporte de NTsTiO_2 .

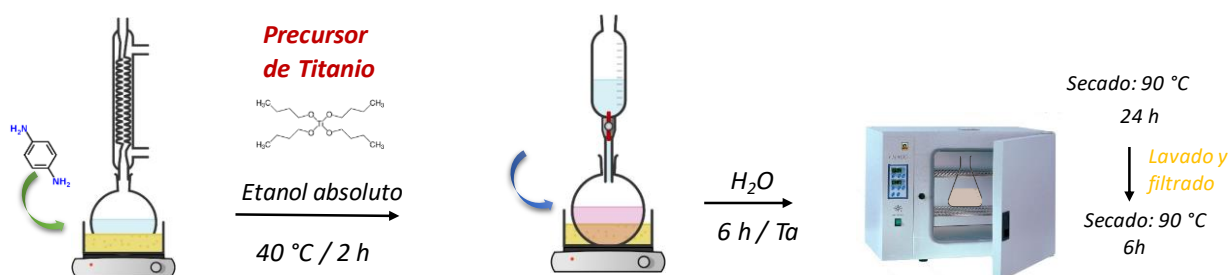


4.2.1.2 Soporte de Nanopartículas de TiO_2 aminadas. La preparación se realizó por metodología sol-gel, a partir del precursor de tetrabutoxido de titanio, el cual fue agregado gota a gota a una solución previamente preparada de *p*-fenilendiamina 0,02 M disuelta en etanol durante

2 h en agitación a 40 °C. La mezcla del tetrabutóxido de titanio y p-fenilendiamina se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 40 min. Después, se agregó gota a gota 60 mL de agua tipo I, para la formación de las nanopartículas, y se dejó en agitación durante 6 h. Posteriormente, se lleva a la estufa a 90°C durante 24 h. El sólido obtenido se lavó con acetona, se filtró y se dejó en la estufa a 90 °C durante 6 h para su caracterización (Jiménez et al., 2018).

Figura 15.

Síntesis del Soporte de NPsTiO₂.



4.2.2 Preparación de MoO₂Cl₂(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato)/TiO₂

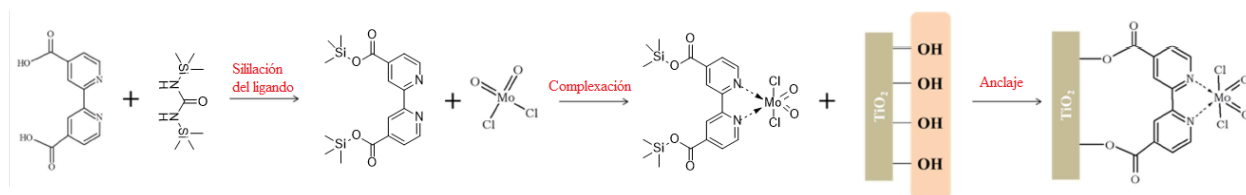
Se realizó la sililación del ligando; se dispersó en un balón de fondo redondo de dos bocas, ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico en benceno anhidro, se agregó a la suspensión el agente sililante bistrimetilsililurea (alta estabilidad y baja toxicidad), y se dejó reaccionar durante 4 h a reflujo en atmósfera inerte para obtener el silil éster de la bipiridina, el cual fue aislado y caracterizado. Posteriormente, se añadió silil éster de bipiridina a una suspensión que contenía MoO₂Cl₂, se dejó reaccionar durante 4 h para la complexación (Martínez et al., 2018).

Una vez formado el complejo sililado, se realizó el anclaje covalente sobre la superficie de los NTsTiO₂ y NPsTiO₂ aminadas. El anclaje involucra una reacción entre la función hidroxilo

trimetilsililada del complejo MoO_2Cl_2 -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato con los grupos OH presentes en la superficie del TiO_2 . Para el anclaje se disolvió el complejo sililado en benceno anhídrido y se añadió al TiO_2 previamente deshidratado en vacío durante 12 h, la suspensión se dejó reaccionar por 12 h en atmósfera inerte a temperatura ambiente para obtener el complejo anclado al TiO_2 y trimetilsilanol. Irreversiblemente forma hexametildisiloxano y agua, que son eliminados con vacío. La concentración del complejo anclado al TiO_2 es estimada en un análisis elemental y corroborada con un análisis termogravimétrico (Castellanos, 2011).

Figura 16.

Síntesis del Complejo dioxo-molibdeno/ TiO_2 .



4.3 Caracterización de los Soportes y Catalizadores

La estructura cristalina, propiedades texturales y propiedades ópticas de los soportes y catalizadores, se evaluaron por DRX, Espectroscopía Raman, Fisisorción de N_2 y Espectroscopia UV de reflectancia difusa (DRS), respectivamente. El tamaño y forma de los nanotubos de TiO_2 y las nanopartículas de TiO_2 aminadas se determinó por TEM. Finalmente, por análisis termogravimétrico se estimó la concentración de *p*-fenilendiamina presente en el NPs TiO_2 aminadas y la concentración del complejo anclado a la superficie del TiO_2 .

4.3.1 Difracción de Rayos X

Identifica las fases cristalinas, parámetros estructurales, y permite obtener una estimación del tamaño de partícula. Es de gran utilidad conocer las fases, porque en fotocatalisis hay fases que son más activas que otras para un mismo compuesto. Los resultados se obtuvieron de un Bruker AXS D8 Advance con radiación monocromática de Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) a 40 kV y 30 mA. El patrón DRX se registró en un rango de valores de 2θ ($20\text{--}60^\circ$) con un tamaño de paso de $0,01^\circ$ y un tiempo de paso de 0,4 s.

4.3.2 Espectroscopía Raman

Confirma la fase cristalina de los soportes de TiO₂ y de los catalizadores de MoCl₂O₂Bipy/TiO₂. Se usó un espectrómetro Raman Confocal integrado (LabRAM HR Evolution HORIBA Scientific), láser de λ excitación: 532 nm, objetivo 10x y potencia 10 mW; diez acumulaciones de 2s en cada muestra.

4.3.3 Resonancia Magnética Nuclear

Un análisis RMN de ¹H y ¹³C en estado líquido, permite corroborar la formación y sililación del ligando, así como la formación del complejo dioxo-Mo antes del anclaje al TiO₂. Los espectros fueron obtenidos en un espectrómetro RMN Bruker Advance 400 MHz, operando a una frecuencia de resonancia de 101.6 MHz, usando como disolvente DMSO d-6.

4.3.4 Fisisorción de Nitrógeno

Para determinar propiedades texturales del soporte y catalizador, se realizan isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K, en un equipo 3FLEX Surface Characterization Analyzer Micromeritics. El área superficial se determina de la parte lineal (0-0,23 P/P₀) del gráfico BET, la distribución de diámetro y volumen de poro se determina mediante el método BJH aplicado a la rampa de adsorción. Las muestras deben desgasificarse en vacío a 120 °C durante 8 h.

4.3.5 Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa

Permite calcular la energía mínima requerida para que un electrón pase de la banda de valencia a la banda de conducción (band gap), los rangos de absorción del soporte y el catalizador. Se usó un espectrofotómetro UV-VIS equipado con esfera de integración para muestras sólidas (Shimadzu UV 2401PC).

4.3.6 Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X

Determina la composición elemental superficial, el estado de oxidación de los elementos, y la región de la banda de valencia para los soportes de TiO₂. El análisis se llevó a cabo en una plataforma de caracterización de superficies SPECS® XPS/ISS/UPS, se usó una fuente de rayos X monocromática Al K α operada a 200 W/12 kV. La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 60 eV para los espectros de alta resolución. La compensación de carga se realizó utilizando Flood Gun. La escala de referencia se calibró ajustando el carbono adventicio C-H a

284,8 eV. Los factores de sensibilidad relativa (RSF) utilizados para los procedimientos de cuantificación fueron: Mo 3d_{5/2} (5,73), Ti 2p (7,57) y S 2p (1,73). La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 60 eV para espectros de alta resolución y 100 eV para espectros de estudio. Los datos XPS se analizaron usando el software CasaXPS. Todas las señales se analizaron utilizando el fondo de Shirley.

4.3.7 Microscopía Electrónica de Transmisión

Permite hallar el tamaño y la morfología del TiO₂ mediante imágenes con una mayor resolución que SEM, además realiza una aproximación de mapeo elemental. Las micrografías se realizaron en el Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) FEI Tecnai G2 F20 Super Twin TMP, fuente de emisión de campo, resolución de 0.1 nm a 200 Kv, máxima magnificación en TEM 1.0 MX, cámara GATAN US 1000XP-P del Centro de Microscopía Avanzada de la UdeA.

4.3.8 Espectrofotometría de Absorción Atómica

Determina la concentración de Mo, para hallar la cantidad de complejo de dioxo-Mo anclado al soporte de TiO₂. Para el análisis, se inicia con la digestión ácida de los catalizadores, con una mezcla 1:2 de ácido nítrico (HNO₃)/ácido fluorhídrico (HF) concentrados, durante 2 h a 90°C y agitación constante. Se deja enfriar a temperatura ambiente y se afora a un balón de 25 mL con agua tipo I para su posterior análisis (Weir, 2011), se usó un Thermo S Series.

4.3.9 Termogravimetría

Cuantifica la cantidad de unidades activas del complejo de dioxo-Mo anclado al TiO₂. Se usó un analizador termogravimétrico TA 2050, con rampa de calentamiento 10°C/min, bajo flujo de N₂ 25 mL/min, desde 30°C hasta 900°C, tiempo de equilibrio inicial de 5 min, y alrededor de 10 mg del catalizador (Martínez et al, 2020).

El anclaje de complejos de dioxo-Mo se realiza a través de los grupos hidroxilo superficiales del TiO₂. La cantidad de complejo soportado depende de la concentración, distribución y accesibilidad de los grupos OH's, que a su vez dependen del método de preparación del soporte. Se determinó por análisis termogravimétrico la densidad superficial de los grupos hidroxilos en los diferentes tipos de TiO₂, para el anclaje covalente del complejo. La rampa de calentamiento inició a 25 °C hasta 120 °C a 10 °C/min, se mantuvo durante 10 min (paso 1) y luego se calentó a 20 °C/min hasta 600 °C (paso 2) en atmósfera de N₂.

4.4 Caracterización de Lámparas y LEDs

4.4.1 Determinación del Flujo Fotónico Incidente

Se usó la técnica de actinometría química para cuantificar la radiación incidente (Sánchez-Velandia et al., 2021); es decir, la cantidad de fotones por unidad de volumen y unidad de tiempo en una reacción fotoquímica (Roibu et al., 2018). Para determinar el flujo fotónico de las lámparas, (365 nm-potencia 1W y 400 nm-potencia 1W) usadas en la fotooxidación en condiciones ambiente (1 atm a 19 °C), ver apéndice 6 y 7. Y los LEDs, (365 nm-potencia 6W) en condiciones de scCO₂

(≥ 144 bar a 40°C), ver apéndice 8. Se elaboró la curva de calibración de tiocianato de potasio (KSCN) para la cuantificación del ión tiocianato. Se realizó fotólisis de la sal de Reinecke (actinómetro), seguido del tratamiento de datos, para encontrar el valor experimental del flujo fotónico incidente (I_0) de las lámparas y LEDs. Finalmente, se evaluó el efecto del flujo fotónico incidente en la conversión de la fotooxidación del valenceno durante 5 h, usando el catalizador dioxo-Mo(VI)/NTsTiO₂.

4.4.1.1 Curva de calibración del KSCN. Se partió de una solución 0,1 M de KSCN, se prepararon 7 patrones de diferentes concentraciones (ver apéndice 9). A partir de cada patrón, se tomó 1 mL de las soluciones de KSCN, luego se le añadió 1,5 mL de una solución 0,1 M de nitrato de hierro nonahidratado ($\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y se aforó a un balón de 5 mL con agua tipo 1, formando un complejo rojo, resultante de la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} . En cada solución se midió la absorbancia a 452 nm en un Espectrofotómetro ThermoScientific MultiskanTM GO, y se elaboró la curva de calibración.

4.4.1.2 Fotólisis de la Sal de Reinecke. Para determinar la concentración del ión tiocianato, se realizó la irradiación con las lámparas y LEDs de una solución 0,01 M de la sal de Reinecke $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$ durante 60 minutos, se tomó alícuotas de 100 μL del medio de reacción a 0, 1, 3, 7, 14, 25, 40 y 60 min, se añadió 1,5 mL de solución 0,1 M de $\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y se aforó a un volumen de 5 mL, evaluando su absorbancia a $\lambda = 452$ nm (Sánchez-Velandia, 2015). Para la fotólisis se usaron las dos lámparas (365 nm- y 400 nm-) y los LEDs (365 nm).

4.5 Reacciones de Fotooxidación de Terpenos con Acetonitrilo como Disolvente

Los experimentos se llevaron a cabo en un microrreactor discontinuo de vidrio (ACEGLASS) de 15 mL equipado con un portalámparas, la temperatura se mantuvo a 19 °C a presión atmosférica, se agregó 10 mL de una solución de terpeno disuelto en acetonitrilo (1×10^{-2} M) y 15 mg de catalizador. Se burbujeó O₂ en el medio de reacción bajo radiación UV o Visible durante 9 h. Cada experimento se realizó por duplicado, y durante el transcurso de la reacción se tomó una muestra inicialmente a 1 h y las siguientes cada 2 h. Las muestras fueron filtradas y analizadas por cromatografía de gases (GC-HP-6890). Los productos de reacción se identificaron por GC/MSD Agilent 5977B de simple cuadrupolo y columna capilar HP-5ms.

4.5.1 Curvas de Calibración

Se realizan curvas de calibración para los terpenos (valenceno y timol) y los productos (nootkatona y timoquinona), usando como estándar interno una solución de tolueno 0,05 M.

4.5.2 Blancos de Reacciones

Se realizaron ensayos preliminares durante 5 h, para observar la conversión de terpeno (a) en presencia de luz, O₂ y ausencia de catalizador, (b) en oscuridad, en presencia de O₂ y catalizador, (c) soporte de NTsTiO₂ (15 mg), y (d) NPsTiO₂ aminadas (15 mg).

4.5.3 Fotooxidación de Terpenos

Teniendo en cuenta que el catalizador $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(2,2'\text{-bipiridina-4,4'\text{-dicarboxilato)}/\text{TiO}_2$ ($\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}/\text{TiO}_2$) conduce reacciones de foto-oxidación a través de la Transferencia de Átomos de Oxígeno (TAO) para la formación del respectivo epóxido, se propuso evaluar la TAO hacia el valenceno y timol para saber qué tan favorable es la producción del epóxido o si por el contrario se obtenía como producto principal la nootkatona y timoquinona por vía radicalaria.

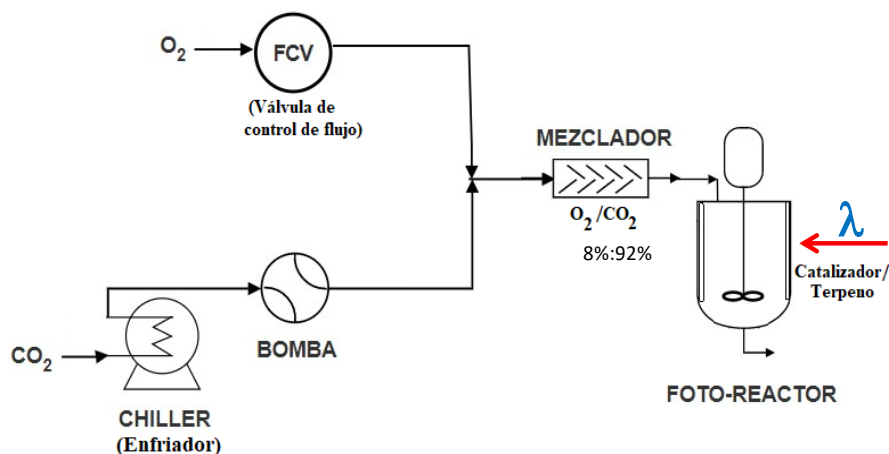
4.6 Reacciones de Fotooxidación de Terpenos con scCO_2 como Disolvente

Todos los experimentos se llevaron a cabo en un fotoreactor de operación discontinua de 300 mL, en acero inoxidable, con dos ventanas en zafiro, equipado con dos luces LEDs de 365 nm (potencia 6W), el esquema del sistema de reacción general se observa en la figura 17.

Se tomaron alícuotas cada hora, las cuales fueron analizadas por cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-HP-6890). Para verificar que el sistema de reacción fotocatalítico permite la oxidación de terpenos empleando scCO_2 como disolvente, se evaluó las diferentes condiciones de operación: variando la presión en un rango de 80 a 140 bar controladas por la bomba y temperatura (40 a 80 °C) controladas por el baño termostatado, para las relaciones: O_2/CO_2 , catalizador/sustrato, y encontrar el mayor porcentaje de conversión. Se realizaron ensayos variando: concentración de terpeno, masa de catalizador y tiempo de reacción. Todas las reacciones se realizan por duplicado, y la reacción con mayor conversión y selectividad por triplicado.

Figura 17.

Esquema del sistema de reacción general.



4.6.1 Blancos de Reacciones

Para evaluar la reactividad del sistema catalítico se realizaron blancos en condiciones de scCO₂: (1) terpeno, O₂, sin catalizador y luz; (2) terpeno, O₂, catalizador y sin luz; (3) terpeno, O₂, NTsTiO₂ y luz; (4) terpeno, O₂, NPsTiO₂ aminadas y luz, (5) terpeno, catalizador y luz, variando la concentración de oxígeno (Sin O₂, 4%, 8,1% y 12,9% O₂.) durante 5 horas de reacción a 140 bar y 40 °C, usando 60 mg de catalizador (MoO₂TiO₂ o TiO₂), luces LEDs con λ : 365 nm y potencia 6 W. Concentración de valenceno dentro del reactor de 0,06 M (1,93 %v/v), y para el timol se agregó al reactor 20 mL de solución 4 M, usando acetonitrilo anhidro como codisolvente., variando la velocidad de agitación (50, 100 y 150 rpm) y el tipo de soporte (NTsTiO₂ y NPsTiO₂ aminadas).

4.6.2 Fotooxidación de Terpenos

Se realizaron reacciones de fotooxidación variando la masa de catalizador (69, 200 y 300 mg), la velocidad de agitación (50, 100 y 150 rpm), el catalizador ($\text{MoO}_2\text{NTsTiO}_2$ y $\text{MoO}_2\text{NPsTiO}_2$ o NTsTiO_2 y NPsTiO_2) a diferentes presiones (140, 180 y 210 bar) y temperaturas (40 y 60 °C) del CO_2 .

4.7 Recuperación de Catalizador

Una vez terminada la fotooxidación, se centrifugó la solución a 9000 rpm durante 15 min y se removió el líquido para recuperar el catalizador. Posteriormente el material recuperado se lavó con acetona, se volvió a centrifugar, se eliminó el sobrenadante, se llevó a la estufa durante 3 h a 100 °C y se guardó para posibles reusos.

4.8 Monitoreo de la Reacción e identificación de productos

El seguimiento de las reacciones se realizó por cromatografía de gases (GC-HP-6890) usando una Columna HP-1 (100m×250µm×0.5µm), para observar el consumo del terpeno y la formación de productos. La cuantificación de los productos se realizó utilizando tolueno como patrón interno, elaborando curvas de calibración (ver apéndices 11 y 12). Los productos de reacción se identificaron por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas, se usó dos equipos: GC/MSD Agilent 5977B de simple cuadrupolo, columna capilar HP-5ms (30 m × 0,25 mm × 0,25 µm), puerto de Inyección a 120 °C, modo de inyección Split, N_2 como gas de

arrastre, programación del horno inicio en 60 °C, con una velocidad de 15 °C/min hasta 325 °C, del Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), y GC Agilent Technologies 890 plus acoplado a un detector selectivo de masas AT MDS 5973 Network, operado en el modo full scan, y columna DB-5MS del Centro Nacional de Investigaciones para la Agroindustrialización de Especies Vegetales Aromáticas Medicinales Tropicales (CENIVAM).

5. Resultados y Discusión

5.1 Caracterización de los soportes de TiO₂ y los Catalizadores

La caracterización permite conocer la influencia de la morfología, área superficial y propiedades ópticas de los soportes: NTsTiO₂, NPsTiO₂ y NPsTiO₂ aminadas en fase anatasa.

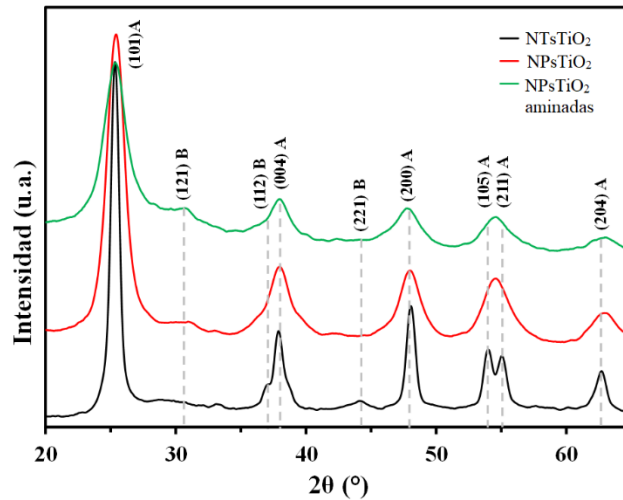
5.1.1 Difracción de Rayos X

El patrón de DRX de los NTsTiO₂, NPsTiO₂ y NPsTiO₂ aminadas mostró picos de difracción característicos de la fase anatasa en 2θ , como lo confirma la presencia de (101), (004), (200), (105) y (211) (Benito et al., 2014). El pico de intensidad del 100 % (101) de la anatasa se superpone con los picos de intensidad del 100 % (120) y el 80 % (111) de la fase de brookita para las nanopartículas (Jiménez-López et al., 2018; Serrano et al., 2013; Leong et al., 2014). Los picos (121), (112) y (221) revelan la presencia de la fase brookita (Lee et al., 2006). La mezcla de

anatasa-brookita se informó anteriormente en tratamientos sol-gel y térmicos; estas fases simultáneas están relacionadas con la temperatura de reacción. Con los métodos sol-gel (90 °C) e hidrotermal (110 °C), el número de colisiones entre partículas aumenta, lo que conduce a una mayor tasa de cristalización y da como resultado la formación de polimorfos metaestables anatasa o brookita (Leyva-Porras et al., 2015). Evidentemente, un aumento de la temperatura provoca una mayor cristalización. García-Contreras et al., informaron que los picos anchos en los patrones XRD de anatasa y brookita pueden asociarse con la formación de cristalitas de tamaño nanométrico (García-Contreras et al., 2022). Para aplicaciones fotocatalíticas, la separación efectiva de carga es un factor clave. Entre las tres formas de TiO₂, la anatasa es más conocida por su actividad fotocatalítica en comparación con las fases de rutilo y brookita. Sin embargo, se puede lograr una mayor separación de carga mediante el efecto sinérgico de la composición de fase mixta. La mezcla de las fases anatasa y brookita tiene un efecto en la mejora de su actividad y propiedades, como ocurre con el material comercial Degussa P25 (Leyva-Porras et al., 2015). Nachit et al., demostraron que la presencia de la fase de brookita en una muestra sintetizada con TiO₂ favorece la capacidad de reducción, lo que conduce a una separación de carga más fácil y, por lo tanto, a una actividad fotocatalítica superior (Nachit et al, 2022), ver figura 18.

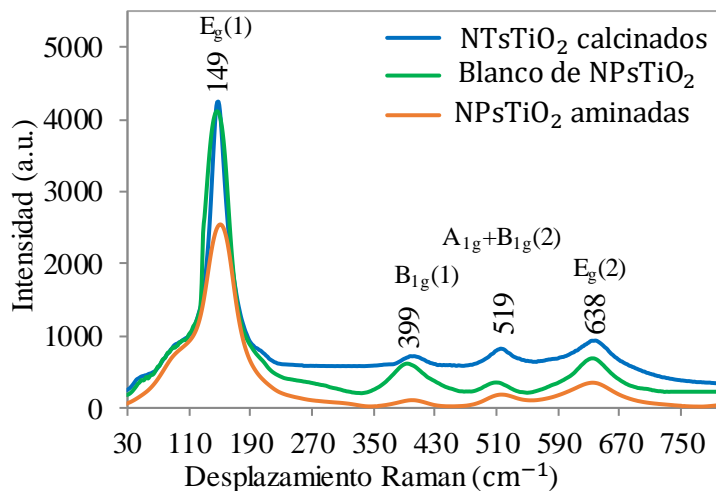
Figura 18.

Patrones de DRX de los soportes de TiO₂.

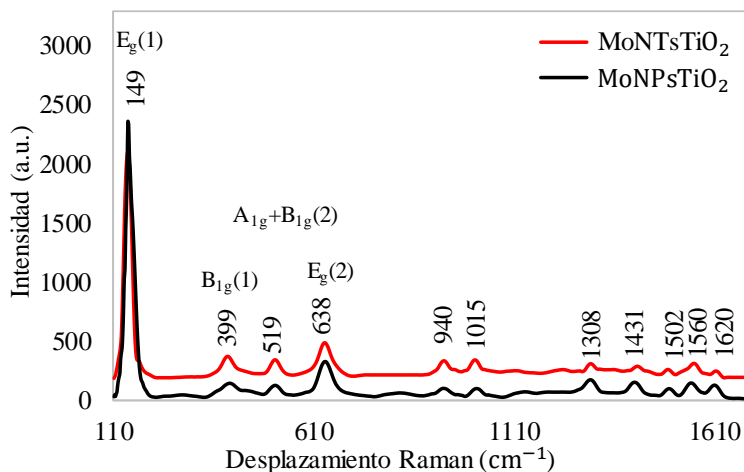


5.1.2 Espectroscopía Raman

Confirmó la presencia de la fase anatasa en los soportes de TiO₂, los picos característicos de la fase anatasa se observaron a 149 cm⁻¹ modo Eg (1), que corresponde a la vibración de estiramiento simétrico del O-Ti-O, a 399 cm⁻¹ modo B1g (1), vibración de flexión simétrica de O-Ti-O, a 519 cm⁻¹ modos (A1g + B1g doblete), correspondiente a la vibración de flexión antisimétrica de O-Ti-O y a 638 cm⁻¹ modo Eg (2), ver figura 19 (Bolcic and Milán, 2019; Martínez et al., 2016). Probablemente haya trazas de Brookita, pero se esté solapando con los cambios teóricos del modo Eg anatasa a 144 cm⁻¹ y el modo A1g brookita a 154 cm⁻¹.

Figura 19.*Espectros Raman de los soportes de TiO₂.*

Los espectros confirmaron la presencia de MoO₂Cl₂(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato) en el TiO₂, mostraron bandas vibratorias relacionadas con el estiramiento simétrico del ligando biperidilo a 1620, 1560, 1502, 1431 y 1308 cm⁻¹, así como la respiración del anillo a 1015 cm⁻¹. La vibración simétrica Mo=O se observó a 940 cm⁻¹ (Bagherzadeh et al., 2014, Martínez et al., 2016), ver figura 20.

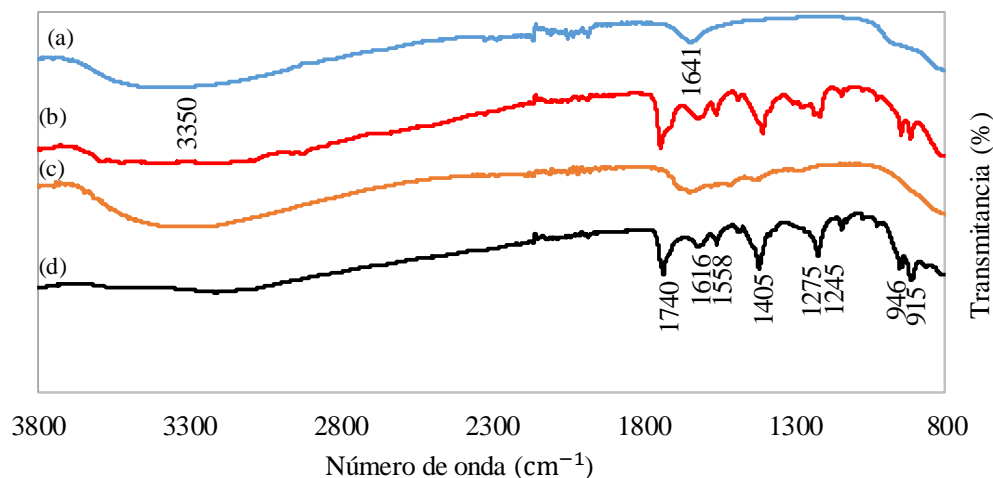
Figura 20.*Espectros Raman de los catalizadores.*

5.1.3 Espectroscopía Infrarroja

El anclaje de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(2,2'$ -bipiridina-4,4'-dicarboxilato) en los soportes, fue confirmado por FTIR. Las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas del *cis* MoO_2 se observaron a 946 cm^{-1} y 915 cm^{-1} , respectivamente (Martínez et al., 2020; Páez et al., 2008). Las bandas de vibración de estiramiento relacionadas con el ligando carboxilato se observaron a 1740 cm^{-1} (C=O), 1274 cm^{-1} (COO⁻ asimétrico) y 1232 cm^{-1} (COO⁻ simétrico) (Páez et al., 2009). La vibración del enlace Ti-COO⁻ fue identificada a 1400 cm^{-1} (Martínez et al., 2020; Arzoumanian et al., 2010). Los espectros IR de los catalizadores mostraron que el complejo dioxo-Mo está unido covalentemente al TiO_2 . En los soportes de TiO_2 se observa la vibración -OH alrededor de 3300 cm^{-1} y la flexión Ti-OH a 1640 cm^{-1} . Además, en las NPsTiO_2 aminadas se observó la vibración C=N a 1560 cm^{-1} y la vibración C-N a 1260 cm^{-1} , ver figura 21.

Figura 21.

Espectros Infrarrojos de reflectancia total (ATR-FTIR) de (a) nanotubos de TiO₂, (b) MoNTsTiO₂, (c) nanopartículas de TiO₂ y (d) MoNPsTiO₂ calcinados.

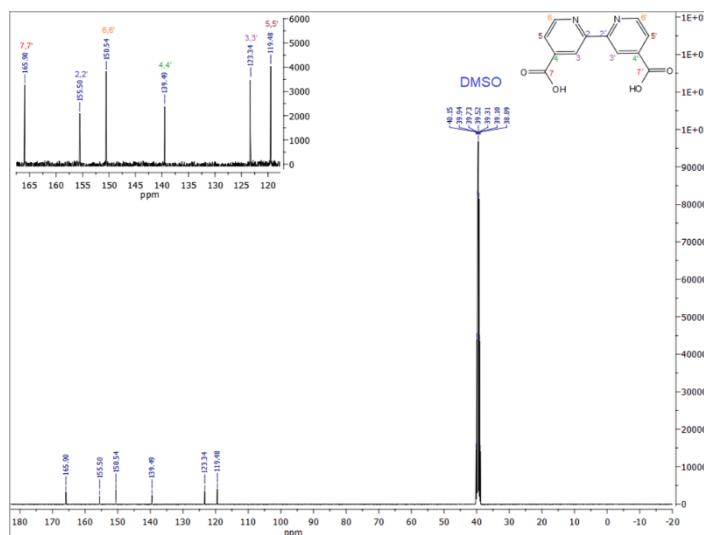
**5.1.4 Resonancia Magnética Nuclear**

La cadena carbonada y los diferentes átomos de hidrógeno de los ligandos biperidínicos fue corroborado por RMN de ¹³C y ¹H usando para todas las muestras DMSO d-6 como solvente.

En el espectro RMN ¹³C del compuesto 4,4'-dimetil-2,2'-biperidina se evidencian 6 señales correspondientes a los 6 tipos de átomos que contiene la molécula, ver figura 22.

Figura 22.

Espectro de RMN ^{13}C del ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico.

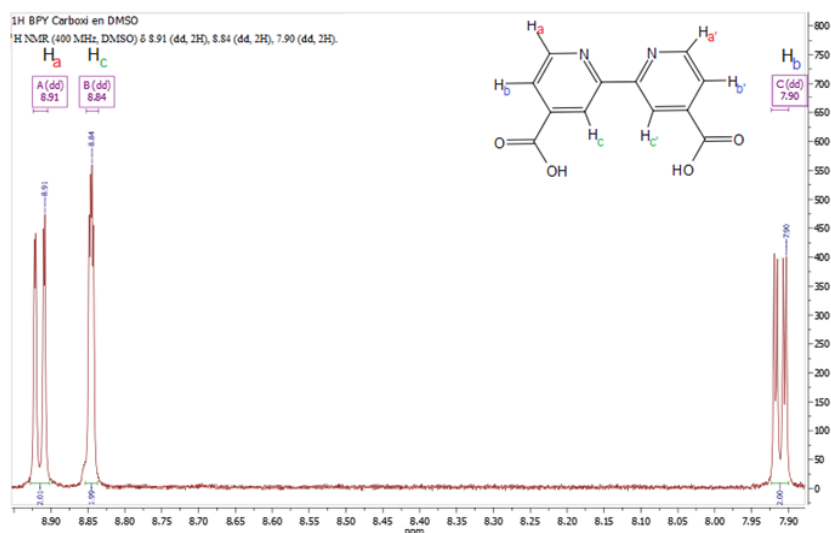


En la región aromática se observan las señales de los carbonos C5,5' y C3,3' a 119.48 ppm y 123.34 ppm respectivamente. A 139.49 ppm se observa la señal C4,4' (cercano al grupo carboxilo). A campo bajo, se observan las señales C6,6' y C2,2' (cercanos al átomo de N) a 150.54 ppm y 155.50 ppm respectivamente. Se observa la aparición de una señal a campo más bajo correspondiente al carbono carbonilo C7,7' a 165.90 ppm (Castellanos et al, 2012; Martínez et al, 2020).

El espectro RMN 1H del ligando ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico en la región aromática de interés se observa en la figura 23, se evidencian 3 señales correspondientes a 3 tipos de átomos de hidrogeno diferentes que contiene la molécula (Castellanos, 2011).

Figura 23.

Espectro de RMN ^1H del ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico.

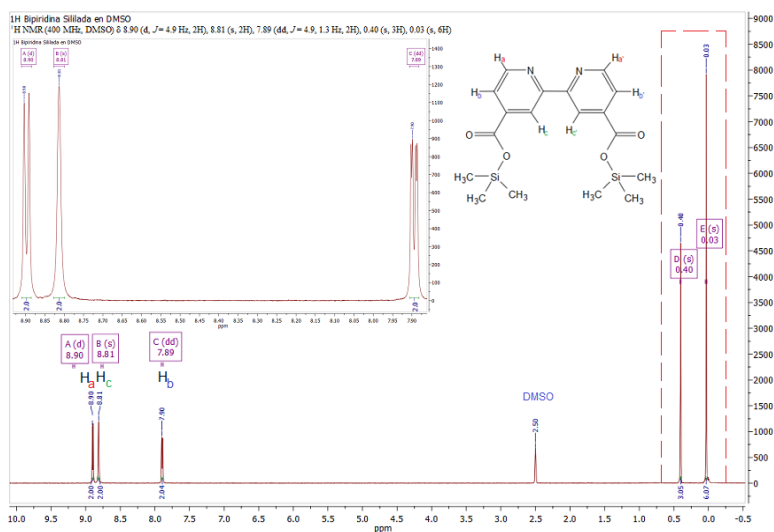


En la región aromática se observan las señales de los átomos de hidrogeno del anillo aromático a 8.91, 8.84 y 7.90 ppm, asignadas como H_a , H_c y H_b respectivamente, al integrar las señales cada una representa dos átomos de hidrogeno del anillo aromático y para todas las señales las constantes de acoplamiento (J) son (dd) doblete de doblete. En el espectro general (sin zoom) se observa la señal singlete (s) de los átomos de hidrogeno del grupo carboxilo a 11.40 ppm (Castellanos, 2011).

Una vez sililado el ligando a 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxitrimetilsilil, los espectros de RMN ^{13}C y RMN ^1H se observan en la figura 24 y 25.

Figura 25.

Espectro de RMN ^1H del 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxitrimetilsilil.

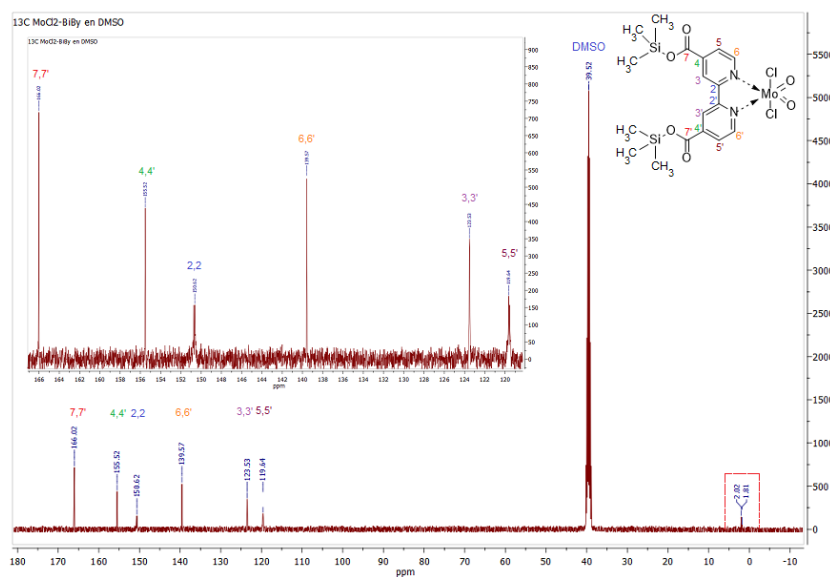


A campo alto se observan las señales 0.03 y 0.40 ppm características de los átomos de hidrógeno del grupo $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, al integrar las señales corresponden a nueve átomos de hidrogeno del grupo trimetilsilil, para las dos señales las constantes de acoplamiento (J) son (s) singulete. En la región aromática, se observan las señales de los átomos de hidrogeno del anillo aromático a 8.90, 8.81 y 7.89 ppm, asignadas a los átomos de hidrogeno H_a, H_c y H_b respectivamente, al integrar las señales cada una representa dos protones del anillo aromático, y en las tres señales las constantes de acoplamiento (J) son diferentes (Castellanos et al, 2012; Martínez et al, 2016).

Una vez realizada la complejación del ligando 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxitrimetilsilil con la sal de MoO_2Cl_2 para la formación del complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(2,2'\text{-bipiridina-4,4'-dicarboxitrimetilsilil})$, sus espectros de RMN ^{13}C y RMN ^1H se observan en las figuras 26 y 27.

Figura 26.

Espectro de RMN ^{13}C del $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(2,2'$ -bipiridina-4,4'-dicarbotrimetilsilil).

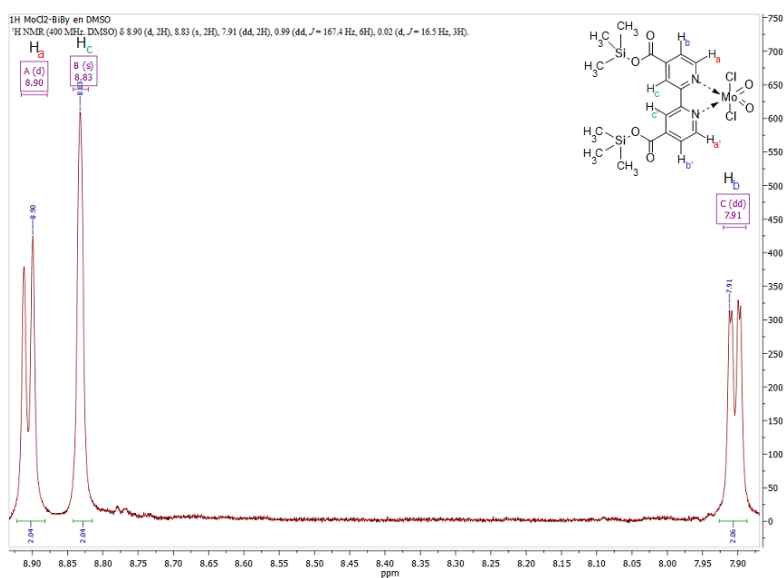


A campo alto se observan las señales 1.81 ppm y 2,02 ppm, características de los átomos de carbono del grupo $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. En la región aromática se observan las señales de los carbonos C5,5' y C3,3' a 119.64 ppm y 123.53 ppm respectivamente. A campo bajo, se observan las señales correspondientes a los carbonos C6,6' y C2,2' (cerca del átomo de N) a 139.57 ppm y 150.62 ppm respectivamente. A 155.52 ppm se observa la señal de los carbonos C4,4' (cerca del grupo carboxilo) y a campo más bajo se observa la señal correspondiente a los carbonos carbonilo C7,7' a 166.02 ppm, no se observó un cambio significativo de desplazamiento químico de los carbonos aromáticos. Sin embargo, los carbonos del grupo trimetilsilil presentaron desplazamiento hacia campo bajo, probablemente la interacción del ligando con el centro metálico de molibdeno afectó su geometría (Castellanos, 2011).

En la región aromática del espectro de RMN ^1H del complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(2,2'$ -bipiridina-4,4'-dicarbotrimetilsilil) se evidencian 3 señales correspondientes a 3 tipos de átomos de hidrogeno aromáticos diferentes que contiene la molécula, ver figura 27.

Figura 27.

Espectro de RMN ^1H del $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(2,2'$ -bipiridina-4,4'-dicarbotrimetilsilil).



En la región aromática se observan las señales de los átomos de hidrógeno del anillo aromático a 8.90, 8.83 y 7.91 ppm, las cuales fueron asignadas como H_a , H_c y H_b respectivamente, al integrar las señales cada una representa dos átomos de hidrogeno del anillo aromático y para todas las señales las constantes de acoplamiento (J) son diferentes, no se observó un cambio significativo en el desplazamiento químico al interactuar el ligando con el centro metálico de molibdeno (Castellanos, 2011).

5.1.5 Fisisorción de Nitrógeno

El análisis BET de la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K permitió determinar propiedades texturales tanto para los soportes de TiO_2 sin modificar como para los catalizadores $MoCl_2O_2Bipy/TiO_2$, ver tabla 2.

Tabla 2.

Propiedades texturales de los catalizadores obtenidas por fisisorción de nitrógeno

Ensayos	Area superficial BET [m^2/g]	Volumen de poro [cm^3/g]	Diámetro de poro [nm]
NTsTiO ₂ sin calcinar	404,61	0,76	10,65
Calcinaados a 400°C	199,81	0,60	13,1
MoNTsTiO ₂	72,92	0,50	13,59
Blanco de NPsTiO ₂	220,43	0,51	11,8
NPsTiO ₂ aminadas	188,73	0,62	13,6
MoNPsTiO ₂ aminado	66,86	0,40	13,78

Figura 28.

Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K y distribución de tamaño de poro para los soportes de TiO_2 .

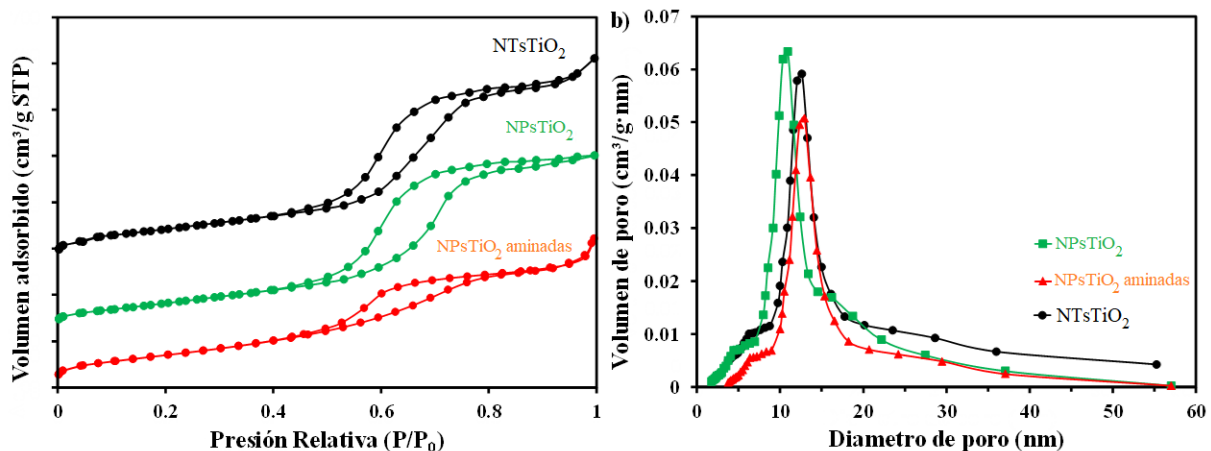
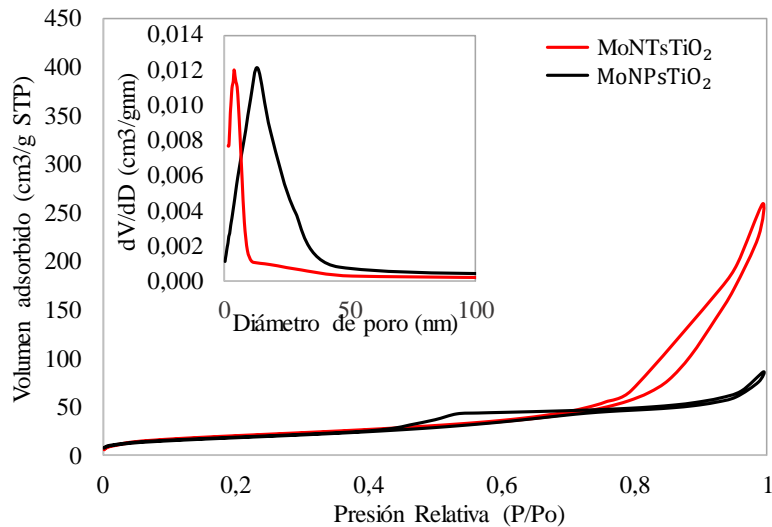


Figura 29.

Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K y distribución de tamaño de poro para los catalizadores.



El análisis BET de la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K permitió determinar las propiedades texturales de los materiales de TiO_2 preparados, consulte la Tabla 2. Las Figuras 28 y 29 muestra las isotermas de adsorción-desorción de N_2 . Se observa que tanto los soportes de TiO_2 como los catalizadores, presentan isotermas de tipo IV con grandes bucles de histéresis que son característicos de los sólidos mesoporosos, según la clasificación de la IUPAC. Una característica típica de las isotermas de Tipo IV es una meseta de saturación final. La meseta casi horizontal cerca de la presión de saturación a granel indica que todos los poros están completamente llenos de adsorbato líquido (Schlumberger y Thommes, 2021). Para las muestras de $NTsTiO_2$ y $NPsTiO_2$, la histéresis observada extendida a $P/P_0 \approx 1$ indica la presencia de poros grandes y condensación en los vacíos entre partículas debido al hecho de que la cantidad adsorbida aumenta a presiones relativas más altas. En este caso, la condensación capilar se acompaña de un amplio ciclo de histéresis de H2, lo que indica una amplia distribución de tamaños de poros. Esto ocurre cuando

el ancho de poro excede un cierto ancho crítico, que depende del sistema de adsorción y la temperatura; para la adsorción de nitrógeno en poros cilíndricos a 77 K, la histéresis comienza a ocurrir para poros más anchos que ~ 4 nm. El ciclo de histéresis H2 corresponde a materiales porosos y una red interconectada de poros o formas de cuello de botella de tinta que se encuentran comúnmente asociadas con partículas compactas no uniformes (Thommes et al., 2015; Abdel-Monem, 2016; Sarvari and Mohammadi, 2018). También se observan las curvas de distribución de tamaño de poro correspondientes de las muestras calculadas por el método BJH. Los soportes de TiO_2 y los catalizadores tienen una amplia distribución de tamaño de poro con un máximo entre 10 y 15 nm. La similitud de los parámetros texturales observados tanto para el control como para las NPsTiO_2 aminadas, evidencia que la incorporación de PPD en las nanopartículas de anatasa no bloquea los mesoporos.

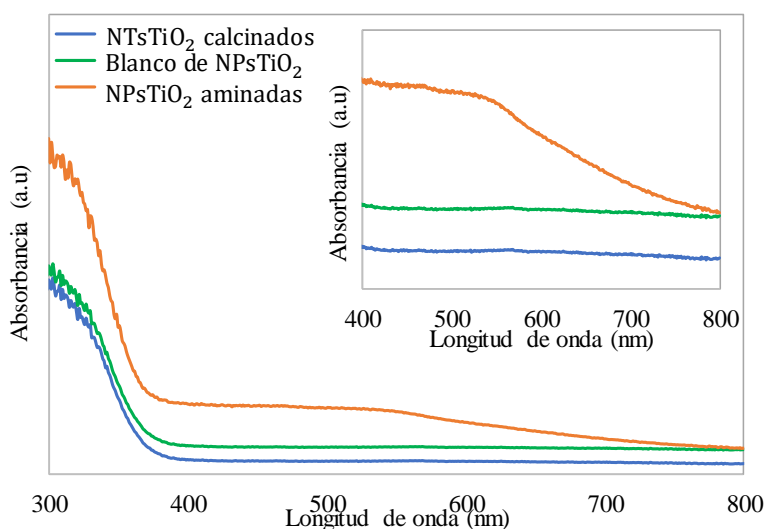
Al agregar el complejo de molibdeno en el soporte de TiO_2 , observamos una disminución en el área superficial por la formación de una monocapa de complejo dioxo-Mo en la superficie de TiO_2 y una disminución en el volumen de poro, debido a que el complejo podría estar dentro de los poros de TiO_2 . El diámetro de poro mostró un ligero aumento con respecto al soporte de TiO_2 debido a que posiblemente parte del complejo agregado está llenando los mesoporos más pequeños, provocando que la distribución del diámetro de poro tenga un ligero desplazamiento hacia diámetros de poro más grandes (Martínez et al., 2016), ver figura 29.

5.1.6 Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa

Con el fin de observar si había un cambio significativo en el ancho de banda (E_g) en la preparación de los soportes de TiO_2 , así como el anclaje del complejo sobre el TiO_2 para la formación del catalizador, se midió los espectros de reflectancia difusa, ver figura 30.

Figura 30.

Espectros de absorbanza vs longitud de onda para los soportes de TiO_2

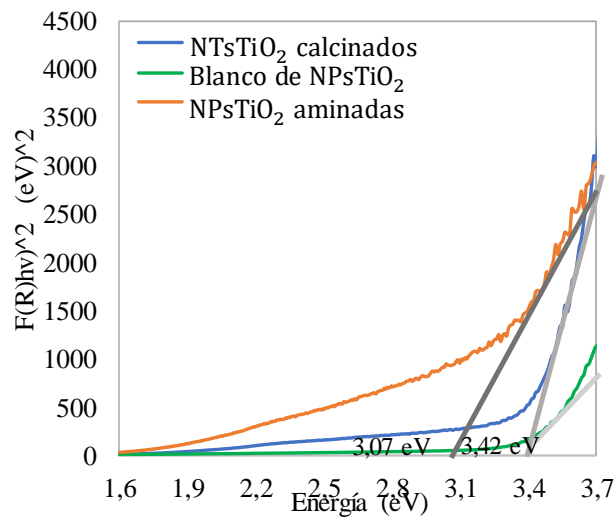


Se observó una amplia absorción en la región visible del espectro por Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa para el NPs TiO_2 aminado alrededor de 390 nm a 550 nm debido a la modificación de la estructura electrónica por la incorporación de p-fenilendiamina dentro de las nanopartículas (Clarizia et al., 2017), véanse las figuras 31 y 32.

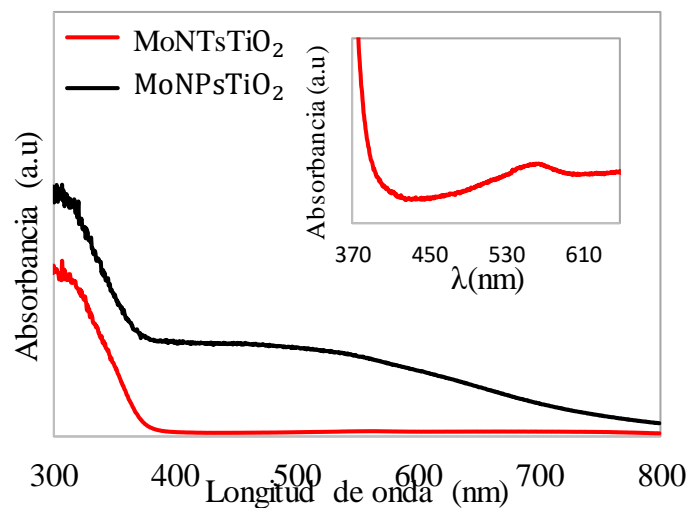
El valor de band gap para los soportes (NTs y NPs de TiO_2) y sus respectivos catalizadores, se calculó por el método de Kubelka-Munk (Wells, 2015), hallando el punto de corte con el eje x de la línea tangente a la curva, ver figura 31.

Figura 31.

Función de Kubelka-Munk vs energía fotónica para los soportes de TiO₂

**Figura 32.**

Espectros de absorbanza vs longitud de onda de los catalizadores.



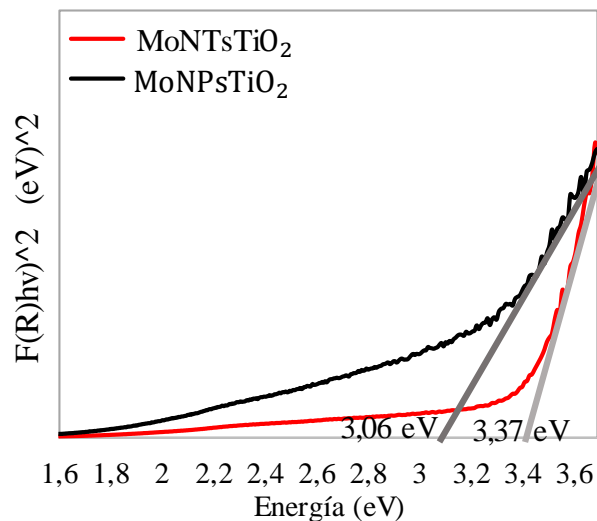
La comparación de los espectros UV-Vis de reflectancia difusa de los soportes de TiO₂ antes y después del anclaje dioxo-Mo(VI) indicó una nueva banda de absorción a 560 nm, al hacer zoom en la región visible del catalizador MoNTsTiO₂, ver Figura 31, relacionada con la presencia

de Mo=O (Martínez et al., 2016; Arzoumanian et al., 2010). Para el catalizador soportado en nanopartículas aminadas, no fue posible identificar la nueva banda debido a que la presencia de p-fenilendiamina se superpone en la región visible del espectro. Observamos que el anclaje del complejo dioxo-Mo(VI) en los soportes de NTsTiO₂ y NPsTiO₂ aminadas, no tienen ningún efecto significativo en la banda prohibida, ver figura 32.

Para estimar el ancho de banda, los datos de espectroscopia de reflectancia difusa se convirtieron en el coeficiente de absorción equivalente utilizando el método Kubelka-Munk (Murphy, 2007). Los cálculos de banda prohibida se basan en la gráfica $[F(R)hv]^2$ vs la energía del fotón (gráficas de Tauc), encontrando el punto de corte con el eje x de la recta tangente a la curva (Yan et al., 2013), ver figura 33.

Figura 33.

Función Kubelka-Munk vs energía fotónica de los catalizadores.



Todas las muestras mostraron la típica absorción de banda prohibida en la región UV, correspondiente a las transiciones de electrones desde la banda de valencia a la banda de

conducción ($O_{2p} \rightarrow Ti_{3d}$). La absorción visible de las $NPsTiO_2$ aminadas puede deberse a la adsorción de especies que contienen nitrógeno en la superficie de las nanopartículas de TiO_2 que podría dar como resultado una brecha de sub-banda de N_{2p} entre los estados O_{2p} y Ti_{3d} (Wang et al., 2008; Hejazi et al., 2017).

Los resultados observados en la Figura 33 están de acuerdo con las muestras de $NPsTiO_2$ aminadas reportadas, donde se obtuvieron valores de Band gap de alrededor de 2,5 eV para amorfos/poco cristalinos, y el valor de E_g aumentó hasta 2,7–2,8 eV para organotitanias negras cristalinas (Jiménez-López et al., 2018). La muestra de nanopartículas de TiO_2 aminadas presenta una banda de absorción de energía más baja, en torno a 3,07 eV ($\lambda = 405$ nm), debido a transiciones indirectas de la fase anatasa y PPD, que presenta un marcado corrimiento hacia el rojo con respecto al valor de $NPsTiO_2$ y $NTsTiO_2$, con energía para ambos alrededor de 3,42 eV, $\lambda = 363$ nm (Molina et al., 2020; Nithya et al., 2018). Además, la presencia de la fase brookita tiene valores de absorción corridos hacia el azul que están dentro del rango de 3.3 a 3.48 eV con respecto a la fase anatasa (Komaraiah et al., 2016). Leyva-Porras et al. informó que la mezcla de 86-14% de anatasa-brookita mejora la estabilidad térmica y la separación efectiva de carga, pero con un aumento en el valor de la energía de banda prohibida (Leyva-Porras).

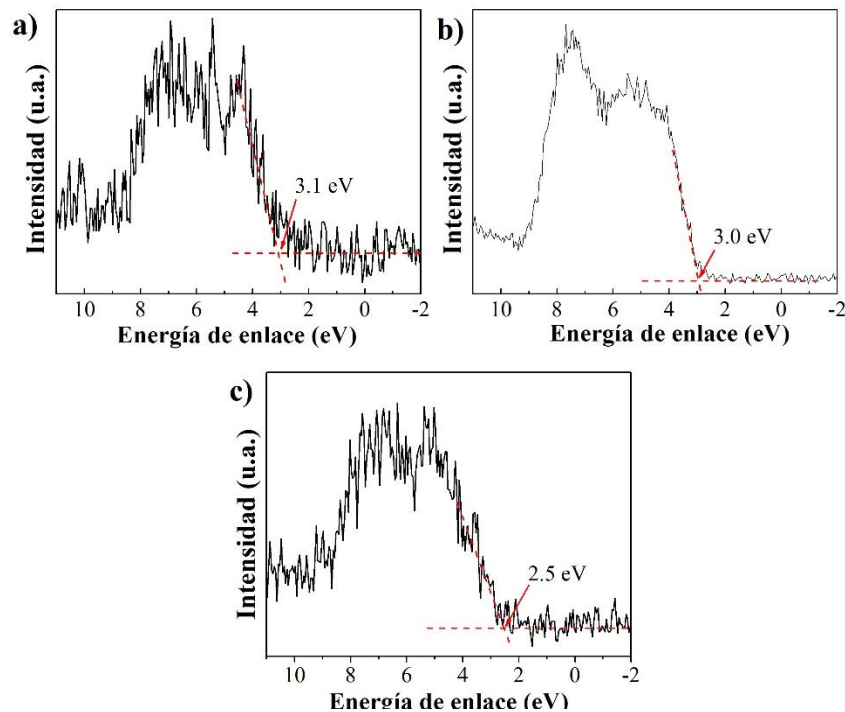
5.1.7 Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X

Se determinó por XPS la banda de valencia utilizando la región de -2 a 11 eV, según método gráfico (Sarigul et al., 2020) para los soportes de TiO_2 , ver figura 34. La banda de valencia de las $NPsTiO_2$ (3,1 eV) y los $NTsTiO_2$ (3,0 eV) está de acuerdo con los materiales de TiO_2 informados (Zhu et al., 2017). La banda de valencia de 2,5 eV de las $NPsTiO_2$ aminadas, sugiere

que el proceso de aminación provoca una reducción en la brecha de banda con respecto a las NPsTiO_2 sin aminorar (Jiménez-López et al., 2018).

Figura 34.

Región de la banda de valencia XPS para (a) NPsTiO_2 , (b) NTsTiO_2 y (c) NPsTiO_2 aminadas.

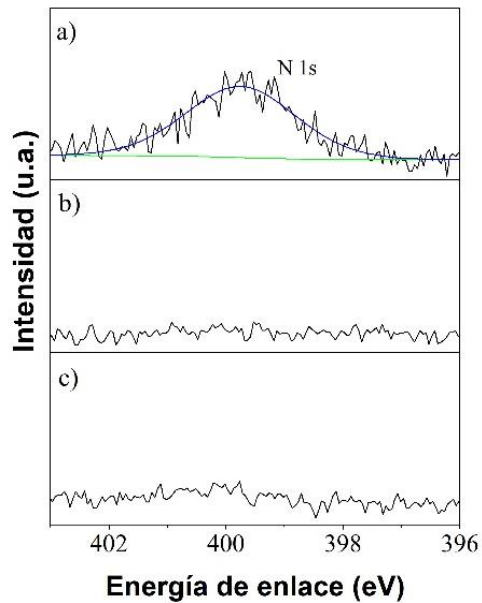


La figura 35 evidencia la presencia de nitrógeno en la superficie de NPsTiO_2 aminadas. Como era de esperar, esta señal no se observó en las NPsTiO_2 y NTsTiO_2 , porque solo se incluyó el reactivo p-fenilendiamina (PDD) en la preparación de NPsTiO_2 aminadas. La energía de enlace para la señal de N 1s fue de aproximadamente (399,8 eV). Este valor es el esperado para especies en las que están presentes enlaces N-Ti-O (41, 42). Además, esta energía de enlace se corresponde con el entorno químico de los átomos de N en el agente dopante utilizado en este trabajo (PPD),

lo que evidencia que el N procedente del PPD se fijó en las NPsTiO_2 sintetizadas. La relación N/Ti fue de aproximadamente 0,095, es decir, 9,5 átomos de N por 100 átomos de Ti.

Figura 35.

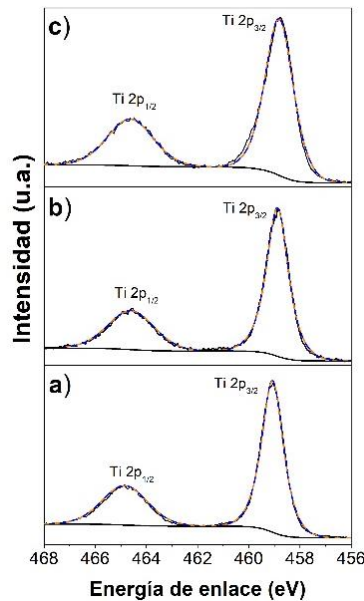
Señal N 1s para: a) NPsTiO_2 aminadas, b) NPsTiO_2 y c) NTsTiO_2 analizadas por XPS.



La señal Ti 2p_{3/2} XPS, de 458,9 (NPsTiO_2), 458,8 (NTsTiO_2 ,) y 458,7 eV (NPsTiO_2 aminadas) indica la presencia de Ti^{4+} . XPS no ha detectado componentes adicionales de energía de unión más baja asociados con la presencia de centros reducidos de Ti^{3+} , después de una deconvolución de los picos de Ti2p, lo que confirma la coordinación octaédrica de Ti^{4+} en NPsTiO_2 aminadas (Rico et al., 2014; Retamoso et al., 2019; Jackman et al., 2015), ver figura 36.

Figura 36.

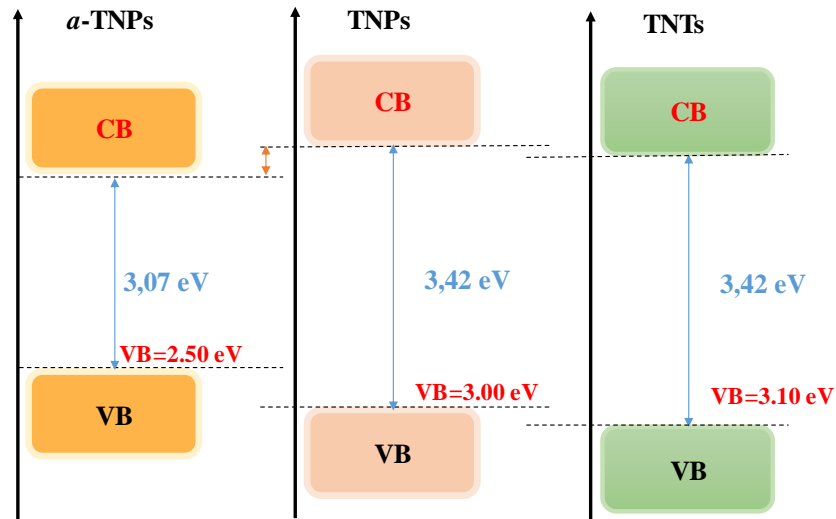
Señal Ti 2p analizadas por XPS para: a) NTsTiO_2 , b) NPsTiO_2 y c) NPsTiO_2 aminadas.



En la figura 37 se observa el diagrama de bandas de los soportes de TiO_2 , calculado a partir de las mediciones de DRS y XPS. Las NPsTiO_2 aminadas son las únicas que puede absorber la radiación visible según el diagrama de bandas, asociado con la incorporación de PPD en la estructura del TiO_2 . Hejazi et al., han informado que el aumento significativo en la magnitud de la fotocorriente en la región visible puede estar relacionado con la formación de brechas de la sub-banda con valores mucho más bajos, es decir, con un valor de $\approx 2,5$ eV para las NPsTiO_2 aminadas, que podría dar como resultado una brecha de sub-banda de N2p entre los estados O2p y Ti3d (Hejazi et al., 2017).

Figura 37.

Diagrama de bandas para los soportes TiO_2 : (a) $NPsTiO_2$ aminadas (*a*-TNPs), (b) $NPsTiO_2$ (TNPs) y (c) $NTsTiO_2$ (TNTs).



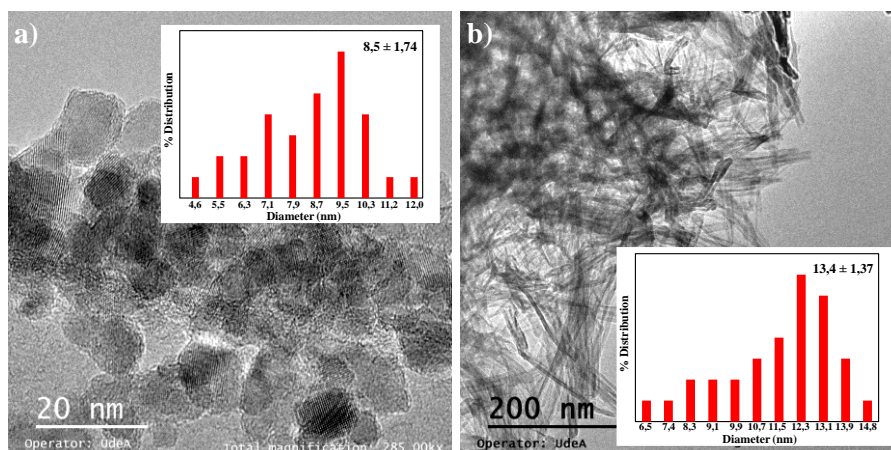
García-Martínez et al., en su trabajo de preparación de organotitanias negras activadas por luz visible publicado en el 2018, concluyeron que la modificación de la banda prohibida probablemente se deba a la incorporación del PPD en la estructura de las $NPsTiO_2$. Como era de esperarse, la banda prohibida de las $NPsTiO_2$ aminadas es de 3,1 a 3,2 eV, independientemente de las condiciones de síntesis utilizadas para prepararlas (Jiménez-López et al., 2018).

5.1.8 Microscopía Electrónica de Transmisión

Mediante micrografías TEM se observó la morfología, diámetro y distribución de los soportes de nanotubos y nanopartículas aminadas de TiO_2 haciendo uso del software ImageJ.

Figura 38.

Micrografía TEM y distribución del diámetro de los NTsTiO₂ y NPsTiO₂ aminadas.



Las micrografías TEM de las NPsTiO₂ aminadas (Figura 38a), nos indica que es posible obtener nanopartículas uniformes con diámetros de $8,5 \pm 1,74$ nm, mediante una metodología sol-gel. Un tratamiento hidrotérmico alcalino permite obtener materiales tubulares uniformes (NTsTiO₂), con un diámetro externo alrededor de $13,4 \pm 1,37$ nm y longitudes de aproximadamente 500 nm, ver figura 38b. El análisis de diferentes áreas de la muestra permitió corroborar que los materiales obtenidos son uniformes en su morfología. Las micrografías SEM y el análisis EDS de los soportes de TiO₂ (ver apéndice 1), proporcionaron evidencia de la presencia de nitrógeno en las nanopartículas de TiO₂ aminadas y sodio en los NTsTiO₂.

5.1.9 Termogravimetría

5.1.9.1 Densidad Superficial de Grupos OH's del TiO₂. Se determinó la densidad superficial de los grupos OH's de los soportes, para el anclaje del complejo. Los cálculos se realizaron por el procedimiento propuesto por De Farias y Airoidi, usando la pérdida de peso en

la etapa 2 del análisis TGA (eliminación de los grupos silanol de la superficie de TiO₂, y desorción de compuestos orgánicos volátiles asociados con la síntesis del TiO₂), y las áreas superficiales de cada soporte de TiO₂.

A partir de la ecuación 1 se determinará la densidad de OH's en la superficie del TiO₂.

$$\rho_{OH} = \frac{\left(\frac{\% \text{ masa de H}_2\text{O perdida} > 120^\circ\text{C}}{100\%}\right) \left(\frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{\text{masa molar H}_2\text{O}}\right) \left(\frac{\text{Constante de avogadro}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}}\right) \left(\frac{2 \text{ moléculas de OH}}{1 \text{ molécula de H}_2\text{O}}\right)}{\left(\frac{\text{área superficial del soporte en nm}^2}{1 \text{ g de soporte}}\right)} \quad (1)$$

Como ejemplo se muestra el cálculo para la densidad de OH's en los NTsTiO₂.

$$\rho_{OH} = \frac{\left(\frac{4,632\%}{100\%}\right) \left(\frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18,015 \text{ g}}\right) \left(\frac{6,023 \times 10^{23} \text{ moléculas de H}_2\text{O}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}}\right) \left(\frac{2 \text{ moléculas de OH}}{1 \text{ molécula de H}_2\text{O}}\right)}{\left(\frac{1,998 \times 10^{20} \text{ nm}^2}{1 \text{ g}}\right)}$$

$$\rho_{OH} = 15,50 \frac{\text{moléculas de OH}}{\text{nm}^2}$$

La Tabla 3 resume los datos para el cálculo de la densidad de OH's y en la última casilla se observa el valor obtenido.

Tabla 3.

Datos para hallar la densidad de grupos OH's, temperatura de 120 a 600 °C.

Soporte	Masa inicial TGA [mg]	Pérdida de masa [%]	Área del soporte (TiO ₂) [nm ² /g]	$\rho_{OH} \left(\frac{\text{OH's}}{\text{nm}^2}\right)$
NTsTiO ₂	8,442	4,632	1,998 x 10 ²⁰	15,50
NPsTiO ₂ blanco	8,688	4,992	2,204 x 10 ²⁰	15,15
NPsTiO ₂ aminadas	8,626	3,999	1,887 x 10 ²⁰	14,17

Según los resultados de la tabla 3, se observa una relación directa entre la densidad de grupos hidroxilos y la capacidad de anclaje de complejos en una superficie, debido a que los grupos

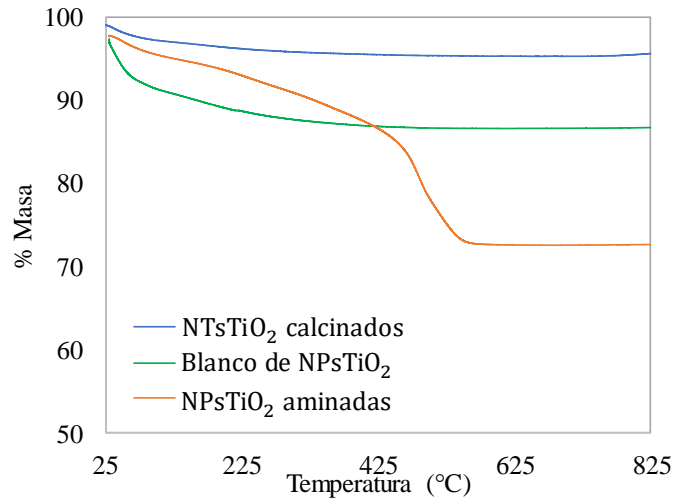
hidroxilos (OH^-) tienen una polaridad elevada, lo que les permite formar enlaces de hidrógeno e interactuar fuertemente con moléculas polares como los complejos. En el año 2020, Xiao y colaboradores demostraron que los NTsTiO₂ al presentar mayor área superficial en relación con su volumen y una mayor cantidad de defectos en su estructura cristalina, presentan mayor densidad de grupos hidroxilos que pueden actuar como sitios activos para la adsorción de sustratos, mejorar la eficiencia de transferencia de electrones durante la fotooxidación, debido a que los grupos hidroxilo pueden actuar como trampas para los huecos, evitando la recombinación par e^-/h^+ y en consecuencia mejorando la actividad fotocatalítica del TiO₂. También proponen tratamientos térmicos y químicos para introducir defectos en la estructura cristalina que aumentan la densidad de grupos hidroxilo en la superficie de los NTsTiO₂ (Fang et al., 2017; Xiao et al., 2020).

Un aspecto interesante a estudiar fue la introducción de p-fenilendiamina en las NPsTiO₂, según los resultados de TGA son los soportes con menor densidad de grupos hidroxilos. Sin embargo, Wu y colaboradores (2017) demostraron que la introducción de grupos amino ($-\text{NH}_2$) en la superficie de las NPsTiO₂, al reaccionar con agua permite la formación de grupos hidroxilo (OH^-), aumentando la actividad fotocatalítica de las NPsTiO₂ aminadas (Wu et al., 2017).

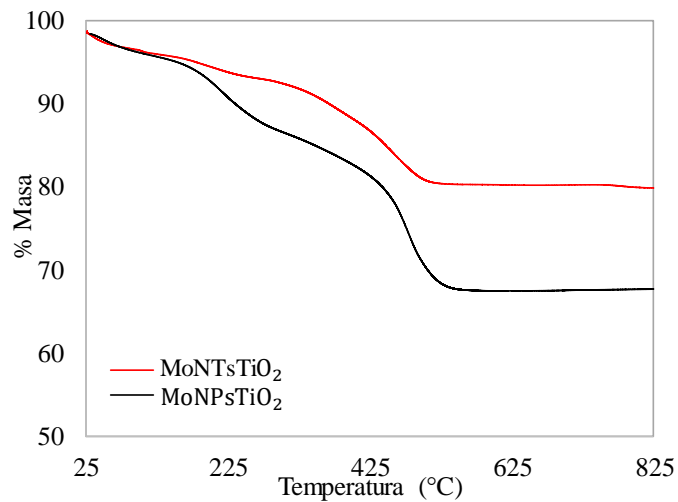
5.1.9.2 Cuantificación del complejo de dioxo-Mo/TiO₂ por TGA. Los perfiles termogravimétricos obtenidos para los soportes de TiO₂ y los catalizadores se observan en las figuras 39 y 40. En todas las muestras se observó una primera pérdida de peso inferior al 6%, a baja temperatura (menos de 120 °C) correspondiente al agua fisisorbida (Martínez et al., 2018; Capel-Sánchez et al., 2004). Para las NPsTiO₂ aminadas, se observó una segunda pérdida de peso del 16%, correspondiente a la descomposición de la 1,4-fenilendiamina a temperaturas entre 370 °C-550 °C (Jiménez-López et al., 2018), ver figura 39.

Figura 39.

Análisis termogravimétrico para los soportes de TiO₂.

**Figura 40.**

Análisis termogravimétrico para los catalizadores.



Para los catalizadores se observan otras dos pérdidas de peso, entre 200 °C y 260 °C asociadas a la descomposición del complejo dioxo-Mo (VI) impregnado al soporte. De 360 °C a 550 °C por pérdida de peso asociada a la descomposición del complejo dioxo-Mo (VI) anclado

covalentemente al soporte de TiO₂. En un primer ensayo para la preparación del catalizador MoNTsTiO₂, la pérdida de peso para el catalizador fue de 6,85%, que corresponde a 0,121 mmol de complejo/g NTsTiO₂. Al garantizar que los solventes fueran anhidros fue posible aumentar la concentración de complejo anclado, aumentando la pérdida de peso a 14,121% (ver apéndice 2), que corresponde a 0,247 mmol de complejo/g NTsTiO₂. Para el catalizador de MoNPsTiO₂ la pérdida de peso fue de 0,19%, que corresponde a 0,0043 mmol de complejo/g NPsTiO₂ aminado (Martínez et al., 2016; Martínez et al., 2018), ver figura 40. Debido a que la cantidad de complejo anclado es baja fue necesario buscar otra alternativa que permita un mayor anclaje del complejo. Se propone una metodología B, que consiste en realiza la sililación del soporte de TiO₂, el anclaje del ligando y finalmente, la formación del complejo de dioxo-Mo, los resultados se observa en los apéndices 3 y 4, en la tabla 4 se compara los resultados obtenidos para la concentración de complejo anclado al soporte de TiO₂ por las técnicas de termogravimetría (TGA) y Absorción Atómica de Molibdeno (A.A Mo), la ecuación 2 fue usada para determinar la concentración de complejo anclado al soporte por TGA.

$$[\text{mmol de complejo/g TiO}_2] = \frac{(\text{masa inicial}) (\text{pérdida de masa complejo anclado}) \left(\frac{1 \text{ mol de complejo}}{587,43 \text{ g complejo}}\right) \left(\frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}}\right)}{\text{masa inicial TiO}_2 \text{ que corresponde al complejo anclado}} \quad (2)$$

5.1.10 Espectrofotometría de Absorción Atómica de Molibdeno

Se realizó la preparación de dos catalizadores de TiO₂ por dos metodologías diferentes, en la metodología A inicia con la sililación del ligando, la complexación y finalmente, el anclaje del complejo sililado al soporte de TiO₂ (ver Figura 15), para los catalizadores MoNTsTiO₂-A y MoNPsTiO₂-A (NPsTiO₂ aminadas). En la metodología B, inicia con la sililación del soporte, el

anclaje del ligando, seguido de la formación del complejo de dioxo-Mo, para los catalizadores MoNTsTiO₂-B y MoNPsTiO₂-B (NPsTiO₂ aminadas), columna 1 de la tabla 4.

Para determinar la concentración teórica de complejo de dioxo-Mo que puede anclarse a los soportes de TiO₂ para la formación de la monocapa (columna 2 de la tabla 4), es necesario considerar al complejo como una esfera, 1) se determinó el área del complejo usando $A=\pi r^2$, se halló el radio (0,4646 nm) a partir del diámetro del complejo, H-Bipy-H= 0,9242 nm, valor teórico determinado por Chemscketch (ver apéndice 5). Por tanto, el área del complejo es igual a $6,78 \times 10^{-19}$ m²/molécula de complejo. 2) Mediante análisis BET se determinó el área superficial del soporte de TiO₂ (m²/g de TiO₂). 3) A partir del área superficial del soporte y del área teórica del complejo se determinó la cantidad de mmoles de complejo que se necesitan para formar la monocapa, haciendo uso de la ecuación 3.

$$\frac{\text{m}^2/\text{g TiO}_2}{\text{m}^2/\text{molécula de complejo}} \times \frac{1 \text{ mol}}{6,022 \times 10^{23} \text{ moléculas de complejo}} \times \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} = \frac{\text{mmol de complejo}}{\text{g de TiO}_2} \quad (3)$$

Como ejemplo se calculó la concentración teórica de complejo que puede anclarse a NTsTiO₂, para el catalizador MoNTsTiO₂-A (Área superficial de NTsTiO₂: 199,81 m²/g).

$$\frac{199,81 \text{ m}^2/\text{g TiO}_2}{6,78 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{molécula de complejo}} \times \frac{1 \text{ mol}}{6,022 \times 10^{23} \text{ moléculas de complejo}} \times \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}}$$

$$[\text{mmol de complejo dioxo-Mo/g de NTsTiO}_2] = 0,489$$

En la columna 3 de la tabla 4 encontramos los datos experimentales por TGA, y en la columna 4 encontramos los datos experimentales de Absorción Atómica de Mo para la concentración de complejo anclado al soporte de TiO₂. La columna 5 y 6, se observa el % de rendimiento (ecuación 4) de la concentración de complejo anclado a los NTsTiO₂ y NPsTiO₂, por las metodologías A y B para la preparación del catalizador.

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{Concentracion experimental de complejo}}{\text{Concentracion teorica de complejo}} \times 100\% \quad (4)$$

Tabla 4.

Datos de Absorción Atómica de Mo para determinar la cantidad de dioxo-Mo anclado a TiO₂.

Catalizadores	[mmol de complejo dioxo-Mo/g TiO ₂]			% Rendimiento	
	Teórico	TGA	A.A Mo	TGA	A.A Mo
MoNTsTiO ₂ -A	0,489	0,247	0,203	50,51	41,51
MoNPsTiO ₂ -A	0,462	0,0043	0,0034	0,93	0,74
MoNTsTiO ₂ -B	0,489	0,259	0,359	52,97	73,42
MoNPsTiO ₂ -B	0,462	0,053	0,141	11,47	30,52

Se observa que la metodología B, permite un aumento de 0,012 mmol/g, según los resultados de TGA y 0,156 mmol/g, según los resultados de A.A Mo para los NTsTiO₂. Un aumento de 0,049 mmol/g, según los resultados de TGA y 0,138 mmol/g, según los resultados de A.A Mo para las NPsTiO₂ aminadas en el anclaje del complejo de dioxo-Mo sobre los soportes en comparación con la metodología A. El mayor % rendimiento se obtuvo para el soporte de NTsTiO₂ preparado por la metodología B, porque presenta mayor área superficial (mayor densidad de grupos OH's).

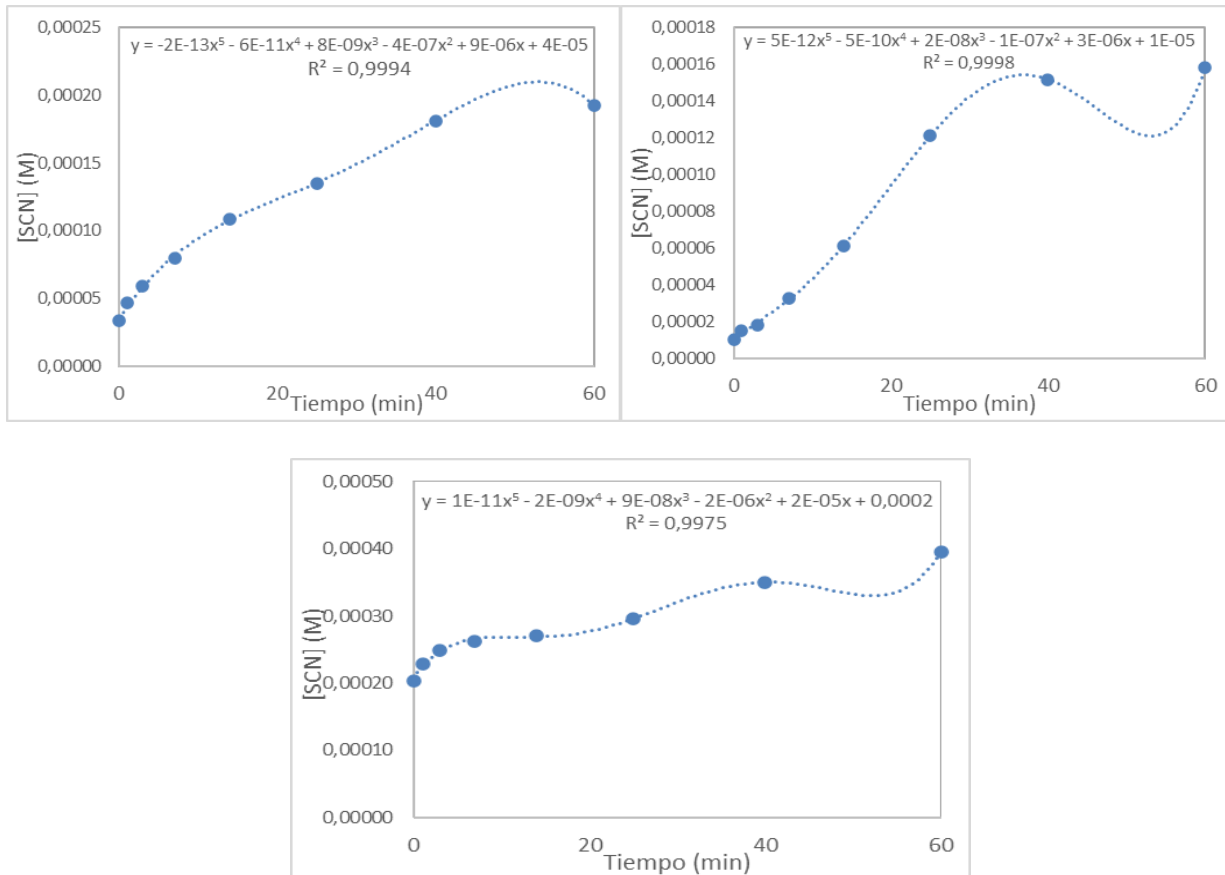
5.2 Caracterización de Lámparas y LEDs

5.2.1 Determinación del Flujo Fotónico Incidente

Los datos obtenidos de los patrones de la Curva de calibración de KSCN se encuentran en el apéndice 9 y 10. En la figura 41 se observa la evolución de la concentración del ión tiocianato después de la fotólisis de la sal de Reinecke en presencia de luz (lámparas y LEDs). Todas las muestras fueron diluidas en un factor de 10, para que las absorbancias se ajustaran al rango de concentraciones de la curva de calibración.

Figura 41.

Evolución de la concentración del ión tiocianato para las lámparas de 365 nm (izquierda) y 400 nm (derecha) potencia 1 W, y los LEDs de 365 nm (abajo) potencia 6 W.



La velocidad de aparición de Fe²⁺ en la reacción esta correlacionado con la intensidad de la luz incidente (I_o) el rendimiento cuántico (ϕ Fe²⁺) y la fracción de luz absorbida por el compuesto (f Fe³⁺) lo cual se expresa como:

$$\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = I_o \phi Fe^{2+} f Fe^{3+} \quad (5)$$

La fracción de luz absorbida por el compuesto está dada por:

$$f Fe^{3+} = 1 - \frac{I}{I_o} \quad (6)$$

En la anterior ecuación, I corresponde a la intensidad de luz después de atravesar la muestra. Según la Ley de Lambert-Beer:

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \xi b[\text{Fe}^{3+}] \quad (7)$$

Donde A es la absorbancia, ξ es la absortividad molar, y b es la longitud del paso de luz.

De las ecuaciones (6) y (7) se obtiene:

$$f\text{Fe}^{3+} = 1 - 10^{-\xi b[\text{Fe}^{3+}]} \quad (8)$$

Y reemplazando en (5), despejando I_0 , se obtiene:

$$I_0 = \frac{1}{\phi\text{Fe}^{2+}f\text{Fe}^{3+}} \left(\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt}\right) = \left(\frac{1}{\phi\text{Fe}^{2+}}\right) \left(\frac{1}{1 - 10^{-\xi b[\text{Fe}^{3+}]}}\right) \left(\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt}\right) \quad (9)$$

Considerando concentraciones elevadas de ion ferroso, y un óptimo paso de la luz, se puede hacer aproximadamente la cinética de reacción de orden cero. Así, la ecuación (9) se convierte en:

$$I_0 = \frac{k_0}{\phi\text{Fe}^{2+}} \quad (10)$$

Donde K_0 es la constante cinética de orden cero, y ϕFe^{2+} es el rendimiento cuántico el cual tiene un valor de 0,311 mol formado/Einstein, según lo sugerido por Calvert y Pitts en 1966. Se deriva la ecuación con respecto al tiempo y se obtiene el valor de K_0 (constante cinética de orden cero) durante la fotólisis para $t=0$, teniendo en cuenta un factor de dilución de 10, para hallar el flujo fotónico de las lámparas y LEDs, los resultados se observan en la tabla 5.

Tabla 5.

Resumen del flujo fotónico de las lámparas y LEDs evaluados.

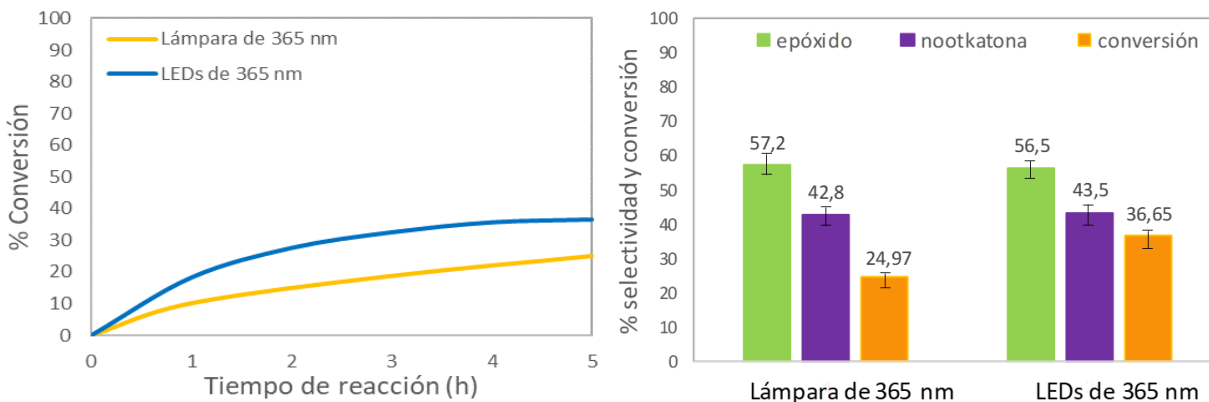
Tipo de irradiación	λ (nm)	Potencia (W)	Flujo fotónico (μEinsteins/Lmin)	Flujo fotónico(μmol/s)
Lámpara	365	1	289,39	0,0426
Lámpara	400	1	96,46	0,0142
LEDs	365	6	643,09	0,0946

Se observó que los datos obtenidos en la fotólisis de la sal de Reinecke el mayor coeficiente de determinación se relaciona para un polinomio de grado 5. Los datos no se ajustan a un modelo lineal porque las concentraciones diluidas de la sal de KSCN, el diseño y material del reactor, así como las lámparas y LEDs afecta la concentración del ión tiocianato en el tiempo, que a su vez afecta la velocidad de reacción. La potencia de los LEDs de 365 nm es mayor (6W) haciendo que el flujo fotónico incidente sea mayor que en las lámparas.

Para observar el efecto del flujo fotónico, se comparó la lámpara de 365 nm (potencia 1 W) con los LEDs de 365 nm (potencia 6W) en la fotooxidación de una solución de valenceno (1×10^{-2} M) durante 5 horas de reacción a 19 °C y presión atmosférica, usando el catalizador de dióxido-Mo(VI)/NTsTiO₂ (ver figura 42). Es importante determinar el flujo fotónico al variar la iluminación porque el aumento del flujo fotónico, aumenta el número de electrones presentes en la banda de valencia del TiO₂, como consecuencia un aumento en la conversión de valenceno.

Figura 42.

(a) Curvas de la fotooxidación de valenceno durante 5 h de reacción. (b) Selectividad y conversión después de 5 h para la fotooxidación de valenceno.



Otra variable relevante en las reacciones de fotooxidación es la eficiencia fotónica, calculada a partir del número de moles producidas (1,10-epóxido de valenceno y nootkatona) y la cantidad de fotones incidentes (Huang et al., 2011), ver ecuación 12 y tabla 6.

Para determinar la eficiencia fotónica se calcula las moles producidas con la ecuación 11.

$$\text{moles}_{\text{producidas}} = V_T M_T \text{Conversión}_{\text{moles}} R_{\text{moles}} \quad (11)$$

V_T = volumen de la solución de terpeno

M_T = concentración de terpeno

$\text{Conversión}_{\text{moles}}$ = moles del terpeno que son convertidas

R_{moles} = Reacción estequiométrica balanceada

$$\text{Eficiencia}_{\text{fotónica}} = \frac{\text{moles de producto formado (mol/s)}}{\text{fotones incidentes (mol/s)}} \quad (12)$$

Tabla 6.

Resumen de la eficiencia fotónica de las lámparas y LEDs en la fotooxidación de valenceno.

Tipo de irradiación	λ (nm)	mol producidas/s	Flujo fotónico (mol/s)	Eficiencia fotónica
Lámpara	365	$2,77 \times 10^{-9}$	$4,26 \times 10^{-8}$	0,065
LEDs	365	$4,07 \times 10^{-9}$	$9,46 \times 10^{-8}$	0,043

Según los resultados de la figura 42 y la tabla 6, se observó que al emplear LEDs de 365 nm (potencia 6W y flujo fotónico: $0,0946 \mu\text{mol/s}$) no hubo cambios en la selectividad en ambas reacciones, porque la selectividad de 1,10-epóxido de valenceno está alrededor de 57 %, y de la nootkatona del 43%, la conversión fue mayor (36,65%) que con la lámpara de 365 nm (potencia 1 W, flujo fotónico: $0,0426 \mu\text{mol/s}$, conversión: 24,97%). Sin embargo, al calcular el % eficiencia fotónica fue mayor para la lámpara (6,5%) que para los LEDs (4,3%), porque el aumento del flujo fotónico debe ser proporcional a las moles producidas en la fotooxidación del valenceno.

5.3 Reacciones de Fotooxidación de Terpenos con Acetonitrilo como Disolvente

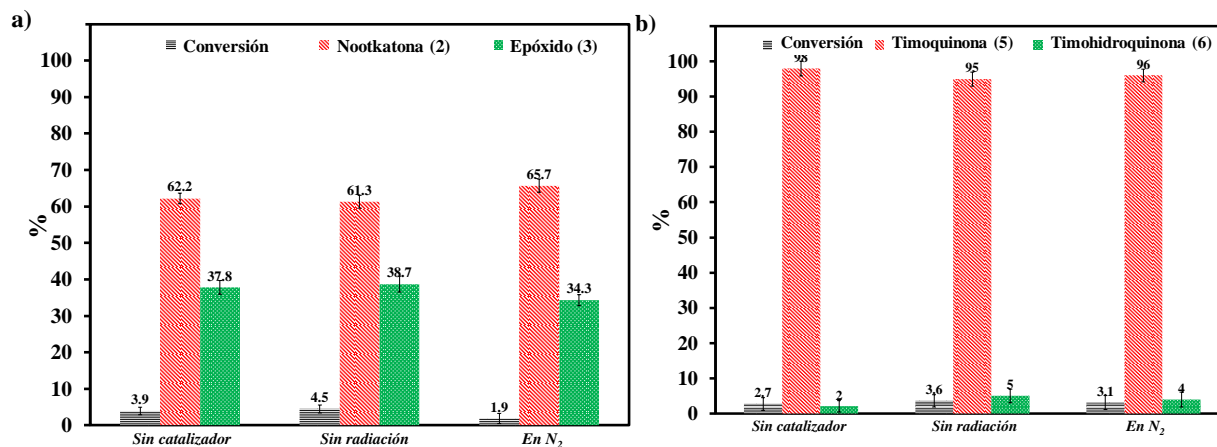
Se estudió la fotooxidación de terpenos a 1 atm y 20 °C, usando acetonitrilo como disolvente, catalizador ($\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ o TiO_2), O_2 e irradiación UV o Visible durante 5 h, con el fin de comprobar la fotooxidación de valenceno y timol al usar scCO_2 como disolvente, presión >80 bar a 40 °C, durante 5 h y observa si había cambios significativos en la conversión y selectividad.

5.3.1 Blancos de Reacción de los terpenos

Para verificar las propiedades fotocatalíticas del catalizador dioxo-Mo(VI)/TiO₂ se evaluó la capacidad de oxotransferencia en la oxidación de valenceno y timol 1) con radiación de 365 nm sin catalizador, 2) con catalizador sin radiación, 3) en atmósfera de N₂ sin oxígeno, ver Figura 43. 4) soporte de NTsTiO₂ sin complejo anclado, 5) soporte de NPsTiO₂ no aminado y sin complejo anclado, y 6) soporte de NPsTiO₂ aminadas sin complejo anclado, ver Figura 44.

Figura 43.

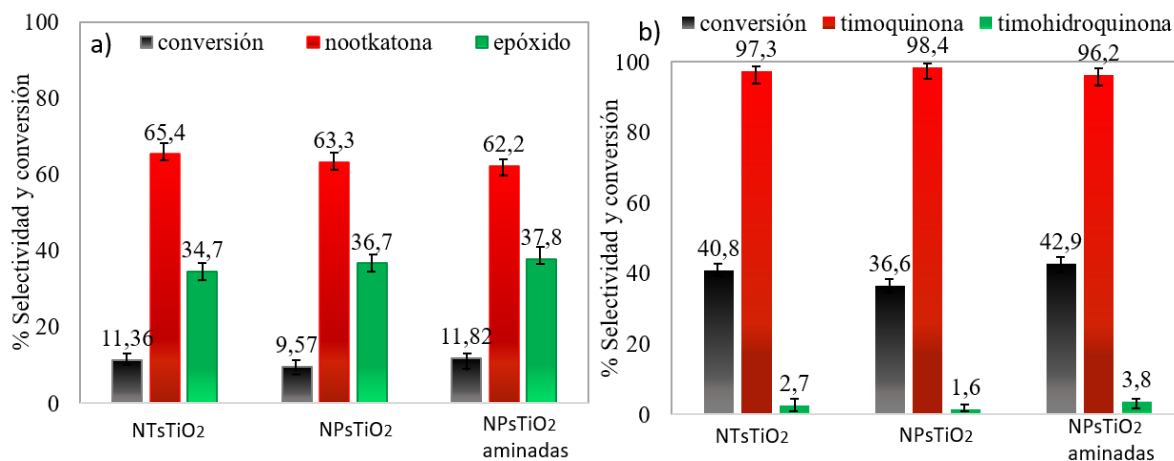
Selectividad y conversión para los blancos de reacción después de 5 h de reacción para la fotooxidación de (a) Valenceno y (b) Timol.



Se observa que, en ausencia de catalizador, radiación y oxígeno, las conversiones de valenceno y timol son inferiores al 5 %, indicando que los terpenos no son fotosensibles, y que la reacción es fotocatalítica.

Figura 44.

Selectividad y conversión para los soportes de TiO₂ después de 5 h de reacción para la fotooxidación de (a) Valenceno y (b) Timol.



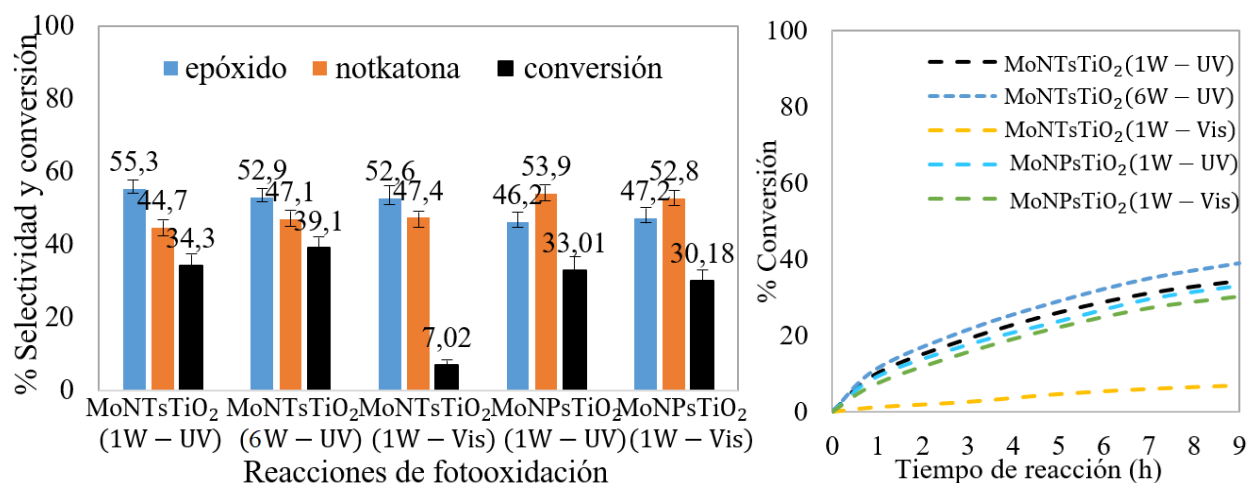
Al utilizar solo soportes de TiO₂, las conversiones de la fotooxidación de valenceno no superan el 12%, esto sugiere que la fotooxidación por vía radicalaria (TiO₂) dificulta la conversión del valenceno. Sin embargo, para la fotooxidación de timol las conversiones aumentaron a un rango de 36 a 43%, diversos autores sugieren que la presencia de un grupo hidroxilo en la estructura del sustrato (timol), y la interacción con la superficie del TiO₂ mediante puentes de hidrógeno, aumenta la adsorción del sustrato en la superficie del TiO₂, y mediante irradiación con luz UV produce especies de oxígeno altamente reactivas que pueden oxidar al sustrato (timol) adsorbido en la superficie del TiO₂, mejorando la eficiencia de la reacción (Xie et al., 2021; Araña et al., 2010). Se observa que la selectividad de valenceno y timol está orientada hacia la formación de cetonas: nootkatona y timoquinona (Martínez et al., 2018). La formación de los productos usando acetonitrilo como solvente puede explicarse por un mecanismo de radicales libres fotoinducidos mediado por el soporte de TiO₂ (Pelaez et al., 2016; Martínez et al., 2016), ver figura 44.

5.3.2 Fotooxidación de Terpenos.

5.3.2.1 Fotooxidación de Valenceno. Para evaluar la TAO del complejo dioxo-Mo(VI) sobre los soportes de TiO₂ hacia el valenceno, se realizaron reacciones de fotooxidación en continuo con radiación (UV o Visible) y O₂, con la misma cantidad de mmoles de complejo dioxo-Mo usando la metodología A, los resultados se muestran en la Figura 45.

Figura 45.

(a) Selectividad y conversión para la fotooxidación de valenceno con los catalizadores (MoO₂/TiO₂) e irradiación (UV o Visible) después de 9 h de reacción, (b) Curvas de fotooxidación de valenceno durante 9 h de reacción.



La formación mayoritaria de 1,10-epóxido de valenceno con el catalizador dioxo-Mo(VI)/NTsTiO₂ muestra una predilección en la selectividad de la reacción hacia la formación del producto vía TAO. Sin embargo, la selectividad hacia nootkatona está alrededor de 47%, que puede ser por: 1) formación de radicales libres (O₂^{•-}) debido a la baja cantidad de complejo anclado al TiO₂, como consecuencia existe una competencia entre la transferencia de oxígeno por parte del

complejo para la formación de epóxido (Martínez et al., 2016; Sánchez-Velandia et al., 2021; Nosaka and Nosaka, 2017). 2) la susceptibilidad del 1,10-epóxido de valenceno a la apertura del anillo, seguido de reacciones de hidrólisis para la formación de nootkatona.

El catalizador dioxo-Mo(VI)/NTsTiO₂ con radiación UV (365 nm) y O₂ resulta ser el más activo, con conversiones de 34 a 39% después de 9h. Al aumentar la potencia de 1 a 6W, se observó un aumento del 5% en la conversión, debido al aumento en el flujo de fotones (Sánchez-Velandia et al., 2021; Roibu et al., 2018); en consecuencia, aumenta el número de electrones presentes en la banda de conducción del semiconductor, facilitando la formación de productos por vía radicalaria y TAO.

Según la figura 45, los NTsTiO₂ no se activan con luz visible, mientras que las NPsTiO₂ aminadas sí, porque al cambiar a luz visible la conversión disminuye al 7%, diferente al catalizador dioxo-Mo(VI)/NPsTiO₂ aminadas (MoNPsTiO₂) que con radiación UV y O₂ la conversión fue del 33% y con radiación visible y O₂ la conversión fue del 30%, debido a que la metodología sol-gel permite la incorporación in situ de p-fenilendiamina a la estructura del dióxido de titanio para la preparación de nanopartículas de TiO₂ fotoactivadas con luz visible (band gap 3,07 eV) en comparación con 3,42 eV para los NTsTiO₂. Se confirmó que la actividad fotocatalítica depende del band gap del TiO₂ como consecuencia de la luz irradiada, la morfología y la relación superficie/volumen.

La selectividad hacia Nootkatona y 1,10-epóxido de valenceno durante la fotooxidación de valenceno no cambiaron con la radiación UV o Vis, ver Figura 44a. Los productos de oxidación que se forman se deben a los de aniones radicales superóxidos (O₂^{•-}) al usar acetonitrilo como solvente (Martínez et al., 2016; Martínez et al., 2018), así como a la TAO foto-inducida al usar como catalizador MoO₂Bipy/TiO₂. Nunes de Melo et. al., sugiere que el anión radical superóxido

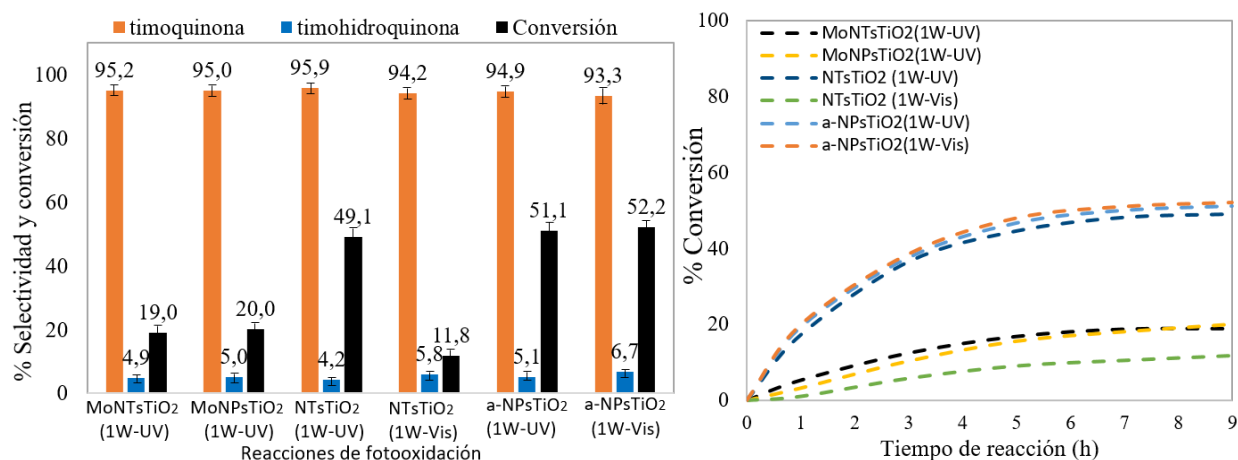
($O_2^{\cdot-}$) y la reorganización de enlaces carbono-carbono en el valenceno son los responsables de la formación de 1,10-epóxido de valenceno y nootkatona, empleando porfirinas de manganeso como catalizadores. El mecanismo implica varias etapas: 1) Activación del catalizador. El complejo de manganeso es activado por la oxidación del ligando por el oxidante, lo que genera un complejo de manganeso oxo-porfirina activo. 2) Oxidación del valenceno. El complejo de manganeso oxo-porfirina activo oxida selectivamente el valenceno para formar el 1,10-epóxido de valenceno. 3) Hidrólisis del epóxido: El epóxido de valenceno se hidroliza para formar un diol, que es un intermediario clave en la formación de la nootkatona. 4) Oxidación del diol. El complejo de manganeso oxo-porfirina activo oxida el diol para formar la nootkatona (De Melo et al, 2021).

Después de 9 horas de reacción, se observó en las curvas de fotooxidación de valenceno que no se ha alcanzado el equilibrio (ver figura 45b), debido a que la velocidad de conversión de valenceno es baja cuando se trabaja en estas condiciones, es necesario realizar reacciones por más tiempo (16 h) para alcanzar el equilibrio (ver figura 47a).

5.3.2.2 Fotooxidación de Timol. Para evaluar la TAO del complejo dioxo-Mo(VI) sobre los soportes de TiO_2 hacia el timol, se realizaron reacciones de fotooxidación en continuo con radiación (UV o Visible) y O_2 , con la misma cantidad de mmoles de complejo dioxo-Mo usando la metodología A, los resultados se muestran en la Figura 46.

Figura 46.

(a) Selectividad y conversión para la fotooxidación de timol con los catalizadores ($\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ y TiO_2) e irradiación (UV o Visible), (b) Curvas de fotooxidación de timol durante 9 h.



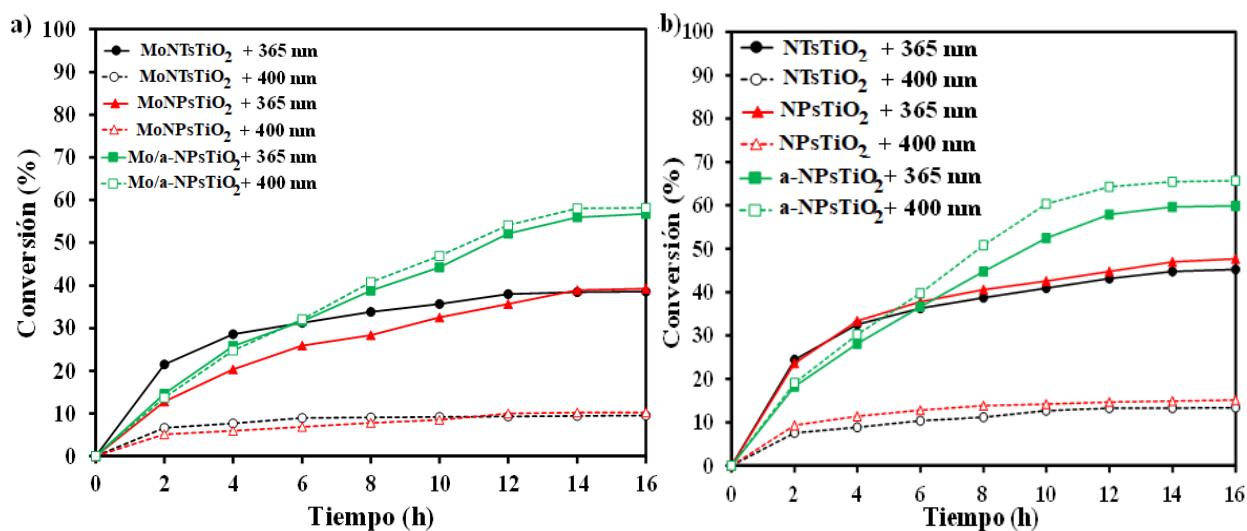
La alta selectividad hacia timoquinona con el catalizador dioxo-Mo(VI)/TiO₂ y con los soportes de TiO₂ muestra una predilección en la selectividad de la reacción hacia la formación del producto vía radicalaria (Martínez et al., 2016). Además, el catalizador dioxo-Mo(VI)/TiO₂ dificulta la conversión de timol a timoquinona, con conversiones alrededor del 20% después de 9h de reacción, porque su mecanismo de reacción no es vía radicalaria, si no vía TAO (el Mo puede actuar como una “trampa” de electrones que acepta los electrones de la banda de conducción y desencadena el proceso TAO). Cuando la radiación cambia a visible la conversión disminuye al 11,8%, porque el catalizador solo es activo con radiación UV, diferente a lo observado con NPsTiO₂ aminadas (a-NPsTiO₂) que con radiación UV y O₂ la conversión fue del 51,12 % y con radiación visible y O₂ la conversión fue del 52,2 %, debido a que las nanopartículas de TiO₂ son fotoactivadas con luz visible (3,07 eV).

Después de 9 horas, se observó en las curvas de fotooxidación de timol que se alcanzó el equilibrio, porque la velocidad de conversión de timol es alta en esas condiciones, ver figura 46b.

5.3.2.3 Fotooxidación de Valenceno y Timol. Para evaluar la TAO del complejo dioxo-Mo(VI) sobre los soportes de TiO₂ hacia el valenceno, usando la misma cantidad de mmoles de complejo dioxo-Mo, pero por la metodología B, así como la formación de radicales libres del soporte de TiO₂ hacia el timol, se realizaron reacciones de fotooxidación en continuo con radiación (UV o Visible) y O₂ durante 16 h, los resultados se muestran en la figura 47.

Figura 47.

Curvas de fotooxidación durante 16 h para: a) valenceno con el catalizador MoO₂/TiO₂ y b) timol con el catalizador TiO₂, radiación UV o Vis (Condiciones de reacción: 15 mg de TiO₂, sustrato: 1×10^{-2} M; disolvente: CH₃CN, oxidante: O₂, presión y temperatura ambiente).



Las NPsTiO₂ aminadas permiten mayor conversión >55% de valenceno, usando el catalizador MoO₂/a-NPsTiO₂ y una conversión >58% para el timol usando sólo el soporte de a-NPsTiO₂. Siendo la fotooxidación con NPsTiO₂ aminadas más susceptible a la radiación Vis que a la UV, donde la presencia del PDD en el TiO₂ ayuda a la absorción visible. Las NPsTiO₂ y NTsTiO₂, presentan una conversión menor (>35%) con radiación UV, pero la conversión no supera

el 12% cuando se utiliza la radiación Visible. Los resultados catalíticos concuerdan con las propiedades de absorción de los diferentes TiO_2 en función de la banda prohibida calculada por DRS y XPS, ver Figura 37.

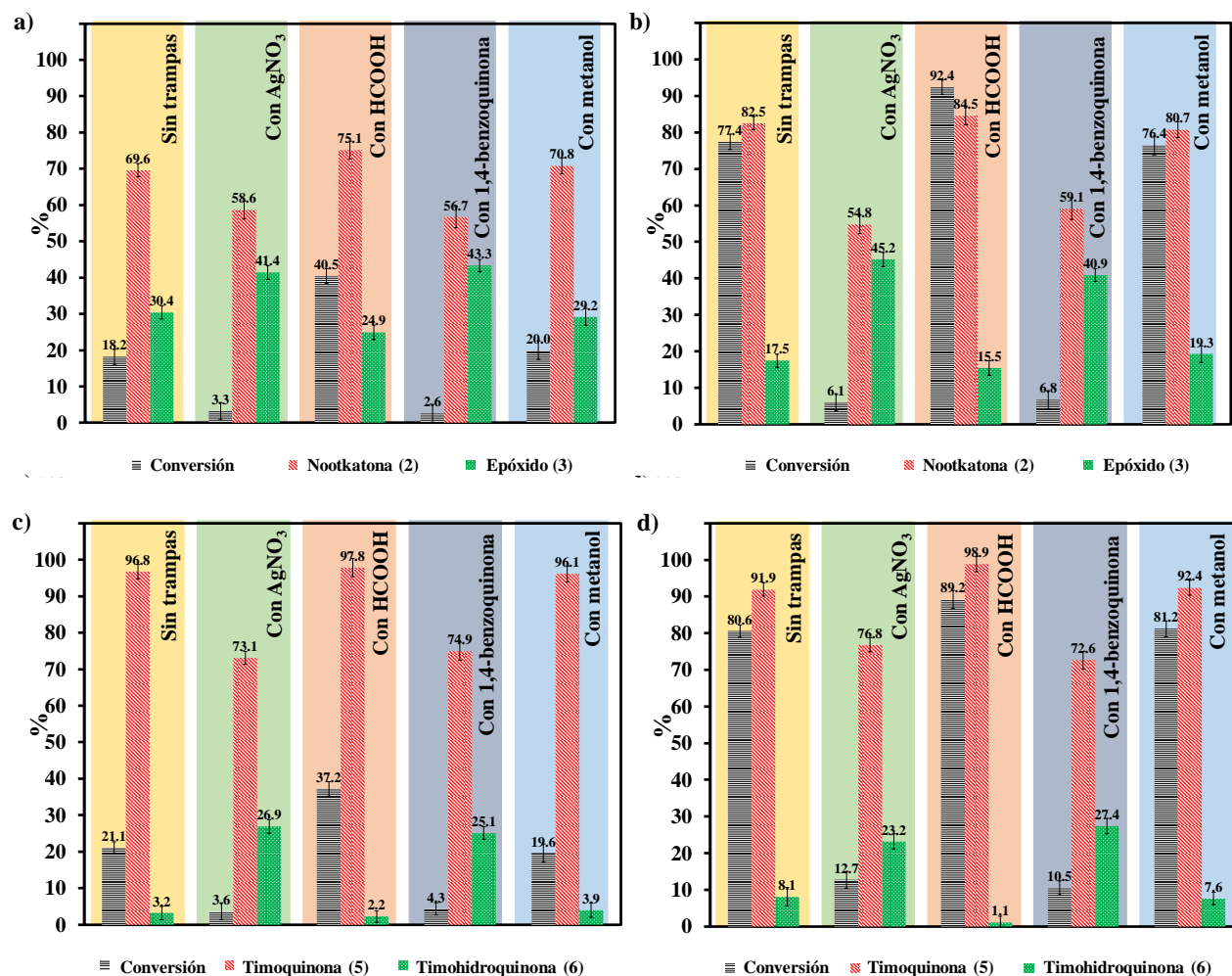
Al comparar las curvas de fotooxidación de valenceno a 9 h (ver figura 45) y 16 h de reacción (ver figura 47); a 16 h la fotooxidación de valenceno ha alcanzado el equilibrio.

5.3.3 Uso de Trampas en la Fotooxidación de Valenceno y Timol.

Se investigó el papel catalítico de las principales especies activas en la reacción de fotooxidación utilizando diferentes secuestrantes: ácido fórmico para capturar huecos (h^+), nitrato de plata para electrones (e^-), metanol para $\cdot\text{OH}$ y 1,4-benzoquinona (BQ) para capturar $\text{O}_2^{\cdot-}$ con el fin de observar si había cambios en la conversión y selectividad (Figura 48).

Figura 48.

Conversión y selectividad en la fotooxidación de: a) valenceno con $\text{MoO}_2/\text{NTsTiO}_2$, b) valenceno con $\text{MoO}_2/\text{NPsTiO}_2$ aminadas, c) timol con NTsTiO_2 y d) timol con NPsTiO_2 aminadas.



Nota. Condiciones de reacción: 15 mg de catalizador, sustrato: 1×10^{-2} M del terpeno, 1×10^{-2} M de las trampas, lámparas UV-Vis, oxidante: O_2 , presión y temperatura ambiente

Los diferentes secuestrantes utilizados indican que el anión radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) es la principal especie oxidante formada, responsable de la formación selectiva de nootkatona y timoquinona bajo radiación de 400 nm con NPsTiO_2 aminadas. Se reconoce que la separación de electrones y huecos es el paso inicial en el mecanismo de reacción fotocatalítica (Martínez et al.,

2016). La presencia de nitrato de plata para capturar electrones, disminuye las conversiones < 10%, indicando que se requiere fotogeneración de electrones para que ocurra la reacción; así como una disminución de la formación del $O_2^{\cdot-}$. Cuando se usa ácido fórmico, la conversión aumenta. Cuando se usa p-benzoquinona, la conversión cae por debajo del 10%, debido a la ausencia de $O_2^{\cdot-}$, y la selectividad de la nootkatona y timoquinona disminuye, porque parte de las cetonas se forma a través del radical $O_2^{\cdot-}$ (Pelaez et al., 2016; Zhao et al., 2016).

5.4 Reacciones de Fotooxidación de Terpenos con scCO₂ como Disolvente

Es importante encontrar las condiciones adecuadas de operación del reactor usando el scCO₂ como disolvente, en la tabla 7 y la figura 49 se observan los datos teóricos de la viscosidad, densidad y coeficiente de difusión así como curvas del CO₂, al variar la presión y temperatura del CO₂. Los datos fueron adaptados de Kong et al., 2020; Onyebuchi et al., 2018.

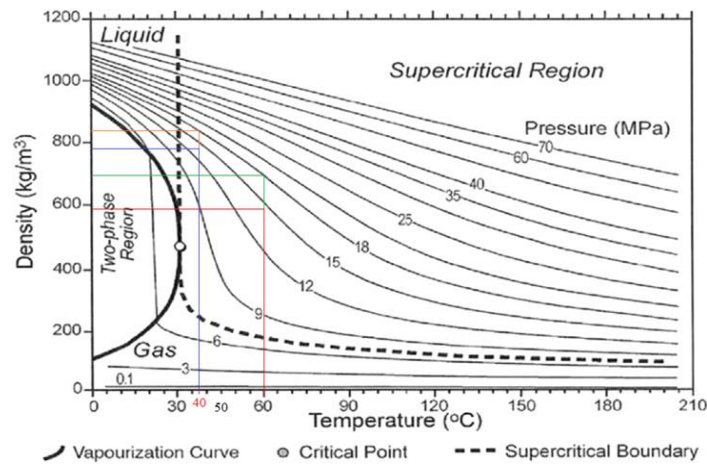
Tabla 7.

Propiedades de transporte del CO₂ variando presión y temperatura.

Presión y temperatura	Viscosidad dinámica (η) [10 ⁻⁶ Kg/ms]	Densidad (ρ) [kg/m ³]	Viscosidad cinemática (ν) [10 ⁻⁶ m ² /s]	Coficiente de difusión (D) [10 ⁻⁸ m ² /s]
140 bar a 40 °C	65,06	763,27	0,085	0,888
180 bar a 40 °C	74,48	819,51	0,091	0,781
180 bar a 60 °C	55,35	687,25	0,081	1,178
140 bar a 60 °C	42,05	561,37	0,075	1,481

Figura 49.

Variación de la densidad de CO₂ con la temperatura y presión.



Nota. Adaptado de Onyebuchi et al., 2018.; Tenorio, 2013.

De acuerdo a los resultados teóricos, si aumentamos la presión del CO₂ de 140 bar a 180 bar y 40 °C, el CO₂ se hace más denso y viscoso, disminuyendo a su vez el coeficiente de difusión (Kong et al., 2020; Onyebuchi et al., 2018), debido a limitaciones difusionales en el transporte de las especies reactivas (Kong et al., 2020; Gourguillon et al., 1998), que afecta la rapidez con la que los reactivos pueden difundir y encontrarse en el sistema reactivo (menor velocidad de reacción) impactando de manera negativa en la conversión (Wu and Han, 2019).

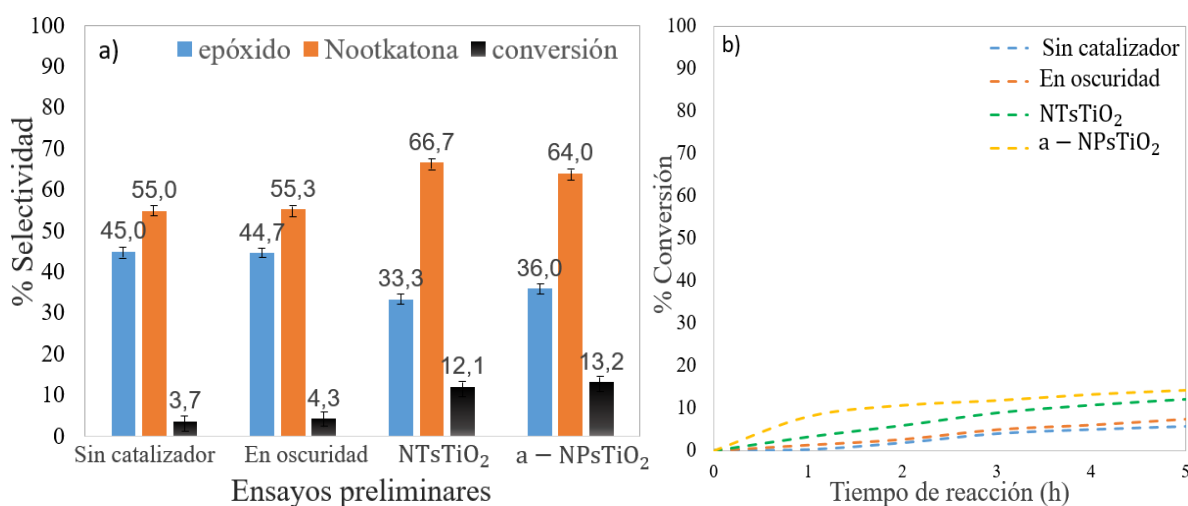
5.4.1 Blancos de Reacción de Valenceno

Se evaluó la capacidad de oxotransferencia del catalizador en la fotooxidación de valenceno. Una vez se llegó a las condiciones de operación, se mantuvo durante 30 min con agitación constante (100 rpm) y sin iluminación, esto con el fin de brindarle un periodo de

estabilización al sistema y mejorar la interacción de las sustancias involucradas. Se agregó 5 mL de solución 3,1 M de valenceno, 60 mg de catalizador, presión de 140 bar a 40 °C ver figura 50.

Figura 50.

Foto-oxidación de valenceno en $scCO_2$ a) Selectividad y conversión después de 5 h (b) Curvas de fotooxidación con (A) luz, O_2 y sin catalizador. (B) en oscuridad, O_2 y catalizador. (C) $NTsTiO_2$, (D) $NPsTiO_2$ aminadas con luz y O_2 . A 140 bar, 40°C y 7,8% V/V de O_2/CO_2 .



No se observó una conversión significativa del valenceno para los ensayos preliminares (< 5%), (a) por efecto de la luz (LEDs ultravioleta de 365 nm, potencia de 6 W) en presencia de O_2 y en ausencia de catalizador, indicando que el valenceno no es fotosensible (Martínez et al., 2018) y (b) en oscuridad en presencia de O_2 y catalizador la conversión de valenceno fue de 4,3 % durante 5 horas de reacción, lo que indica que es necesario luz ultravioleta con la energía adecuada para transferir electrones desde el semiconductor hacia el complejo de Molibdeno y para la formación del $O_2^{\cdot-}$ (Martínez et al., 2020). La conversión de valenceno para los blancos de reacción usando los soportes de TiO_2 no supera el 14%, (a) en presencia de O_2 , luz y $NTsTiO_2$ la conversión de

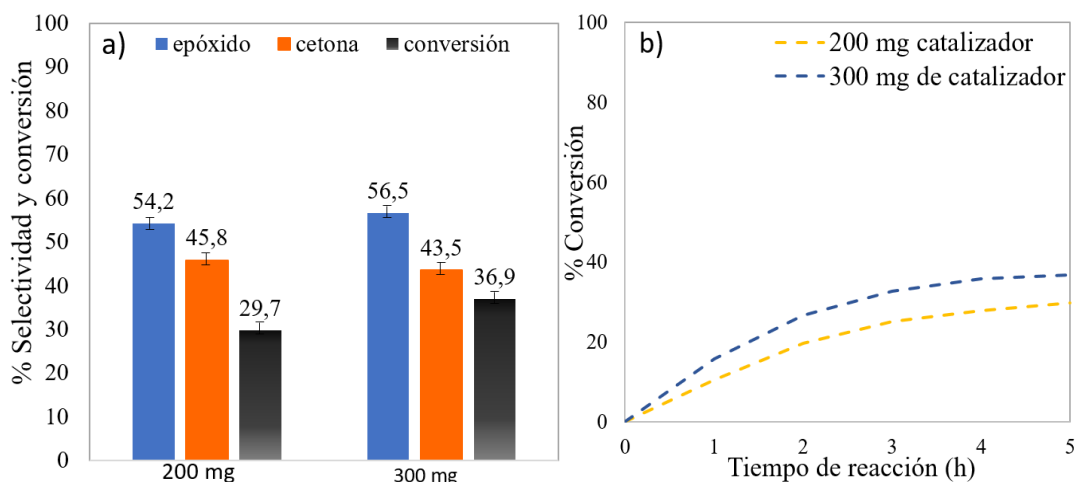
valenceno fue del 12,1%, (b) en presencia de O₂, luz y NPsTiO₂ aminadas la conversión de valenceno fue del 13,2%, durante 5 h. En todos los casos se observó que el producto mayoritario (>55%) fue nootkatona, formada vía radicalaria por efecto del soporte.

5.4.2 Ensayos preliminares para la Fotooxidación de Valenceno

Para evaluar la actividad catalítica del MoO₂Cl₂Bipy/NTsTiO₂ usando el scCO₂ como disolvente, se realizaron ensayos preliminares para la fotooxidación de valenceno durante 5 h, usando luz LED de 365 nm, potencia 6 W. Los dos primeros ensayos se varió la cantidad de catalizador, a presión de 140 bar y 40°C, velocidad de agitación 50 rpm, 7,8% V/V de O₂/CO₂ y concentración inicial de valenceno 0,05 M en el reactor. Con A) 200 y B) 300 mg de catalizador, ver figura 51.

Figura 51.

Foto-oxidación de valenceno en scCO₂ (a) Conversión y selectividad después de 5 h, con 200 mg y 300 mg de MoO₂Cl₂Bipy/NTsTiO₂, b) Curvas de fotooxidación de una solución de valenceno 0,05 M durante 5h de reacción, a 140 bar, 40°C y 7,8% V/V de O₂/CO₂.

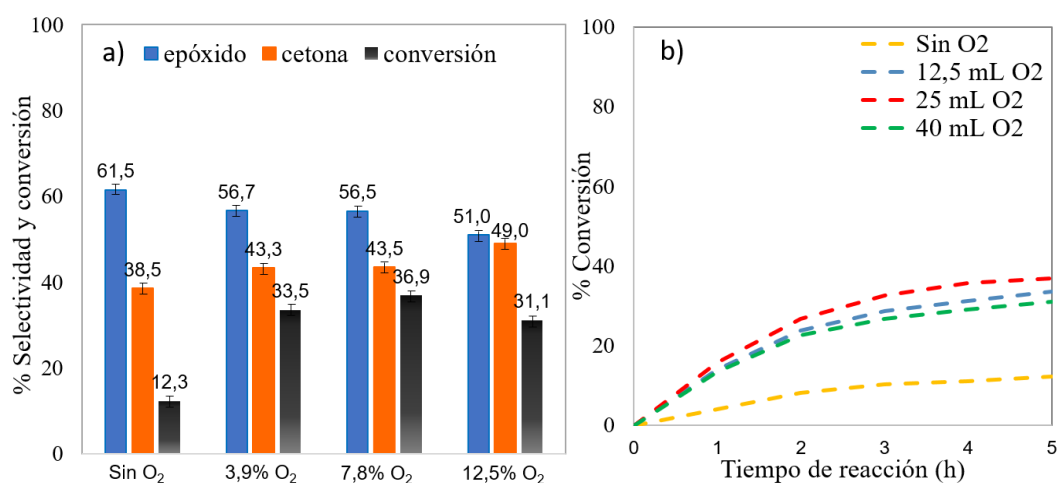


El porcentaje de conversión aumentó de 30 a 37% al aumentar la masa de catalizador, debido al incremento del número total de sitios activos en la reacción (Ngadi et al., 2014). Sin embargo, su aumento de solo 7% puede ser debido a limitaciones difusionales.

En los ensayos de la figura 52, se varió la cantidad de O_2 a 140 bar, 40 °C, 300 mg de catalizador, 50 rpm y concentración de valenceno dentro del reactor 0,05 M.

Figura 52.

Foto-oxidación de valenceno en $scCO_2$ (a) Conversión y selectividad después de 5 h, variando la cantidad de O_2 , b) Curvas de fotooxidación de valenceno durante 5h de reacción.



Se observa que la presencia del O_2 favorece la TAO con relación a la ausencia del oxidante, pero el exceso de O_2 no favorece la TAO, la conversión y selectividad al epóxido de valenceno disminuyen. La cantidad de 7,8% V/V de O_2/CO_2 (25 mL de O_2), aumenta la conversión de 33,5 a 37%, sin cambio en la selectividad cuando se pasa de 3,9% (12,5 mL de O_2) a 7,8% V/V de O_2/CO_2 (25 mL de O_2), debido a que el $scCO_2$ se hace menos denso (Mantovani et al, 2012), aumentando la difusividad del CO_2 , es decir una mayor facilidad para el transporte de masa (Tenorio, 2013). Pero al usar 12,5% V/V de O_2/CO_2 (40 mL de O_2), la conversión y la selectividad al epóxido

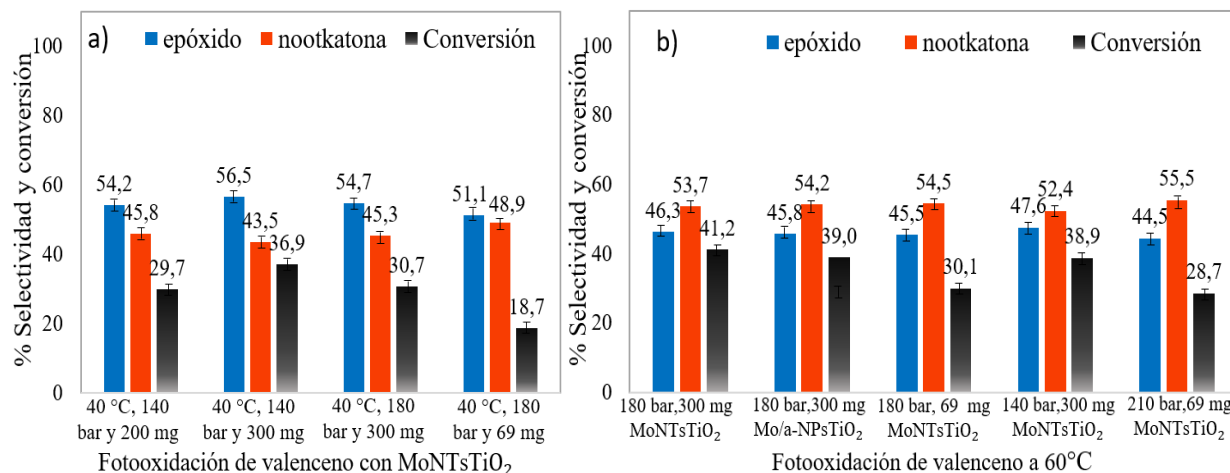
disminuye. El $scCO_2$ se hace menos denso (Mantovani et al, 2012) hasta el punto que la cantidad de terpeno solubilizado dentro del reactor es baja, disminuyendo la conversión del terpeno. La selectividad del epóxido disminuye, debido al exceso de O_2 en la superficie del catalizador, facilitando la formación de $O_2^{\cdot-}$ por encima de la TAO (Li et al., 2016), porque es un camino más corto para el electrón que se encuentra en la banda de conducción, transferirse al oxígeno para formar $O_2^{\cdot-}$, que transferirse hacia el ligando voluminoso y que luego sea trasferido hasta al centro de dioxo-Mo. Para que ocurra TAO es necesario que el valenceno llegue al dioxo-Mo, lo cual significa que debe difundirse a través de los poros del sólido y solubilizarse en el CO_2 , en cambio el $O_2^{\cdot-}$ formado en la superficie puede pasar al medio del CO_2 y encontrar rápidamente una molécula de valenceno para la formación de nootkatona (Martínez et al., 2020; Martínez et al., 2018).

5.4.3 Fotooxidación de Valenceno.

Se realizó variaciones de la masa de catalizador (69, 200 y 300 mg) y del catalizador ($MoNTsTiO_2$ y $Mo/a-NPsTiO_2$) a diferentes presiones (140, 180 y 210 bar), y temperaturas (40 y 60 °C) del CO_2 , con el fin de encontrar las mejores condiciones de reacción para la fotooxidación de valenceno, ver figura 53.

Figura 53.

Foto-oxidación de valenceno en scCO₂ Conversión y selectividad después de 5 h con velocidad de agitación de 50 rpm, variando a) presión (140 a 180 bar) y masa de catalizador (69 a 300 mg), b) presión (140 a 210 bar), catalizador (MoNTsTiO₂ a Mo/a-NPsTiO₂) y masa de catalizador (69 a 300 mg).



Al aumentar la presión de 140 bar a 180 bar a 40 °C, la conversión del terpeno disminuyó (37→31%) y la selectividad al epóxido disminuyó un 1,8%, debido a que el CO₂ se hace más denso y viscoso (Jenzer, 2001; Onyebuchi et al., 2017), ver figura 53a, disminuyendo a su vez la difusividad del CO₂ que dificulta el transporte de masa (Gourgouillon et al., 1998; Tenorio, 2013). La disminución de la difusividad del CO₂ es la propiedad que más afectada la conversión del terpeno, porque no es necesario un aumento de la densidad debido a que el CO₂ está líquido. Además, el aumento en la viscosidad cuando el CO₂ se encuentra líquido hace que las especies activas tenga dificultad para fluir en el seno del fluido (Gourgouillon et al., 1998).

Al aumentar de 40 a 60 °C (ver figura 53b), a 180 bar con 69 y 300 mg de catalizador, la conversión aumentó alrededor de 11% en ambos casos, debido a un aumento en el coeficiente de difusión de CO₂ que mejora el transporte de masa. Se comparó los dos resultados variando la masa,

porque con 300 mg se podría producir efecto sombra, pero al disminuir la masa a 69 mg (180 bar y 60 °C), la conversión solo disminuyó 11% y la selectividad se mantuvo constante, 46% para 1,10-epóxido de valenceno y 54% para nootkatona. Se comprobó que no había efecto sombra porque al trabajar a condiciones diferentes de 180 bar y 60 °C, la conversión disminuyó para 69 mg como 300 mg, porque son las condiciones más favorables para el transporte de CO₂.

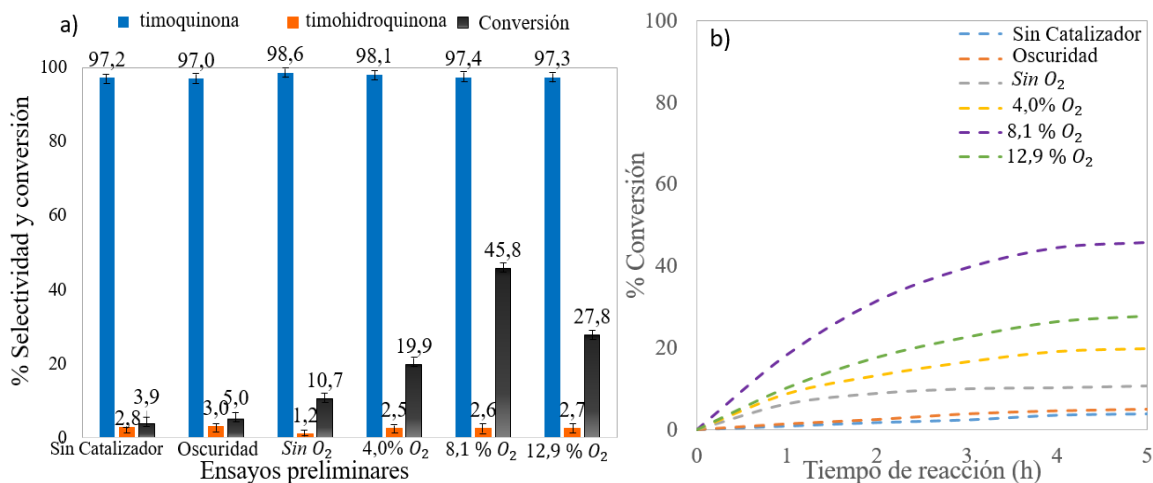
En las reacciones se observó la presencia de dos puntos de opalescencia (ver apéndice 23), a 138 bar, 55 °C y 182 bar, 52 °C; esto indicaría que en este sistema valenceno-O₂-CO₂ pueden presentarse algunos equilibrios y puntos críticos diferente al CO₂ puro. El punto de opalescencia es un fenómeno que ocurre cuando el CO₂, en estado supercrítico, comienza a sufrir una transición de fase a medida que se incrementa la temperatura o se disminuye la presión. En este punto, el CO₂ comienza a pasar de un estado homogéneo y translúcido a una mezcla heterogénea de líquido y gas, lo que se conoce como la región de opalescencia. En esta región, el CO₂ supercrítico comienza a adquirir las características de un líquido, como la mayor densidad y la capacidad de disolver solutos, mientras que conserva algunas propiedades de la fase gaseosa, como la baja viscosidad y la facilidad de difusión (Chaikina, 2018).

5.4.4 Blancos de Reacción y ensayos preliminares de Timol.

En la figura 54 se observan los ensayos preliminares y los ensayos variando la concentración de O₂, a 140 bar, 40 °C y 50 rpm. Se usó un codisolvente (acetonitrilo) para poder obtener una fase líquida del tomador de muestra, ya que el timol (sólido) lo taparía. Además, al usar el acetonitrilo (Zhu et al., 2016) puede existir un aumento relativo de la solubilidad que se produce cuando se modifica el CO₂ supercrítico (Baiker, 1999; Sodeifian et al., 2021).

Figura 54.

Foto-oxidación de timol en $scCO_2$ a) Conversión y selectividad después de 5 h, variando (A) luz, O_2 y sin catalizador. (B) en oscuridad, O_2 y catalizador. (C) Sin O_2 . (D) 4% O_2 . (E) 8,1% O_2 . (F) 12,9% O_2 . (b) Curvas de fotooxidación de una solución de 2,3 M de timol dentro del reactor durante 5 h.



No se observó una conversión significativa del timol para los ensayos preliminares (< 5%), (A) por efecto de luz (LEDs ultravioleta de 365 nm, potencia de 6 W) en presencia de O_2 y usencia de catalizador la conversión fue del 3,9% porque el timol no es fotosensible (Tiruppur et al., 2010) y (B) en oscuridad en presencia de O_2 y catalizador (NTsTiO₂), la conversión fue de 5,0 % durante 5 h, en consecuencia es necesario luz UV con la energía adecuada para transferir electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción del semiconductor para la formación del $O_2^{\cdot-}$ (Martínez et al., 2020). La conversión de timol con el soporte de NTsTiO₂ + luz (LEDs UV de 365 nm, potencia 6 W) en (C) ausencia O_2 después de 5 h no supera el 11%, formando selectivamente (>98%) timoquinona por vía radicalaria, debido a la presencia de especies reactivas de oxígeno (Nosaka and Nosaka, 2017). Se esperaría una conversión menor porque los NTsTiO₂ son previamente deshidratados a 120 °C durante 2 h para evitar humedad.

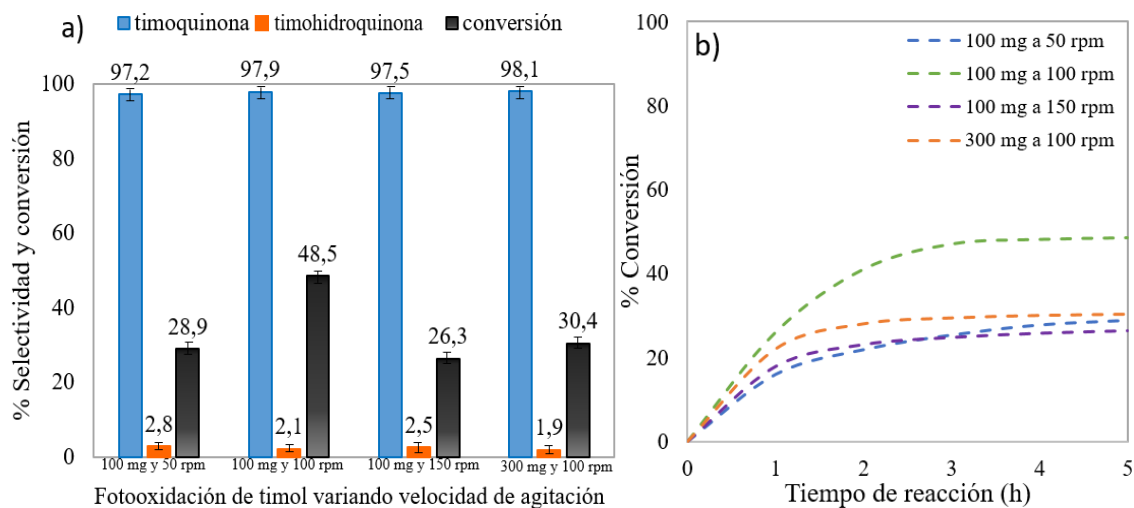
La presencia de O_2 favorece la formación de $O_2^{\cdot-}$ con relación a la ausencia del oxidante, pero al tener demasiado oxígeno, disminuye la conversión y la selectividad permanece constante. Aparentemente la cantidad apropiada es (E) 8,1% V/V de O_2/CO_2 , la conversión aumenta (19,9% \rightarrow 45,8%) sin cambio en la selectividad de la timoquinona, cuando se pasa de (D) 4,0% a (E) 8,1% V/V de O_2 . Pero al usar (F) 12,9% V/V de O_2 , la conversión disminuye (45,8% \rightarrow 27,8%) sin cambio en la selectividad de la timoquinona. Para el año 2012 Mantovani et al, publicaron un artículo científico que evidencia el efecto de la interacción del scCO₂ con O_2 y su efecto en la densidad de la mezcla, ellos asumieron que la interacción scCO₂- O_2 no era nula, es decir, este gas ideal no formaba una disolución ideal. El cálculo del parámetro de interacción scCO₂- O_2 y aplicar la ecuación de estado de Peng–Robinson permite obtener valores de densidad de la mezcla a cualquier composición de scCO₂- O_2 a diferentes valores de temperatura y presión, con el fin de conocer el comportamiento de la densidad de dicha mezcla.

Según diversos autores, al duplicar la cantidad de O_2 , la conversión aumenta, debido a que el scCO₂ se hace menos denso (Seki & Baiker, 2009; Mantovani et al, 2012), aumentando su difusividad, es decir una mayor facilidad para el transporte de masa (Tenorio, 2013). Pero al triplicar la cantidad de O_2 , el scCO₂ se hace menos denso (Mantovani et al, 2012; Gourguillon et al., 1998) hasta el punto que la cantidad de timol solubilizado dentro del reactor es tan baja que disminuye la conversión, porque se dificulta que el O_2 formado en la superficie del TiO₂ pueda encontrar rápidamente una molécula de timol en el medio de CO₂ para la formación de timoquinona (Martínez et al., 2020; Jenzer, 2001; Mukhopadhyay, 2000).

En la figura 55 se observan los ensayos preliminares de la fotooxidación de timol, variando la masa de catalizador y la agitación, presión 140 bar a 40 °C, usando NTsTiO₂.

Figura 55.

Foto-oxidación de timol en $scCO_2$ a) conversión y selectividad después de 5h con 100 mg de $NTsTiO_2$, variando la velocidad de agitación de (A) 50 rpm. (B) 100 rpm. (C) 150 rpm. (D) con 300 mg de $NTsTiO_2$ a 100 rpm, b) Curvas de fotooxidación de timol durante 5 h.



Inicialmente se empezó con 300 mg de catalizador y una agitación de 50 rpm (ver figura 56a) para evitar la formación de una película de catalizador en la ventana, luego se aumentó la agitación a 100 rpm, pero la conversión disminuyó de 45,8 % a 30,4% (ver figura 55a), podría deber a efectos de las limitaciones difusionales en el transporte de las especies reactivas, porque no se observó formación de una película de catalizador en las ventanas. A partir de este resultado se varió la masa del catalizador a 100 mg con una agitación de 50 rpm, luego se aumentó la agitación a 100 rpm y se observó un aumento en la conversión de 28,9% a 48,5%, es decir que a 50 rpm se presentan problemas de efectos difusionales externos porque no debería cambiar la conversión de timol al variar la agitación. Se aumentó la agitación a 150 rpm con 100 mg de $NTsTiO_2$, pero la conversión disminuyó de 48,5% a 26,3%, posiblemente la agitación pasó de un régimen laminar a un movimiento turbulento o movimiento caótico (Mareev et., 2018), que

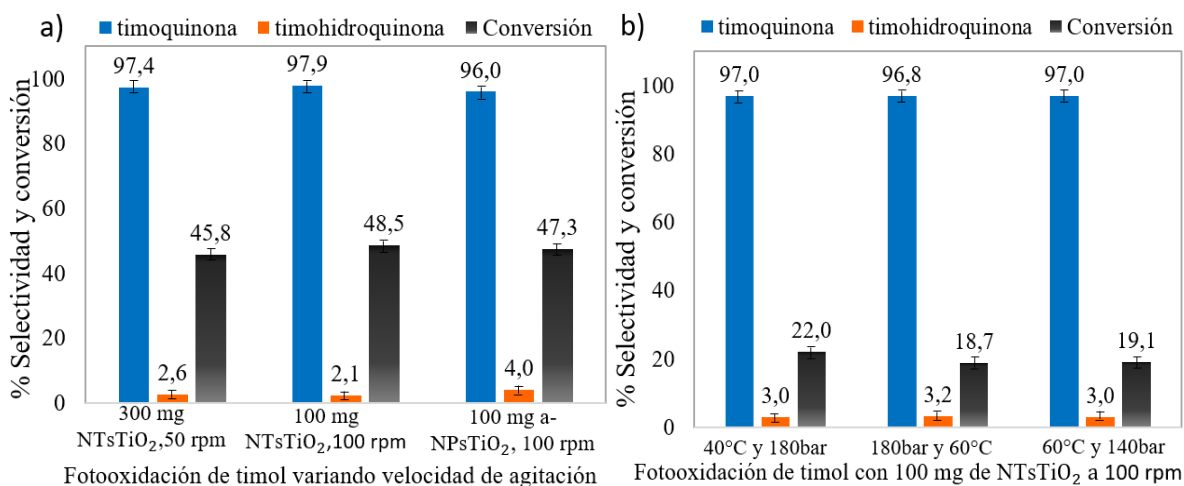
dificulta el transporte de timol-O₂-CO₂ hacia el catalizador, y/o pueda afectar la dispersión de la luz, debido a trazas de catalizador en las ventanas dificultando el paso de la luz y su dispersión en el fluido (Baiker, 1999). No hay cambio de la selectividad en todos los casos, porque las especies reactivas de oxígeno (ROS) forman selectivamente la timoquinona alrededor del 97%.

5.4.5 Fotooxidación de Timol.

Se realizó variaciones de la masa de catalizador (100 y 300 mg) y del catalizador (NTsTiO₂ y a-NPsTiO₂) a diferentes presiones (140 y 180 bar), y temperaturas (40 y 60 °C) del CO₂, con el fin de encontrar las mejores condiciones de reacción para la fotooxidación de timol, y comparar los resultados con los obtenidos en el fotoreactor de cuarzo a condiciones ambientales (1 bar y 19°C) durante 5 horas de reacción ver figura 56.

Figura 56.

Conversión y selectividad de la fotooxidación de timol después de 5 h, a) a 140 bar y 40°C variando velocidad de agitación, masa y tipo de catalizador, b) con 100 mg de NTsTiO₂ a 100 rpm, variando la presión y temperatura del CO₂.



La cantidad de moles de timoquinona producidas vía radicalaria, en condiciones ambientales y supercríticas, se calculó usando la ecuación 11 (moles_{producidas}) y multiplicando por la selectividad de la timoquinona, porque sólo nos interesa ese valor.

Para conocer la eficiencia del catalizador se dividen las moles de timoquinona producidas por gramo de catalizador (Li and Bäckvall, 2021), ver ecuación 13.

$$Eficiencia_{catalítica} = \frac{\text{mol de timoquinona}}{\text{gramo de catalizador}} \quad (13)$$

En el apéndice 25 se encuentran los valores de moles de timoquinona, eficiencia del catalizador y eficiencia fotónica, de la fotooxidación del timol bajo condiciones ambientales y en condiciones supercríticas. La fotooxidación de timol con mayor eficiencia catalítica fue con 100 mg de NTsTiO₂ (0,380 mol de timoquinona/g de NTsTiO₂) y con 100 mg de a-NPsTiO₂ (0,363 mol de timoquinona/g de a-NPsTiO₂), a 140 bar, 40 °C y 100 rpm con LEDs de 365 nm (potencia: 6 W). Se observa que la eficiencia catalítica y la eficiencia fotónica es mayor bajo condiciones supercríticas (eficiencia catalítica: 0,380 mol de timoquinona/g de NTsTiO₂ y eficiencia fotónica:22,79) que en condiciones ambientales (eficiencia catalítica: 0,0025 mol de timoquinona/g de NTsTiO₂ y eficiencia fotónica:0,05), debido al uso de scCO₂ que elimina la resistencia a la transferencia gas (O₂)-líquido (solvente) y mejora el transporte de masa.

Según los resultados de la figura 56, los aumentos de presión (180 bar) y temperatura (60 °C) en la fotooxidación de timol, disminuyen la conversión y en consecuencia la eficiencia fotónica y catalítica. La mayor actividad catalítica (0,380 mol de timoquinona/g TiO₂) fue con 0,100 g de NTsTiO₂ a 100 rpm, y al aumentar a 0,3 g de NTsTiO₂ a 100 rpm, la eficiencia catalítica disminuyó (0,081 mol de timoquinona/g TiO₂) debido a un efecto sombra o a la formación de aglomerados o agregados de partículas de catalizador, lo que puede disminuir la eficacia de la reacción, es importante tener en cuenta que otros factores también pueden influir en la actividad catalítica,

como la superficie de contacto entre el catalizador y los reactivos, la presencia de inhibidores o co-catalizadores y la temperatura y presión de la reacción.

Al variar la masa de catalizador en el fotoreactor supercrítico, disminuye la conversión de 45,8% (300 mg a 50 rpm) a 28,9% (100 mg a 50 rpm) y la selectividad permanece constante. Sin embargo, la eficiencia catalítica es mayor (0,119 mol de timoquinona/g TiO_2 a 0,225 mol de timoquinona/g TiO_2) al disminuir la masa de NTsTiO_2 , es decir que con 300 mg de catalizador se evidencia el efecto sombra. Por esta razón, los ensayos posteriores se realizaron con 100 mg de catalizador.

Al comparar los resultados de $\alpha\text{-NPsTiO}_2$ y NTsTiO_2 a 140 bar y 40 °C (100 mg de catalizador a 100 rpm) con iluminación UV de 365 nm (potencia 6 W), los comportamientos fueron similares en cuanto a conversión (47 a 48%) y selectividad (96% a 97%), indicado que las nanopartículas de TiO_2 aminadas pueden ser un potencial candidato para llevar a cabo reacciones de fotooxidación en el espectro visible (400 nm), según el bandgap de las NPsTiO_2 aminadas.

Al aumentar la temperatura de 40 °C a 60 °C, se esperaría que el CO_2 se hiciera menos denso y viscoso, aumentando el coeficiente de difusión (Kong et al., 2020; Wischnewski and Wagner, 2007), en consecuencia, aumentara la conversión. Sin embargo, la conversión de timol disminuye. Posiblemente, el timol es más soluble en sustancias con densidades mayores para obtener una mejor mezcla de timol-acetonitrilo- O_2 - CO_2 .

Finalmente, aumentos de presión disminuyen la conversión de timol, debido a un menor coeficiente de difusión que indicaría posibles limitaciones difusionales en el transporte de especies reactivas. No se observaron más puntos de opalescencia en el sistema timol-acetonitrilo- O_2 - CO_2 a presiones mayores de 140 bar y temperaturas mayores de 40 °C.

Los experimentos realizados con el fotoreactor de $scCO_2$ muestran un aumento en la concentración del terpeno, 0,001 M con el fotoreactor a condiciones normales, y 0,226 M dentro del fotoreactor a condiciones supercríticas, durante 5 horas de reacción.

5.5 Identificación de Productos en la Fotooxidación Catalítica de Terpenos

5.5.1 Identificación de Productos de la Fotooxidación de Valenceno

Los datos experimentales obtenidos del espectro de masas se observan a continuación:

Nootkatona: MS (m/z): 218 (M+); 203 (M+–CH₃); 175; 161; 147; 133; 121; 105; 91; 79; 55.

1,10-epóxido de valenceno: MS (m/z): 220 (M+); 205 (M+–CH₃); 91; 121; 177; 105; 121; 107; 79; 135; 79; 67; 109; 55.

Estos datos (apéndice 14, 15 y 16) son consistentes con los reportados por Sowden et al, 2004 y Nunes de Melo et al, 2020, los cromatogramas y espectros de masas de GC-MS experimentales y de la literatura se encuentran en el apéndice 20, 22 y 23.

5.5.2 Identificación de Productos de la Fotooxidación de Timol

Los datos experimentales del espectro de masas de la timoquinona son MS (m/z): 164 (M+); 149 (M+–CH₃); 136; 121; 108; 96; 93; 77; 68; 53. Estos datos son consistentes con los reportados por Mohammed et al, 2016. Los cromatogramas y espectros de masas de GC-MS experimentales y de la literatura se encuentran en el apéndice 20 y 24.

5. 6 Esquemas de la Fotooxidación Catalítica de Terpenos

Usando diferentes secuestrantes, se evidenció que la principal especie oxidante formada es el $O_2^{\bullet-}$, responsable de la formación de nootkatona y timoquinona. Goto et al, estudiaron los productos obtenidos a partir del O_2 en reacciones fotocatalizadas con TiO_2 , y en fotocátalisis, los electrones reaccionan con O_2 para generar $O_2^{\bullet-}$, se ha informado que los disolventes adecuados para la generación de $O_2^{\bullet-}$ son acetonitrilo y DMSO (Goto et al., 2004).

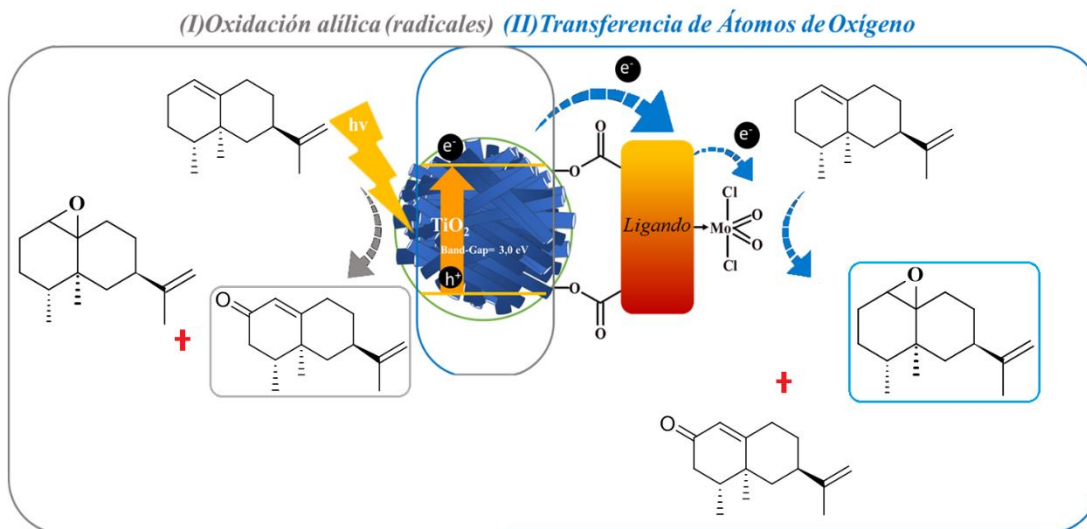
5.6.1 Esquema de la Fotooxidación de Valenceno

Definir mecanismos de reacción para la formación de 1,10-epoxido de valenceno y nootkatona resulta complejo, depende del solvente utilizado y de la formación de radicales libres ($O_2^{\bullet-}$) cuando se usa TiO_2 y O_2 . De manera general, inicia con la adsorción de valenceno en la superficie del catalizador, transferencia de electrones (transferencia de carga) al valenceno para la formación de un radical de valenceno, que es altamente reactivo y se une rápidamente a otros radicales en la superficie del catalizador para formar un compuesto estable como 1,10-epoxido de valenceno o nootkatona.

También es posible la formación del 1,10-epoxido de valenceno vía transferencia de átomos de oxígeno (TAO) por el complejo de dioxo-Mo (VI) anclado al TiO_2 , y debido a las condiciones de reacción se favorezca la apertura del anillo del epóxido, seguido de reacciones de hidrólisis para la formación de un producto más oxidado como la nootkatona, ver figura 47.

Figura 57.

Esquema de la Fotooxidación de valenceno a) vía radicalaria, usando TiO_2 como catalizador, y b) vía Transferencia de átomos de oxígeno, usando $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ como catalizador.

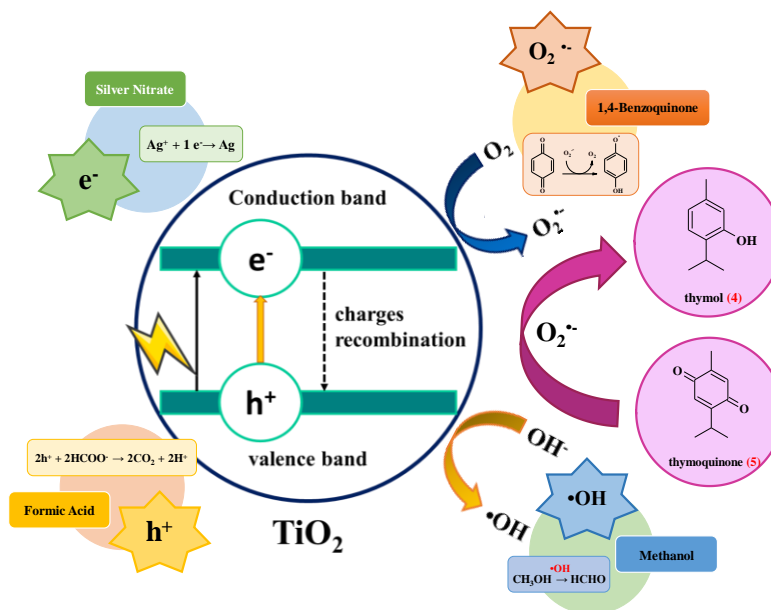


5.6.2 Esquema de la Fotooxidación de Timol

Un mecanismo general de la fotooxidación de timol a timoquinona utilizando como catalizador TiO_2 implica varias etapas: 1) Adsorción de timol en la superficie del TiO_2 . 2) Absorción de luz UV, para excitar los e^- de la banda de valencia a la banda de conducción del TiO_2 , y producir pares electrón(e^-)/hueco(h^+). 3) Generación de especies reactivas de oxígeno (ROS) al reaccionar los e^- de la banda de conducción con O_2 para formar $\text{O}_2^{\cdot-}$, y al reaccionar los huecos (h^+) con el H_2O adsorbida en la superficie del TiO_2 para formar $\cdot\text{OH}$. 4) Oxidación del timol adsorbido en la superficie del TiO_2 con los radicales generados, para la formación de un producto estable como timoquinona. 5) Liberación de los productos de la superficie del TiO_2 .

Figura 58.

Esquema de la Fotooxidación de Timol vía radicalaria, usando como catalizador TiO_2 , nitrato de plata como captador de e^- , ácido fórmico como captador de h^+ , p-benzoquinona como captor de $\text{O}_2^{\bullet-}$ y metanol como captor de $\cdot\text{OH}$.



El esquema de la figura 58, sirve para evidenciar que la especie oxidante principal formada cuando se usa el TiO_2 como catalizador es el anión radical superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) obteniendo timoquinona con una alta selectividad (>95 %) en la fotooxidación del timol.

6. Conclusiones

Se evaluó la variación de la temperatura y presión del scCO_2 , así como la relación catalizador/sustrato, con el fin de encontrar las mejores condiciones de reacción para la fotooxidación de valenceno y timol durante 5 h de reacción. A 180 bar y 60 °C usando como disolvente scCO_2 , se obtuvo la mayor conversión (41,2%) para una solución de valenceno 0,05 M, por TAO-fotoinducida con 300 mg de catalizador $\text{MoCl}_2\text{O}_2\text{Bipy}/\text{NTsTiO}_2$ a 50 rpm, selectividad del 46% hacia la formación de 1,10-epóxido de valenceno y 54% hacia nootkatona, con 8,1% de O_2 e irradiación LED de 365 nm (potencia 6W). Mientras las mejores condiciones para una solución de timol a 0,226 M, fueron 140 bar y 40°C, con una conversión de 48,5% por vía radicalaria con 100 mg de catalizador NTsTiO_2 a 100 rpm y una selectividad de 98% hacia la formación de timoquinona, con 8,1% de O_2 e irradiación LED de 365 nm (potencia 6W).

Se evaluó la fotooxidación de valenceno y timol, usando como solvente acetonitrilo (1 atm y 19 °C) y usando como disolvente scCO_2 (≥ 140 bar y ≥ 40 °C) durante 5 h. Con acetonitrilo se obtuvo conversiones del 30% para el valenceno con selectividades del 44% hacia 1,10-epóxido de valenceno y 56% hacia nootkatona con los catalizadores $\text{MoCl}_2\text{O}_2\text{Bipy}/\text{NTsTiO}_2$ e irradiación UV de 365 nm (potencia 1W) y $\text{MoCl}_2\text{O}_2\text{Bipy}/\text{NPsTiO}_2$ aminadas e irradiación visible de 400 nm (potencia 1W), en ambos casos se obtuvo conversiones y selectividades similares vía TAO, pero también se dio la formación de radicales ($\text{O}_2^{\cdot-}$) vía radicalaria debido a la alta selectividad hacia nootkatona; para el timol se obtuvo conversiones del 40%, con una alta selectividad (>95%) hacia la timoquinona con los catalizadores NTsTiO_2 e irradiación UV de 365 nm (potencia 1W) y NPsTiO_2 aminadas e irradiación visible de 400 nm (potencia 1W), la alta selectividad hacia

timoquinona evidencia su formación vía radicalaria por la formación del $O_2^{\bullet-}$, el cual fue verificado con los ensayos en los que se usó trampas captoras de e^- , h^+ , $O_2^{\bullet-}$ y $\cdot OH$, se concluyó que es posible emplear radiación visible de 400 nm al usar como catalizador o soporte $NPsTiO_2$ aminadas (Band gap: 3,07 eV) en la fotooxidación de terpenos. Por otro lado, al usar $scCO_2$ como disolvente con 8,1% de O_2 e irradiación LED de 365 nm (potencia 6W) se obtuvo mayor eficiencia fotónica y catalítica durante 5 h de reacción para la fotooxidación de terpenos. En el caso del valenceno al usar $scCO_2$ a 180 bar y 60 °C, la eficiencia fotónica fue de 3,87 y la eficiencia catalítica de 0,022 mol de productos/g de $MoNTsTiO_2$; pero al usar acetonitrilo como solvente, la eficiencia fotónica disminuyó a 0,04 y la eficiencia catalítica a 0,0024 mol de productos/g de $MoNTsTiO_2$ (apéndice 24). Para el timol al usar el $scCO_2$ como disolvente a 140 bar y 40°C, la eficiencia fotónica fue de 22,79 y la eficiencia catalítica fue de 0,380 mol de timoquinona/g de $NTsTiO_2$, mientras con acetonitrilo la eficiencia fotónica disminuyó a 0,05 y la eficiencia catalítica a 0,0025 mol de timoquinona/g de $NTsTiO_2$ (apéndice 25), demostrando que los fluidos supercríticos eliminan la resistencia a la transferencia gas/líquido y reduce la resistencia a la difusión de la película de fluido externo. También se presentó un aumento de la solubilidad del $scCO_2$ con los terpenos, porque al usar acetonitrilo como solvente solo fue posible preparar soluciones 10 mM de terpenos y en cambio con $scCO_2$ como disolvente se logró aumentar la concentración a 0,05 M para el valenceno y 0,226 M para el timol, conservando la actividad foto-catalítica.

7. Recomendaciones

Se recomienda una evaluación comparativa con $scCO_2$ como disolvente y los datos obtenidos en la presente investigación con acetonitrilo como solvente, usando luz visible de 400 nm (band gap de las $NPsTiO_2$ aminadas: 3,07 eV), para evaluar la actividad catalítica del soporte de $NPsTiO_2$ aminadas en la fotooxidación del timol, y del catalizador $MoCl_2O_2Bipy/NPsTiO_2$ aminadas en la fotooxidación de valenceno.

Se sugiere llevar a cabo más experimentos con el fin de determinar la existencia o ausencia de limitaciones difusionales. Además, se recomienda explorar otras condiciones de presión y temperatura para evaluar si las propiedades del $scCO_2$ son favorables en dichas condiciones.

Finalmente, se recomienda utilizar diversas técnicas analíticas para evidenciar la presencia simultánea de la oxidación alílica con la formación del anión radical superóxido, usando MoO_2Bipy/TiO_2 , porque el catalizador es capaz de llevar a cabo la fotooxidación de terpenos que contienen enlaces $C=C$ mediante la vía de Transferencia de Átomos de Oxígeno (TAO fotoinducida) para formar epóxidos.

8. Divulgación de Resultados

Los resultados obtenidos en este proyecto fueron presentados en:

Selective Photooxidation of Valencene and Thymol with nano-TiO₂ and O₂ as oxidant. Henry Martínez Quiñonez, Jane Angelica Neira Dulcey, Álvaro A. Amaya, Edgar Alberto Páez Mozo y Fernando Martínez Ortega. MDPI, *Molecules*. Recibido el 21 de febrero de 2023. Artículo científico.

Selective Photooxidation of valencene with dioxo-Mo(VI)/TiO₂ and O₂: Effect of support morphology. Jane Angelica Neira Dulcey, Henry Martínez Quiñonez, Edgar Alberto Páez Mozo y Fernando Martínez Ortega. 7th Latin-American Congress of Photocatalysis, Photochemistry and Photobiology, del 26 al 28 de octubre, 2021. Universidad Nacional Autónoma de México. Presentación Oral.

Fotooxidación Selectiva de Valenceno y Timol por el Complejo dioxo-Molibdeno(VI)bipiridina anclado en TiO₂. Jane Angelica Neira Dulcey, Henry Martínez Quiñonez, Edgar Alberto Páez Mozo y Fernando Martínez Ortega. 34^o Congreso Latinoamericano de Química CLAQ 2020, XVIII COLACRO, X COCOCRO, II SPAE Y IV C2B2, del 11 al 15 de octubre, 2021. Sociedad Colombiana de Ciencias Químicas. Presentación Oral.

Preparación Sol-gel de nanopartículas de TiO₂ fotoactivadas con luz Visible. Jane Angelica Neira Dulcey y Fernando Martínez Ortega. I Simposio de Química, del 03 al 04 de diciembre, 2020. Universidad Industrial de Santander. Presentación Oral.

Referencias Bibliográficas

- Abdel-Monem, Y. K. (2016). Efficient nanophotocatalyt of hydrothermally synthesized anatase tio₂ nanoparticles from its analogue metal coordinated precursor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(6), 5723–5728. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4484-7>.
- Abrantes, M., Bruno, S. M., Tomé, C., Pillinger, M., Gonçalves, I. S., & Valente, A. A. (2011). Epoxidation of DL-limonene using an indenyl molybdenum(ii) tricarbonyl complex as Catalyst Precursor. *Catalysis Communications*, 15(1), 64–67. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.08.015>.
- Abrantes, M., Valente, A., Pillinger, M., Gonçalves, I. S., Rocha, J., & Romão, C. C. (2002). Organotin–oxometalate coordination polymers as catalysts for the epoxidation of olefins. *Journal of Catalysis*, 209(1), 237–244. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3619>.
- Amiri, M., Haghdoost, M and Bagherzadeh, M. (2013). Oxido-peroxido molybdenum(VI) complexes in catalytic and stoichiometric oxidations. *Coordination Chemistry Reviews*, 257(7-8), 1093-1121. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.11.018>.
- Anikeev, V., Il'ina, I., Kurbakova, S., Nefedov, A., Volcho, K and Salakhutdinov, N. (2012). Oxidation of α -pinene by atmospheric oxygen in the supercritical CO₂—ethyl acetate system in the presence of Co(II) complexes. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 86(2), 190-195. <https://doi.org/10.1134/s0036024412010049>.
- Araña, J., Doña-Rodríguez, J. M., Portillo-Carrizo, D., Fernández-Rodríguez, C., Pérez-Peña, J., González Díaz, O., Navío, J. A., & Macías, M. (2010). Photocatalytic degradation of

- phenolic compounds with new TiO_2 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100(1-2), 346–354. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.08.011>.
- Arends, I and Sheldon, R. (2002). Recent developments in selective catalytic epoxidations with H_2O_2 . *Topics In Catalysis*, 19(1), 133-141. <https://doi.org/10.1023/a:1013897703249>.
- Arzoumanian, H., Castellanos, N., Martínez, F., Páez-Mozo, E and Ziarelli, F. (2010). Silicon-Assisted Direct Covalent Grafting on Metal Oxide Surfaces: Synthesis and Characterization of Carboxylate $\text{N,N}'$ -Ligands on TiO_2 . *European Journal Of Inorganic Chemistry*, 2010(11), 1633-1641. <https://doi.org/10.1002/ejic.200901092>.
- Asakawa, Y., Hashimoto, T., Noma, Y and Furusawa, M. (2013). Modification of Valencene by Bio- and Chemical Transformation. *Natural Product Communications*, 8(7), 1934578X1300800. <https://doi.org/10.1177/1934578x1300800703>.
- Avendaño, J. (2010). *Foto-oxidación de arilalcanos con el sistema $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4,4'$ dicarboxilato 2,2'-bipiridina) libre y soportado sobre TiO_2* . Tesis para optar el título de Químico. Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander.
- Bagherzadeh, M., Amini, M., Parastar, H., Jalali-Heravi, M., Ellern, A and Woo, L. (2012). Synthesis, X-ray structure and oxidation catalysis of a oxido-peroxido molybdenum(VI) complex with a tridentate Schiff base ligand. *Inorganic Chemistry Communications*, 20, 86-89. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2012.02.023>.
- Bagherzadeh, M., Zare, M., Salemnoush, T., Özkır, S and Akbayrak, S. (2014). Immobilization of dioxomolybdenum(VI) complex bearing salicylidene 2-picoloyl hydrazone on chloropropyl functionalized SBA-15: A highly active, selective and reusable catalyst in olefin epoxidation. *Applied Catalysis A: General*, 475, 55-62. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.01.020>.

- Baiker, A. (1999). Supercritical Fluids in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, 99(2), 453–474. doi:10.1021/cr970090z.
- Bang, S., Park, S., Lee, Y., Hong, S., Cho, K., & Nam, W. (2014). Demonstration of the Heterolytic O–O Bond Cleavage of Putative Nonheme Iron(II)–OOH(R) Complexes for Fenton and Enzymatic Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(30), 7843–7847. doi:10.1002/anie.201404556.
- Behrouzi, L., Bagheri, R., Mohammadi, M., Song, Z., Chernev, P., & Dau, H. et al. (2020). Electrochemical alcohols oxidation mediated by N-hydroxyphthalimide on nickel foam surface. *Scientific Reports*, 10(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-75397-8>.
- Benard, S., Baylet, A., Vernoux, P., Valverde, J. L., & Giroir-Fendler, A. (2013). Kinetics of the propene oxidation over a pt/alumina catalyst. *Catalysis Communications*, 36, 63–66. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.03.001>.
- Benito, H., Sánchez, T., Alamilla, R., Hernández, J., Robles, G and Paraguay, F. (2014). Synthesis and physicochemical characterization of titanium oxide and sulfated titanium oxide obtained by thermal hydrolysis of titanium tetrachloride. *Brazilian Journal Of Chemical Engineering*, 31(3), 737–745. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20140313s00002506>.
- Bledowski, M., Wang, L., Ramakrishnan, A., Khavryuchenko, O. V., Khavryuchenko, V. D., Ricci, P. C., ... Beranek, R. (2011). Visible-light photocurrent response of TiO₂–polyheptazine hybrids: evidence for interfacial charge-transfer absorption. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13(48), 21511. doi:10.1039/c1cp22861g.
- Bolcic, V and Milán, R. (2019). *Modificación de las propiedades fotoactivas del dióxido de Titanio (TiO₂) mediante la introducción de defectos durante el depósito por pulverización*

- catódica reactiva*. Tesis doctoral. Facultad de ciencias físicas y matemáticas, Universidad de Chile.
- Bordoloi, A., Lefebvre, F and Halligudi, S. (2007). Organotin-oxometalate coordination polymer catalyzed oxyfunctionalization of monoterpenes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 270(1-2), 177-184. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.02.004>.
- Bourne, R., Han, X., Chapman, A., Arrowsmith, N., Kawanami, H., Poliakoff, M and George, M. (2008). Homogeneous photochemical oxidation via singlet O₂ in supercritical CO₂. *Chemical Communications*, (37), 4457. <https://doi.org/10.1039/b806063k>.
- Bravo-Sanabria, C. A., Solano-Delgado, L. C., Ospina-Ospina, R., Martínez-Ortega, F., & Ramírez-Caballero, G. E. (2020). Incorporation of a dioxo-molybdenum (vi) complex into a titanium-functionalized zr(iv)-based metal-organic framework. *Microporous and Mesoporous Materials*, 305, 110359. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110359>.
- Brito, J. A., Gómez, M., Muller, G., Teruel, H., Clinet, J. C., Duñach, E., & Maestro, M. A. (2004). Structural studies of mono- and dimetallic Mo vi complexes – a new mechanistic contribution in catalytic olefin epoxidation provided by oxazoline ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2004(21), 4278–4285. <https://doi.org/10.1002/ejic.200400331>.
- Brito, J. A., Ladeira, S., Teuma, E., Royo, B., & Gómez, M. (2011). Dioxomolybdenum(VI) complexes containing chiral oxazolines applied in alkenes epoxidation in ionic liquids: A highly diastereoselective catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 398(1-2), 88–95. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.03.024>.

- Brito, J. A., Royo, B., & Gómez, M. (2011). An overview of chiral molybdenum complexes applied in enantioselective catalysis. *Catalysis Science & Technology*, 1(7), 1109. <https://doi.org/10.1039/c1cy00123j>.
- Buettner, G. (1993). The Spin Trapping of Superoxide and Hydroxyl Free Radicals with DMPO (5,5-Dimethylpyrroline-N-oxide): More About Iron. *Free Radical Research Communications*, 19(sup1), s79-s87. <https://doi.org/10.3109/10715769309056s79>.
- Burguete, M., García, E and Luis, S. (2011). Efficient and selective chemical transformations under flow conditions: The combination of supported catalysts and supercritical fluids. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 7, 1347-1359. <https://doi.org/10.3762/bjoc.7.159>.
- Capel-Sanchez, M., Barrio, L., Campos-Martin, J and Fierro, J. (2004). Silylation and surface properties of chemically grafted hydrophobic silica. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 277(1), 146-153. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.055>.
- Caravati, M., Grunwaldt, J and Baiker, A. (2004). Selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde in “supercritical” carbon dioxide. *Catalysis Today*, 91-92, 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.03.051>.
- Castellanos, N. (2011). *Estudio del Efecto de Ligandos N-Heterocíclicos Insaturados en la Oxo-Transferencia Fotoinducida por Complejos del Tipo MoO₂Cl₂Ln/TiO₂*. Tesis doctoral. Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander.
- Castellanos, N., Martínez, F., Páez-Mozo, E., Ziarelli, F and Arzoumanian, H. (2012). Bis(3,5 dimethylpyrazol-1-yl)acetate bound to titania and complexed to molybdenum dioxide as a bidentate N,N'-ligand. Direct comparison with a bipyridyl analog in a photocatalytic arylalkane oxidation by O₂. *Transition Metal Chemistry*, 37(7), 629-637. <https://doi.org/10.1007/s11243-012-9631-2>.

- Chaikina, Y. A. (2018). Molecular model for critical opalescence of carbon dioxide. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 12(7), 1182–1192.
<https://doi.org/10.1134/s1990793118070023>.
- Chatterjee, M and Kawanami, H. (2018). CHAPTER 6. Heterogeneous Catalysis in Supercritical Carbon Dioxide. *Green Chemistry Series*, 132-190.
<https://doi.org/10.1039/9781788013543-00132>.
- Clarizia, L., Russo, D., Di Somma, I., Andreozzi, R and Marotta, R. (2017). Hydrogen Generation through Solar Photocatalytic Processes: A Review of the Configuration and the Properties of Effective Metal-Based Semiconductor Nanomaterials. *Energies*, 10(10), 1624.
<https://doi.org/10.3390/en10101624>.
- Clarke, C., Tu, W., Levers, O., Bröhl, A and Hallett, J. (2018). Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes. *Chemical Reviews*, 118(2), 747–800.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00571>.
- Coquelet, C., & Ramjugernath, D. (2012). Phase Diagrams in Chemical Engineering: Application to Distillation and Solvent Extraction. *Advances in Chemical Engineering*.
doi:10.5772/33632.
- Dapurkar, S. E., Kawanami, H., Chatterjee, M., Rode, C. V., Yokoyama, T and Ikushima, Y. (2011). Selective catalytic oxidation of geraniol to citral with molecular oxygen in supercritical carbon dioxide. *Applied Catalysis A: General*, 394(1-2), 209–214.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.01.001>.
- Davis, E and Croteau, R. (2000). Cyclization enzymes in the biosynthesis of monoterpenes, sesquiterpenes and diterpenes. *Topics in Current Chemistry*. 209: 53–95.
https://doi.org/10.1007/3-540-48146-X_2.

- De Melo, C., Moreira, A., Da Silva, V., Robles-Azocar, P and DeFreitas-Silva, G. (2021). Manganese complex catalyst for Valencene oxidation: The first use of metalloporphyrins for the selective production of nootkatone. *Inorganica Chimica Acta*, 120031. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.120031>.
- Devi, L. G., and Kavitha, R. (2013). A review on non metal ion doped Titania for the photocatalytic degradation of organic pollutants under UV/solar light: Role of photogenerated charge carrier dynamics in enhancing the activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140-141, 559–587. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.035>
- Espinosa, S. (2001). *Procesamiento Supercrítico de Productos Naturales Modelado, Análisis y Optimización*. Tesis doctoral en Ingeniería Química. Universidad Nacional del Sur.
- Fang, W., Xing, M., & Zhang, J. (2017). Modifications on reduced titanium dioxide photocatalysts: A Review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 32, 21–39. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2017.05.003>.
- Fen, L. B., Han, T. K., Nee, N. M., Ang, B. C and Johan, M. R. (2011). Physico-chemical properties of titania nanotubes synthesized via hydrothermal and annealing treatment. *Applied Surface Science*, 258(1), 431–435. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.08.115>.
- García-Contreras, L. A., Flores-Flores, J. O., Arenas-Alatorre, J. Á., & Chávez-Carvayar, J. Á. (2022). Synthesis, characterization and study of the structural change of nanobelts of tio₂ (H₂Ti₃O₇) to nanobelts with anatase, Brookite and rutile phases. *Journal of Alloys and Compounds*, 923, 166236. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166236>.
- Ghorbanloo, M., Mohamadi, A., Amini, M and Tao, J. (2015). Use of a molybdenum(VI) dioxide complex as a homogeneous and heterogeneous magnetically recoverable epoxidation

- catalyst. *Transition Metal Chemistry*, 40(3), 321-331. <https://doi.org/10.1007/s11243-015-9920-7>.
- Goto, H.; Hanada, Y.; Ohno, T.; Matsumura, M. (2004). Quantitative analysis of superoxide ion and hydrogen peroxide produced from molecular oxygen on photoirradiated tio2 particles. *Journal of Catalysis*, 225(1), 223–229. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.04.001>.
- Gonzaga, J. (2008). *Epoxidación regioselectiva de diofelinas terpénicas mediante catalizadores heterogéneos*. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid.
- Gourgouillon, D., Avelino, H. M. N., Fareleira, J. M. N., & Nunes da Ponte, M. (1998). Simultaneous viscosity and density measurement of supercritical CO₂-saturated PEG 400. *The Journal of Supercritical Fluids*, 13(1-3), 177– 185. doi:10.1016/s0896-8446(98)00050-3.
- Günay, T., Çimen, Y., Karabacak, R. B and Türk, H. (2016). Oxidation of Thymol and Carvacrol to Thymoquinone with KHSO₅ Catalyzed by Iron Phthalocyanine Tetrasulfonate in a Methanol–Water Mixture. *Catalysis Letters*, 146(11), 2306–2312. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1850-2>.
- Gusevskaya, E. V. (2014). Reactions of terpenes catalyzed by Heteropoly Compounds: Valorization of Biorenewables. *ChemCatChem*, 6(6), 1506–1515. <https://doi.org/10.1002/cctc.201400052>.
- Hejazi, S., Nguyen, N. T., Mazare, A., & Schmuki, P. (2017). Aminated TiO₂ nanotubes as a photoelectrochemical water splitting photoanode. *Catalysis Today*, 281, 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.07.009>.

- Herbert, M. (2010). *Procesos de oxidación selectiva catalizados por complejos metálicos en medios no convencionales: Hacia una química sostenible*. Tesis doctoral en Química. Universidad de Sevilla.
- Herrera, J. (2019). *Determinación de propiedades termodinámicas involucradas en el proceso de producción de las cetonas alílicas verbenona y carvona*. Tesis en Ingeniería Química. Universidad de Antioquia.
- Hirakawa, T., Whitesell, J and Fox, M. (2004). Effect of Temperature and Pressure in the Photocatalytic Oxidation of n-Octanol on Partially Desilvanized Hydrophobic TiO₂ Suspended in Aerated Supercritical CO₂. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(29), 10213-10218. <https://doi.org/10.1021/jp0364957>.
- Hong, B., Lebeuf, R., Delbaere, S., Alsters, P and Nardello-Rataj, V. (2016). One-Pot Synthesis of (+)-Nootkatone via Dark Singlet Oxygenation of Valencene: *The Triple Role of the Amphiphilic Molybdate Catalyst*. *Catalysts*, 6(12), 184. <https://doi.org/10.3390/catal6120184>.
- Huang, C., Yao, W., T-Raissi, A., & Muradov, N. (2011). Development of efficient photoreactors for solar hydrogen production. *Solar Energy*, 85(1), 19–27. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2010.11.004>.
- Jackman, M. J., Thomas, A. G., and Muryn, C. (2015). Photoelectron Spectroscopy Study of stoichiometric and reduced Anatase TiO₂(101) surfaces: The effect of subsurface defects on water adsorption at near-ambient pressures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(24), 13682–13690. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02732>.
- Jenzer, G (2001): *Supercritical fluids in amination and partial oxidation reactions*. Doctoral Thesis, ETH Zurich.

- Jiménez-López, J., Linares, N., Serrano, E and García-Martínez, J. (2018). Visible-Light-Activated Black Organotitanias: How Synthetic Conditions Influence Their Structure and Photocatalytic Activity. *Chempluschem*, 83(5), 390-400. <https://doi.org/10.1002/cplu.201800054>.
- Juntarachat, N., Bello, S., Privat, R., & Jaubert, J. (2012). Validation of a new apparatus using the dynamic method for determining the critical properties of binary mixtures containing CO₂ and a n-alkane. *Fluid Phase Equilibria*, 325, 66-70. doi: 10.1016/j.fluid.2012.04.010.
- Khan, S., Choi, R. J., Lee, D. U., & Kim, Y. S. (2011). Sesquiterpene derivatives isolated from *Cyperus rotundus* L. Inhibit inflammatory signaling mediated by NF- κ B. *Natural Product Sciences*, 17(3), 250-255.
- King, M. (2013). Phase Equilibrium in Mixtures: International Series of Monographs in Chemical Engineering (Vol. 9). *Elsevier*. ISBN-10: 1483119998.
- Kitano, S., Tanaka, A., Hashimoto, K and Kominami, H. (2014). Selective oxidation of alcohols in aqueous suspensions of rhodium ion-modified TiO₂ photocatalysts under irradiation of visible light. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(24), 12554-12559. <https://doi.org/10.1039/c4cp00863d>.
- Komaraiah, D., P. Madhukar, Vijayakumar, Y., Ramana Reddy, M and Sayanna, R. (2016). Photocatalytic degradation study of methylene blue by brookite TiO₂ thin film under visible light irradiation. *Materials Today: Proceedings*, 3(10), 3770-3778. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.11.026>.
- Kong, C., Sugiura, K., Natsume, S., Sakabe, J., Funazukuri, T., & Miyake, K. et al. (2020). Measurements and correlation of diffusion coefficients of ibuprofen in both liquid and

- supercritical fluids. *The Journal Of Supercritical Fluids*, 159, 104776.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104776>.
- Lee, B. I., Wang, X., Bhave, R., & Hu, M. (2006). Synthesis of brookite tio₂ nanoparticles by ambient condition Sol Process. *Materials Letters*, 60(9-10), 1179–1183.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.10.114>.
- Leong, K., Monash, P., Ibrahim, S and Saravanan, P. (2014). Solar photocatalytic activity of anatase TiO₂ nanocrystals synthesized by non-hydrolitic sol–gel method. *Solar Energy*, 101, 321-332. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2014.01.006>.
- Leyva-Porras, C. et al. (2015) “Low-temperature synthesis and characterization of anatase tio₂ nanoparticles by an acid assisted sol–gel method,” *Journal of Alloys and Compounds*, 647, pp. 627–636. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.041>.
- Licence, P and Poliakoff, M. (2008). An Introduction to Supercritical Fluids: From Bench Scale to Commercial Plant. *NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry*, 171-191. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6793-8_9.
- Liu, N., Chen, X., Zhang, J and Schwank, J. W. (2014). A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications. *Catalysis Today*, 225, 34–51.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.090>.
- Li, B and Bäckvall, E. (2021). Efficient heterogeneous palladium catalysts in oxidative cascade reactions. *Accounts of Chemical Research*, 54(9), 2275–2286.
<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00122>.

- Li, X.-N., Zhang, H.-M., Yuan, Z., & He, S.-G. (2016). A nine-atom rhodium–aluminum oxide cluster oxidizes five carbon monoxide molecules. *Nature Communications*, 7, 11404. doi:10.1038/ncomms11404.
- López, G. (2010). *Tratamiento de fenol utilizando celdas electroquímicas funcionando con los principios de oxidación anódica, electrogeneración del reactivo de fenton y fotocatalisis*. Tesis de maestría en Ingeniería ambiental. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Ma, H.-Y., Zhao, L., Guo, L.-H., Zhang, H., Chen, F.-J., & Yu, W.-C. (2019). Roles of reactive oxygen species (ROS) in the photocatalytic degradation of pentachlorophenol and its main toxic intermediates by TiO₂/UV. *Journal of Hazardous Materials*, 369, 719–726. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.080>.
- Maison, W and Weidmann, V. (2013). Allylic Oxidations of Olefins to Enones. *Synthesis*, 45(16), 2201-2221. <https://doi.org/10.1055/s-0033-1338491>.
- Mantovani, M., Chiesa, P., Valenti, G., Gatti, M., & Consonni, S. (2012). Supercritical pressure–density–temperature measurements on CO₂–N₂, CO₂–O₂ and CO₂–Ar binary mixtures. *The Journal of Supercritical Fluids*, 61, 34–43. doi: 10.1016/j.supflu.2011.09.001.
- Mareev, E., Aleshkevich, V., Potemkin, F., Bagratashvili, V., Minaev, N., & Gordienko, V. (2018). Anomalous behavior of nonlinear refractive indexes of CO₂ and Xe in supercritical states. *Optics Express*, 26(10), 13229. <https://doi.org/10.1364/oe.26.013229>.
- Martínez H., Páez, E y Martínez, F. (2017). Foto-oxidación selectiva de α -pineno con O₂ y complejos MoO₂Ln [Ln=acetilacetato (acac) y ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico] anclados en TiO₂. *X Simposio Colombiano de Catálisis*, Tunja, Colombia.
- Martinez Q, H., Amaya, Á., Páez-Mozo, E., Martinez O, F and Valange, S. (2020). Photo-assisted O-atom transfer to monoterpenes with molecular oxygen and a dioxoMo(VI) complex

- immobilized on TiO₂ nanotubes. *Catalysis Today*, 375, 441-457.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.053>.
- Martínez, H y Cáceres, M. (2012). *Epoxidación foto-inducida del ciclohexeno, cicloocteno y 1-octeno con el complejo dioxo-dicloro- (2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato) de Mo(VI) soportado sobre TiO₂*. Tesis de pregrado, Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander.
- Martínez, H., Amaya, Á., Páez-Mozo, E and Martínez O., F. (2018). Highly efficient epoxidation of α -pinene with O₂ photocatalyzed by dioxoMo (VI) complex anchored on TiO₂ nanotubes. *Microporous And Mesoporous Materials*, 265, 202-210.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.02.005>.
- Martínez, H., Cáceres, M., Martínez, F., Páez-Mozo, E., Valange, S and Castellanos, N. et al. (2016). Photo-epoxidation of cyclohexene, cyclooctene and 1-octene with molecular oxygen catalyzed by dichloro dioxo-(4,4'-dicarboxylato-2,2'-bipyridine) molybdenum(VI) grafted on mesoporous TiO₂. *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, 423, 248-255.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.07.006>.
- Milos, M. (2001). A comparative study of biomimetic oxidation of oregano essential oil by H₂O₂ or KHSO₅ catalyzed by Fe(III) meso-tetraphenylporphyrin or Fe(III) phthalocyanine. *Applied Catalysis A: General*, 216(1-2), 157–161. [https://doi.org/10.1016/s0926-860x\(01\)00560-9](https://doi.org/10.1016/s0926-860x(01)00560-9).
- Moazeni, M., Hajipour, H., Askari, M and Nusheh, M. (2014). Hydrothermal synthesis and characterization of titanium dioxide nanotubes as novel lithium adsorbents. *Materials Research Bulletin*, 61, 70-75. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.09.069>.

- Molina-Reyes, J., Romero-Moran, A., Uribe-Vargas, H., Lopez-Ruiz, B., Sanchez-Salas, J and Ortega, E. et al. (2020). Study on the photocatalytic activity of titanium dioxide nanostructures: Nanoparticles, nanotubes and ultra-thin films. *Catalysis Today*, 341, 2-12. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.05.033>.
- Mohammed, Y. H., Ghaidaa, J. M., & Imad, H. H. (2016). Analysis of bioactive chemical compounds of *Nigella sativa* using gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Pharmacognosy and Phytotherapy*, 8(2), 8–24. <https://doi.org/10.5897/jpp2015.0364>.
- Moma, J and Baloyi, J. (2019). Modified Titanium Dioxide for Photocatalytic Applications. *Photocatalysts - Applications And Attributes*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.79374>.
- Monteiro, B., Balula, S., Gago, S., Grosso, C and Figueiredo, S., et al. (2009). Comparison of liquid-phase olefin epoxidation catalysed by dichlorobis-(dimethylformamide) dioxomolybdenum(VI) in homogeneous phase and grafted onto MCM-41. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 297(2), 110-117. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.09.012>.
- Mukhopadhyay, M. (2000). *Natural extracts using supercritical carbon dioxide*. ISBN 0-8493-0819-4.
- Murphy, A. (2007). Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(14), 1326–1337. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.05.005>.
- Nachit, W., Ait Ahsaine, H., Ramzi, Z., Touhtouh, S., Goncharova, I., & Benkhouja, K. (2022). Photocatalytic activity of anatase-brookite tio₂ nanoparticles synthesized by Sol

- Gel method at low temperature. *Optical Materials*, 129, 112256.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112256>
- Naghdi, H., Abdollahi, M., Mehrafarin, A., Ghorbanpour, M., Tolyat, M., Qaderi, A and Ghiaci, Y. (2017). An Overview on Two Valuable Natural and Bioactive Compounds, Thymol and Carvacrol, in Medicinal Plants. *Journal of Medicinal Plants*. 16. 1-32. ISSN: 16840240.
- Neves, C., Tomé, J., Hou, Z., Dehaen, W., Hoogenboom, R., Neves, M and Simões, M. (2018). Oxidation of Monoterpenes Catalysed by a Water-Soluble Mn III PEG-Porphyrin in a Biphasic Medium. *ChemCatChem*, 10(13), 2804–2809.
<https://doi.org/10.1002/cctc.201800239>.
- Neves, P., Gomes, A., Amarante, R., Paz, A., Pillinger, M., Gonçalves, S., & Valente, A. (2015). Incorporation of a dioxomolybdenum(vi) complex in a zriv-based metal–organic framework and its application in catalytic olefin epoxidation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 202, 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.09.046>
- Neves, P., Gomes, A., Paz, F., Valente, A., Gonçalves, I., & Pillinger, M. (2017). Synthesis, structure and catalytic olefin epoxidation activity of a dinuclear oxo-bridged oxodiperoxomolybdenum(VI) complex containing coordinated 4,4'-bipyridinium. *Molecular Catalysis*, 432, 104-114. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.01.016>.
- Nithya, N., Bhoopathi, G., Magesh, G and Kumar, C. (2018). Neodymium doped TiO₂ nanoparticles by sol-gel method for antibacterial and photocatalytic activity. *Materials Science In Semiconductor Processing*, 83, 70-82.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.04.011>.

- Nosaka, Y and Nosaka, A. (2017). Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis. *Chemical Reviews*, 117(17), pp.11302-11336. doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00161.
- Nunes, A and da Ponte, M. (2012). Phase equilibrium and kinetics of O₂-oxidation of limonene in high pressure carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, 66, 23-28. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.02.024>.
- Obertík, R., Chudoba, J., Šturala, J., Tarábek, J., Ludvíková, L., Slanina, T., König, B., & Cibulka, R. (2022). Highly chemoselective catalytic photooxidations by using solvent as a sacrificial electron acceptor. *Chemistry – A European Journal*, 28(67). <https://doi.org/10.1002/chem.202202487>.
- Oliveira, T. S., Gomes, A. C., Lopes, A. D., Lourenço, J. P., Almeida Paz, F. A., Pillinger, M., & Gonçalves, I. S. (2015). Dichlorodioxomolybdenum(vi) complexes bearing oxygen-donor ligands as olefin epoxidation catalysts. *Dalton Transactions*, 44(31), 14139–14148. <https://doi.org/10.1039/c5dt02165k>.
- Onyebuchi, V. E., Kolios, A., Hanak, D. P., Biliyok, C., & Manovic, V. (2018). A systematic review of key challenges of CO₂ transport via pipelines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 2563–2583. doi: 10.1016/j.rser.2017.06.064.
- Ouidri, S., Guillard, C., Caps, V and Khalaf, H. (2010). Epoxidation of olefins on photoirradiated TiO₂-pillared clays. *Applied Clay Science*, 48(3), 431-437. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.01.018>.
- Páez, C., Castellanos, N., Martínez O., F., Ziarelli, F., Agrifoglio, G., Páez-Mozo, E and Arzoumanian, H. (2008). Oxygen atom transfer photocatalyzed by molybdenum(VI)

- dioxodibromo-(4,4'-dicarboxylate-2,2'-bipyridine) anchored on TiO₂. *Catalysis Today*, 133-135, 619-624. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.066>.
- Páez, C., Lozada, O., Castellanos, N., Martínez, F., Ziarelli, F and Agrifoglio, G. et al. (2009). Arylalkane photo-oxidation under visible light and O₂ catalyzed by molybdenum(VI)dioxo-dibromo (4,4'-dicarboxylato-2,2'-bipyridine) anchored on TiO₂. *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, 299(1-2), 53-59. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.10.020>.
- Páez, E. (2012). Transferencia de Oxígeno Fotoestimulada con complejos de Mo (dioxo) anclados en TiO₂. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 36(139), 279-286. http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0370-39082012000200011&lng=en&tlng=es.
- Pai, R. (2004). Mesoporous Silicates Prepared Using Preorganized Templates in Supercritical Fluids. *Science*, 303(5657), 507–510. <https://doi.org/10.1126/science.1092627>.
- Palmerín-Carreño, D., Rutiaga-Quiñones, O., Verde Calvo, J., Prado-Barragán, A and Huerta-Ochoa, S. (2015). Screening of microorganisms for bioconversion of (+)-valencene to (+)-nootkatone. *LWT - Food Science and Technology*, 64(2), 788–793. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.06.065>.
- Parrino, F., Pomilla, F., Camera-Roda, G., Loddo, V and Palmisano, L. (2021). Properties of titanium dioxide. *Titanium Dioxide (TiO₂) And Its Applications*, 13-66. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819960-2.00001-8>.
- Payami, F., Bezaatpour, A and Eskandari, H. (2017). Excellent alkene epoxidation catalytic activity of macrocyclic-based complex of dioxo-Mo(VI) on supermagnetic separable

- nanocatalyst. *Applied Organometallic Chemistry*, 32(1), e3986. <https://doi.org/10.1002/aoc.3986>.
- Peach, J and Eastoe, J. (2014). Supercritical carbon dioxide: a solvent like no other. *Beilstein Journal Of Organic Chemistry*, 10, 1878-1895. <https://doi.org/10.3762/bjoc.10.196>.
- Pelaez, M., Falaras, P., Likodimos, V., O'Shea, K., de la Cruz, A. A., Dunlop, P. S. M and Dionysiou, D. D. (2016). Use of selected scavengers for the determination of NF-TiO₂ reactive oxygen species during the degradation of microcystin-LR under visible light irradiation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 425, 183–189. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.09.035>.
- Posner, G. H., Maxwell, J. P., & Kahraman, M. (2003). Mild, Fast, and Stereoselective Epoxide Opening by Ketone Enolate Anions. Application to Synthesis of the Norlignan Curculigine. *The Journal of Organic Chemistry*, 68(8), 3049–3054. doi:10.1021/jo020744q.
- Prausnitz, J., Lichtenthaler, R and Azevedo, E., (2004). *Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria*. 3rd ed. Taiwan: Pearson Education Taiwan.
- Rabbani, M., Bathaee, H., Rahimi, R and Maleki, A. (2016). Photocatalytic degradation of p-nitrophenol and methylene blue using Zn-TCPP/Ag doped mesoporous TiO₂ under UV and visible light irradiation. *Desalination and Water Treatment*, 57(53), pp.25848-25856. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1157762>.
- Resmi, M., Whitesell, J and Fox, M. (2002). Photocatalytic oxidation of n-octanol in aerated supercritical CO₂ on hydrophobic TiO₂. *Research On Chemical Intermediates*, 28(7-9), 711-718. <https://doi.org/10.1163/15685670260469375>.
- Retamoso, C., Escalona, N., González, M., Barrientos, L., Allende-González, P., Stancovich, S., Serpell, R., Fierro, J. L. G., & Lopez, M. (2019). Effect of particle size on the

- photocatalytic activity of modified rutile sand (tio₂) for the discoloration of methylene blue in water. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 378, 136–141. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.04.021>
- Rico, M. Sepúlveda, Á. Serrano, E. Lalinde, E. Berenguer, J and García, J. (2014). Organotitanias: a versatile approach for band gap reduction in titania based materials. *J. Mater. Chem. C*, 2(44), 9497-9504. <https://doi.org/10.1039/c4tc01704h>.
- Roibu, A., Fransen, S., Leblebici, M., Meir, G., Van Gerven, T and Kuhn, S. (2018). An accessible visible-light actinometer for the determination of photon flux and optical pathlength in flow photo microreactors. *Scientific Reports*, 8(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-23735-2>.
- Salvador, J and Clark, J. (2002). The allylic oxidation of unsaturated steroids by tert-butyl hydroperoxide using surface functionalised silica supported metal catalysts. *Green Chemistry*. <https://doi.org/10.1039/b201500p>.
- Sánchez-Velandia, J., Páez-Mozo, E and Martínez-Ortega, F. (2020). A kinetic study of the photoinduced oxo-transfer using a Mo complex anchored to TiO₂. *Revista Facultad De Ingeniería Universidad De Antioquia*. <https://doi.org/10.17533/udea.redin.20200477>.
- Sánchez-Velandia, J., Pájaro, E., Villa, A and Martínez-O, F. (2021). Selective synthesis of camphene from isomerization of α - and β -pinene over heterogeneous catalysts. *Microporous And Mesoporous Materials*, 324, 111273. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111273>.
- Sánchez-Velandia, J. (2015). *Estudio cinético de la oxo-transferencia foto-inducida con un complejo de dioxo-Mo anclado al TiO₂* Tesis de pregrado. Universidad Industrial de Santander.

- Sarigul, G., Gómez-Palos, I., Linares, N., García-Martínez, J., Costa, R. D., & Serrano, E. (2020). The use of nⁿ ligands as an alternative strategy for the sol–gel synthesis of visible-light activated titanias. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(36), 12495–12508. <https://doi.org/10.1039/d0tc03073b>.
- Sarvari, N., & Mohammadi, M. R. (2018). Influence of photoanode architecture on light scattering mechanism and device performance of dye-sensitized solar cells using TiO₂ hollow cubes and nanoparticles. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 86, 81–91. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.02.014>.
- Schlumberger, C., & Thommes, M. (2021). Characterization of hierarchically ordered porous materials by physisorption and Mercury porosimetry—a tutorial review. *Advanced Materials Interfaces*, 8(4), 2002181. <https://doi.org/10.1002/admi.202002181>.
- Seki, T and Baiker, A. (2009). Catalytic Oxidations in Dense Carbon Dioxide. *Chemical Reviews*, 109(6), 2409-2454. <https://doi.org/10.1021/cr8004058>.
- Serrano, E., Linares, N., Garcia, J and Berenguer, J. (2013). Sol-Gel Coordination Chemistry: Building Catalysts from the Bottom-Up. *Chemcatchem*, 5(4), 844-860. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200938>.
- Serrano, M. (2012). *Síntesis de materiales porosos nanoestructurados metal-soporte en CO₂ supercrítico*. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid.
- Shaffer, G., Eschinasi, E., Purzycki, K and Doerr, A. (1975). Oxidations of valencene. *The Journal Of Organic Chemistry*, 40(15), 2181-2185. <https://doi.org/10.1021/jo00903a010>.
- Sigma-Aldrich. (2020). *Porphyrines-Phthalocyanine and Porphyrin Dyes*. Retrieved from: <https://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=19353708>.

- Sigma-Aldrich. (2020). *Tert-Butyl hydroperoxide solution*. Retrieved from: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/416665?lang=en®ion=CO>.
- Skrobot, F., Valente, A., Neves, G., Rosa, I., Rocha, J and Cavaleiro, J. (2003). Monoterpenes oxidation in the presence of Y zeolite-entrapped manganese(III) tetra(4-N-benzylpyridyl)porphyrin. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 201(1–2), 211–222. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(03\)00181-X](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(03)00181-X).
- Sodeifian, G., Sajadian, S. A., Razmimanesh, F., & Hazaveie, S. M. (2021). Solubility of Ketoconazole (antifungal drug) in SC-CO₂ for binary and ternary systems: measurements and empirical correlations. *Scientific Reports*, 11(1). doi:10.1038/s41598-021-87243-6
- Sowden, R., Yasmin, S., Rees, N., Bell, S and Wong, L. (2005). Biotransformation of the sesquiterpene (+)-valencene by cytochrome P450cam and P450BM-3. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 3(1), 57. <https://doi.org/10.1039/b413068e>.
- Stashenko, E. (2009). *Aceites esenciales*. Primera edición. Colombia: Universidad Industrial de Santander. ISBN: 978-958-44-5944-2.
- Stergiopoulos, T., Ghicov, A., Likodimos, V., Tsoukleris, D. S., Kunze, J., Schmuki, P., & Falaras, P. (2008). Dye-sensitized solar cells based on thick highly ordered TiO₂ nanotubes produced by controlled anodic oxidation in non-aqueous electrolytic media. *Nanotechnology*, 19(23), 235602. doi:10.1088/0957-4484/19/23/235602.
- Subramaniam, B., Chaudhari, R., Chaudhari, A., Akién, G and Xie, Z. (2014). Supercritical fluids and gas-expanded liquids as tunable media for multiphase catalytic reactions. *Chemical Engineering Science*, 115, 3-18. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.03.001>.

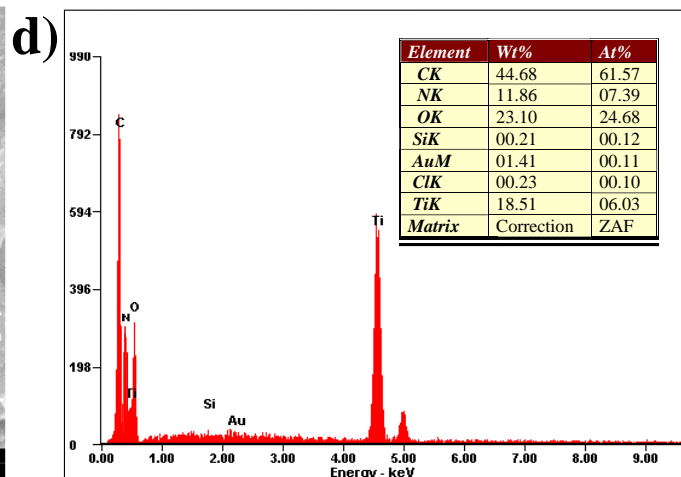
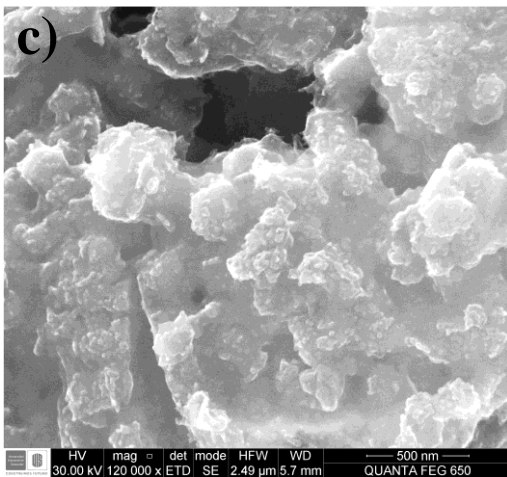
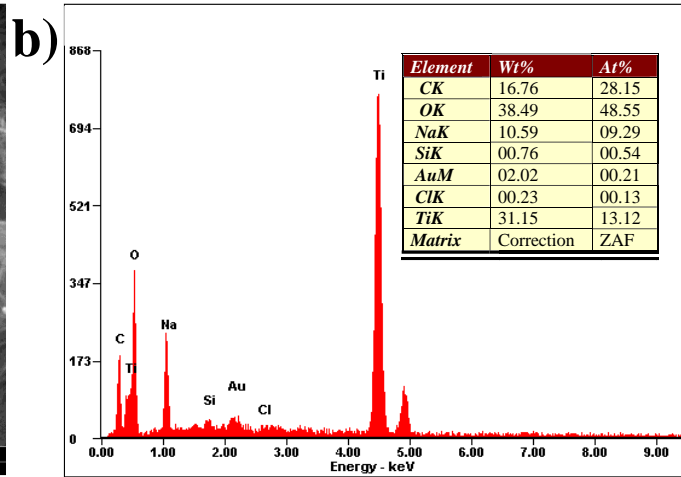
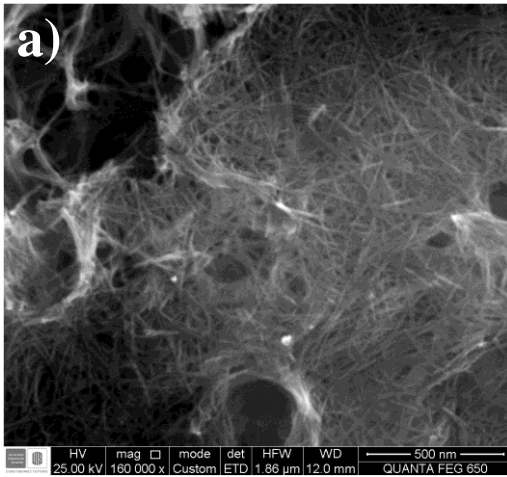
- Tanko, J. (2010). Photochemical and Photo-induced Reactions in Supercritical Fluid Solvents. *Handbook of Green Chemistry* Vol. 4: Supercritical Solvents. <https://doi.org/10.1002/9783527628698.hgc043>.
- Tenorio, M (2013). *Síntesis de materiales porosos nanoestructurados metal-soporte en CO2 supercrítico*. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A., Olivier, J., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J and Sing, K. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure And Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- Tiruppur, S., Pattekhan, H., Divakar, S., & Kadimi, U. (2010). Chemical composition of *Nigella sativa* L. seed extracts obtained by supercritical carbon dioxide. *Journal of Food Science and Technology*, 47(6), 598–605. doi:10.1007/s13197-010-0109-y.
- Traar, P., Schachner, J., Stanje, B., Belaj, F and Mösch-Zanetti, N. (2014). Dioxomolybdenum(VI) complexes with naphtholate-oxazoline ligands in catalytic epoxidation of olefins. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 385, 54-60. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.01.009>.
- Venu, S., Naik, D., Sarkar, S., Aravind, U., Nijamudheen, A., & Aravindakumar, C. (2013). Oxidation Reactions of Thymol: A Pulse Radiolysis and Theoretical Study. *The Journal Of Physical Chemistry A*, 117(2), 291-299. <https://doi.org/10.1021/jp3082358>.
- Wang, G., Feng, L., Luck, R., Evans, D., Wang, Z., & Duan, X. (2005). Sol–gel synthesis, characterization and catalytic property of silicas modified with oxomolybdenum complexes. *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, 241(1-2), 8-14. doi: 10.1016/j.molcata.2005.06.050.

- Wang, X., Zhang, L., Liu, M., Zhang, J and He, G. (2008). The effect of nitrogen concentration on the band gap and band offsets of HfO_xNy gate dielectrics. *Applied Physics Letters*, 92(12), 122901. <https://doi.org/10.1063/1.2903097>.
- Wischniewski, B and Wagner R. (2007) *Peacesoftware de Carbon dioxide*. Retrieved 28 May 2022, from https://www.peacesoftware.de/einigewerte/co2_e.html.
- Wu, T and Han, B. (2019). Supercritical carbon dioxide (CO₂) as Green Solvent. *Green Chemistry and Chemical Engineering*, 173–197. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-9060-3_391.
- Wu, Y., Liu, Q., Su, X., & Mi, Z. (2008). Effect of solvents on propylene epoxidation over TS-1 catalyst. *Frontiers of Chemistry in China*, 3(1), 112–117. doi:10.1007/s11458-008-0007-2.
- Wu, C.-Y., Tu, K.-J., Deng, J.-P., Lo, Y.-S., & Wu, C.-H. (2017). Markedly enhanced surface hydroxyl groups of tio₂ nanoparticles with superior water-dispersibility for photocatalysis. *Materials*, 10(5), 566. <https://doi.org/10.3390/ma10050566>.
- Xiao, S.-T., Wu, S.-M., Dong, Y., Liu, J.-W., Wang, L.-Y., Wu, L., Zhang, Y.-X., Tian, G., Janiak, C., Shalom, M., Wang, Y.-T., Li, Y.-Z., Jia, R.-K., Bahnemann, D. W., & Yang, X.-Y. (2020). Rich surface hydroxyl design for nanostructured tio₂ and its hole-trapping effect. *Chemical Engineering Journal*, 400, 125909. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125909>.
- Xie, L., Ren, Z., Zhu, P., Xu, J., Luo, D., & Lin, J. (2021). A novel CEO₂-Tio₂/pani/NIFE₂O₄ magnetic photocatalyst: Preparation, characterization and photodegradation of tetracycline hydrochloride under Visible light. *Journal of Solid State Chemistry*, 300, 122208. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2021.122208>

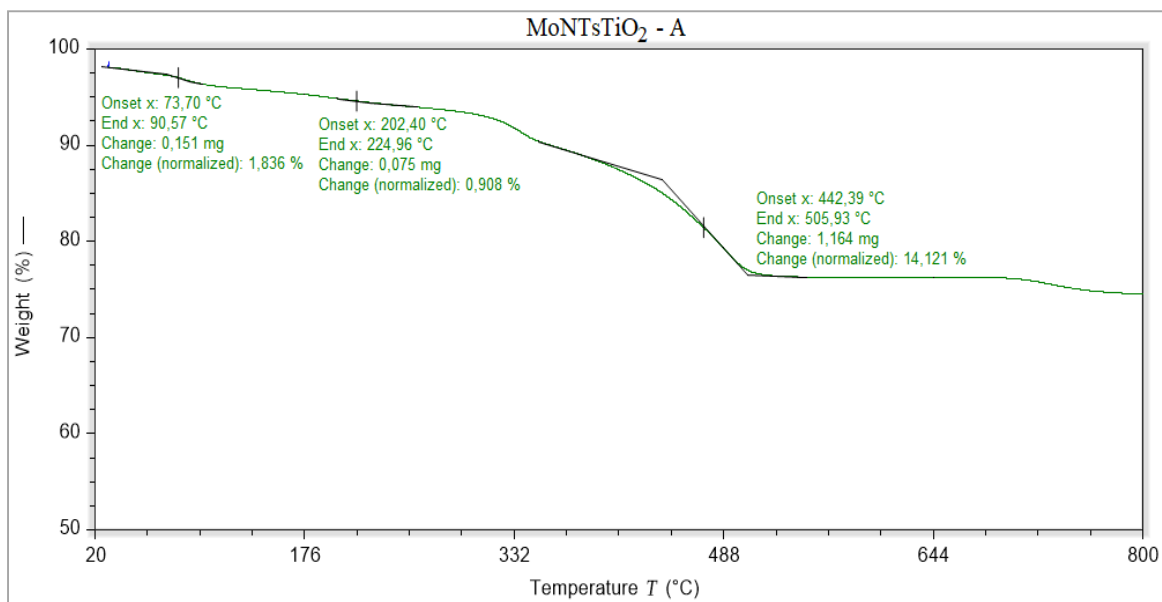
- Xue, G., Liu, H., Chen, Q., Hills, C., Tyrer, M and Innocent, F. (2011). Synergy between surface adsorption and photocatalysis during degradation of humic acid on TiO₂/activated carbon composites. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), pp.765-772. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.063>.
- Yamaguchi, T. (2019). Antibacterial properties of Nootkatone against Gram-positive bacteria. *Natural Product Communications*, 14(6). <https://doi.org/10.1177/1934578x19859999>.
- Yan, H., Wang, X., Yao, M and Yao, X. (2013). Band structure design of semiconductors for enhanced photocatalytic activity: The case of TiO₂. *Progress in Natural Science: Materials International*, 23(4), 402-407. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2013.06.002>.
- Zhao, L., Zhang, B., Xiao, X., Gu, F and Zhang, R. (2016). Roles of the active species involved in the photocatalytic oxidation of benzyl alcohol into benzaldehyde on TiO₂ under UV light: Experimental and DFT studies. *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, 420, 82-87. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.03.012>.
- Zhu, K., Neale, N. R., Miedaner, A and Frank, A. J. (2007). Enhanced Charge-Collection Efficiencies and Light Scattering in Dye-Sensitized Solar Cells Using Oriented TiO₂ Nanotubes Arrays. *Nano Letters*, 7(1), 69–74. <https://doi.org/10.1021/nl062000o>.
- Zhu, L., Lu, Q., Lv, L., Wang, Y., Hu, Y., Deng, Z., Lou, Z., Hou, Y., & Teng, F. (2017). Ligand-free rutile and anatase tio₂nanocrystals as electron extraction layers for high performance inverted polymer solar cells. *RSC Advances*, 7(33), 20084–20092. <https://doi.org/10.1039/c7ra00134g>.
- Zhu, P., Chen, Y., Fang, J., Wang, Z., Xie, C., Hou, B., ... Xu, F. (2016). Solubility and solution thermodynamics of thymol in six pure organic solvents. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 92, 198–206. doi: 10.1016/j.jct.2015.09.010.

Apéndices

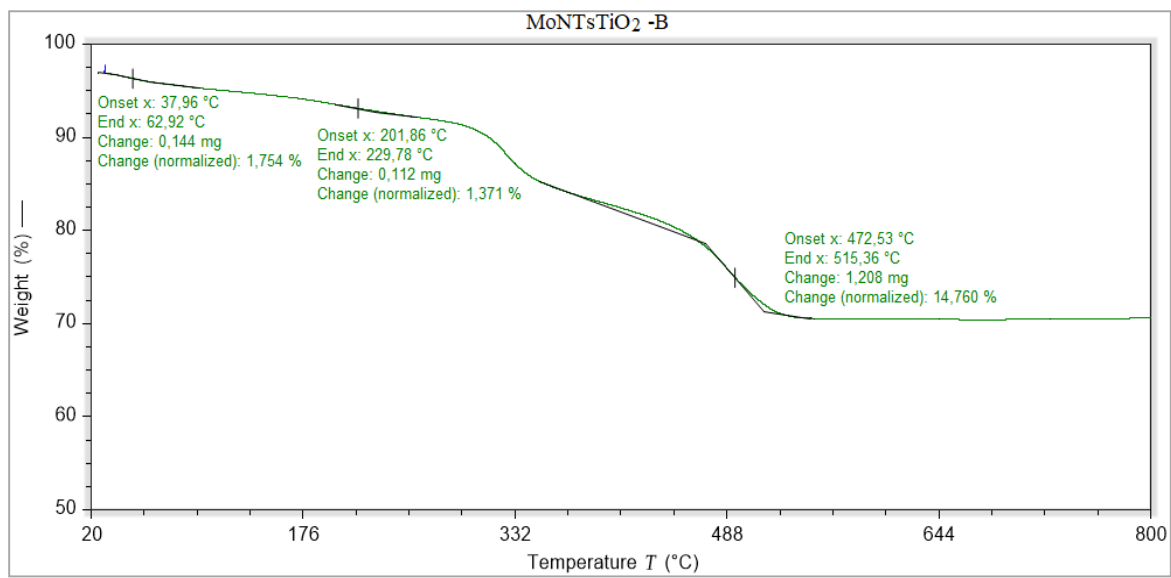
Apéndice 1. Micrografías SEM y análisis EDS para a) y b) NTsTiO₂, c) y d) NPsTiO₂ aminadas.



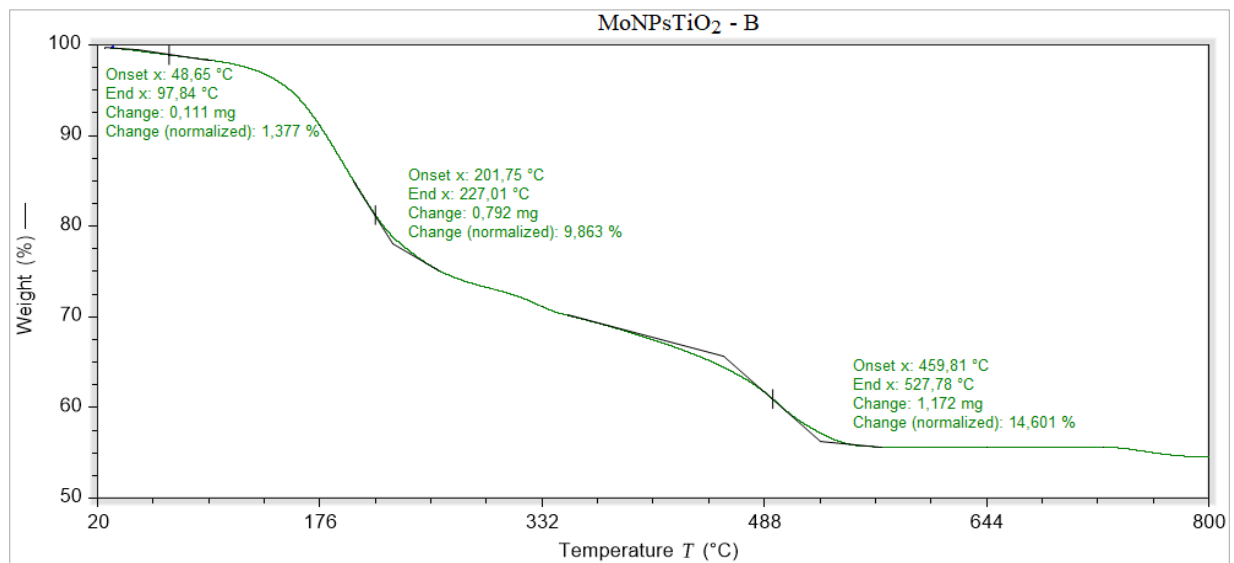
Apéndice 2. Perfil termogravimétrico del catalizador MoNTsTiO₂ preparado por la metodología A.

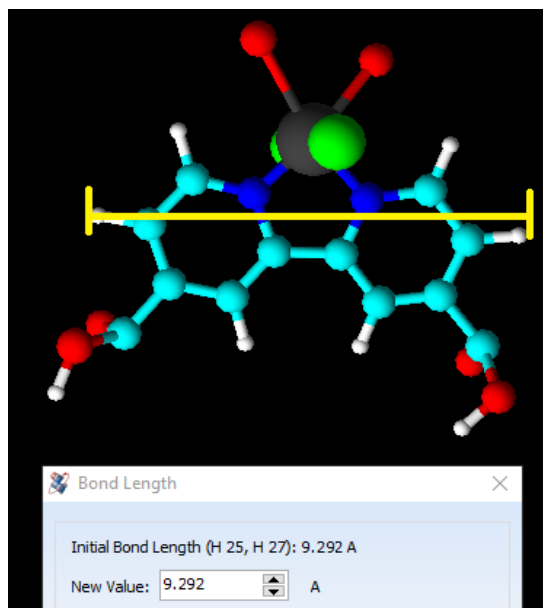


Apéndice 3. Perfil termogravimétrico del catalizador MoNTsTiO₂ preparado por la metodología B.

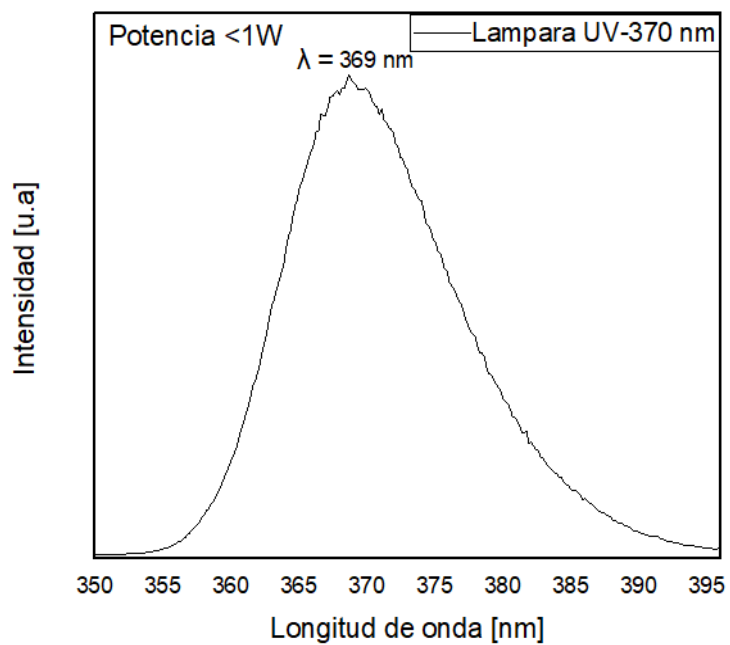


Apéndice 4. Perfil termogravimétrico del catalizador MoNPSTiO₂ preparado por la metodología B.

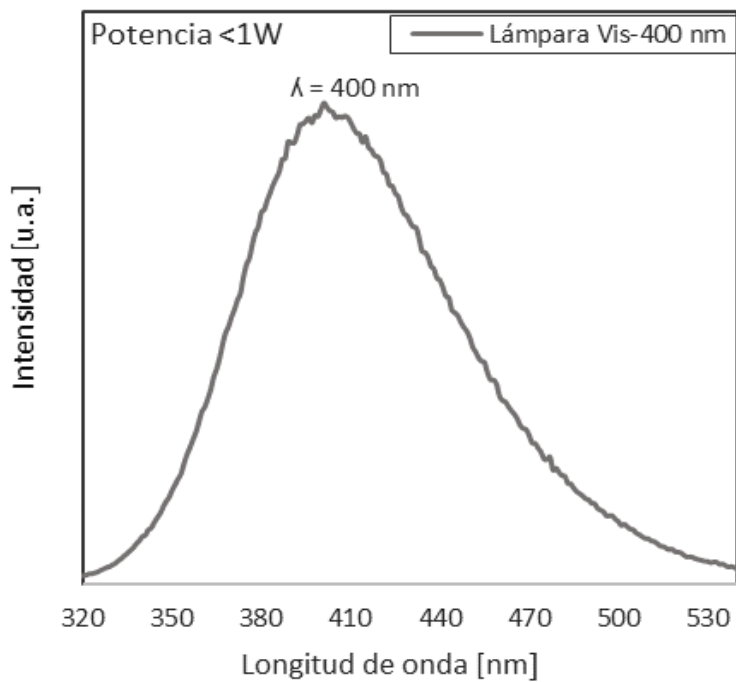


Apéndice 5. Distancia entre H-bipiridina-H según el programa Chems sketch.

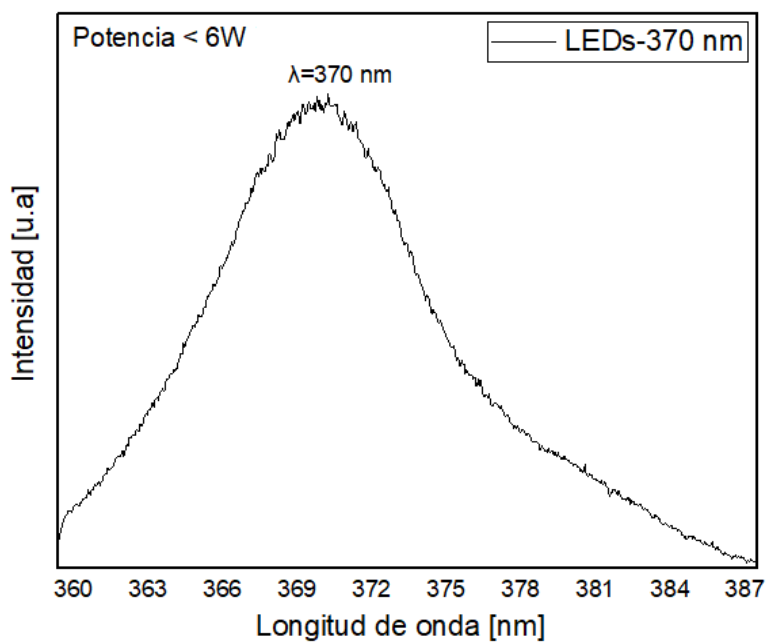
Apéndice 6. Espectro de emisión de lámpara UV-Vis con máximo de intensidad a 370 nm (potencia <1W), usada en la fotooxidación de terpenos bajo condiciones normales.



Apéndice 7. Espectro de emisión de lámpara UV-Vis con máximo de intensidad a 400 nm (potencia <1W), usada en la fotooxidación de terpenos bajo condiciones normales.



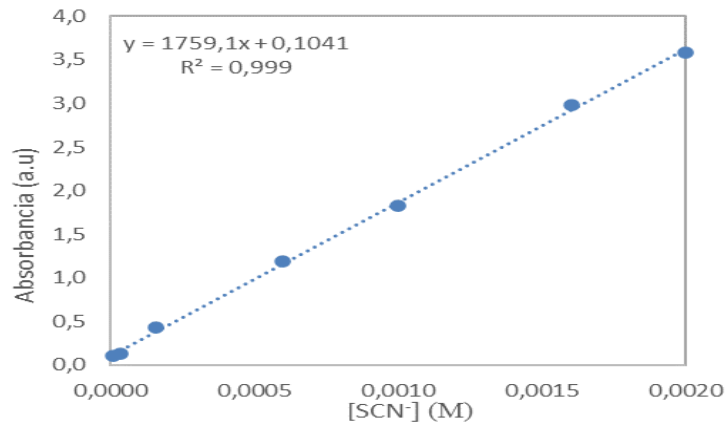
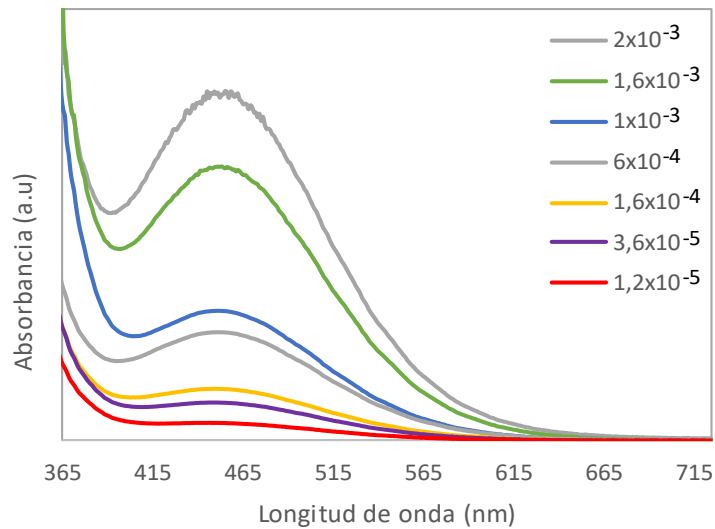
Apéndice 8. Espectro de emisión de LEDs UV-Vis con máximo de intensidad a 370 nm (potencia <6W), usada en la fotooxidación de terpenos bajo condiciones supercríticas.

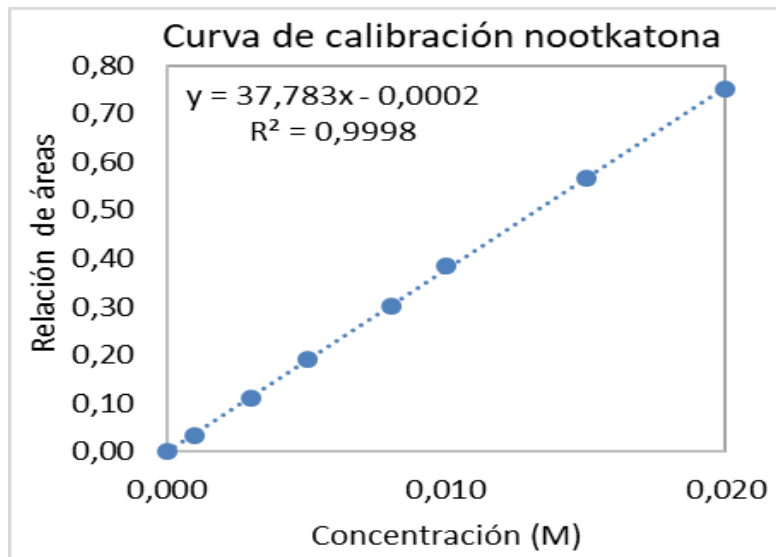
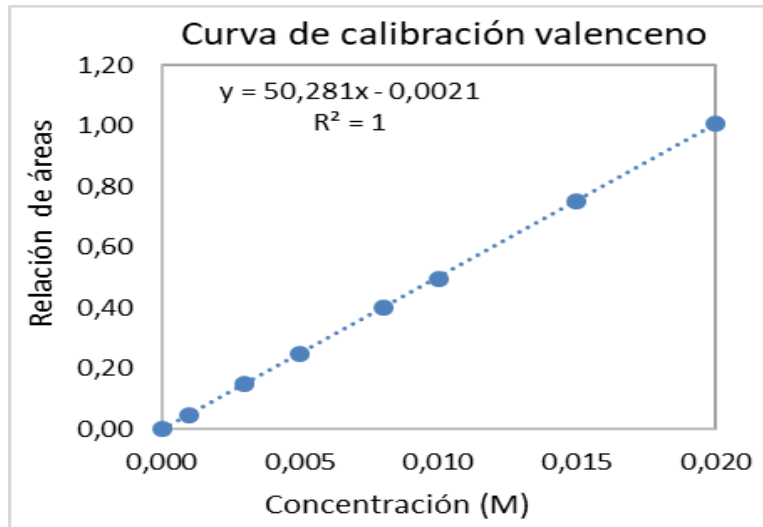


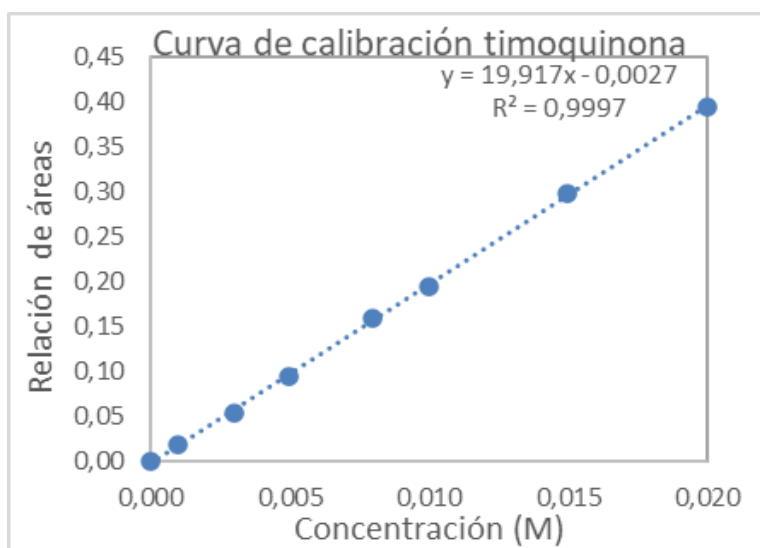
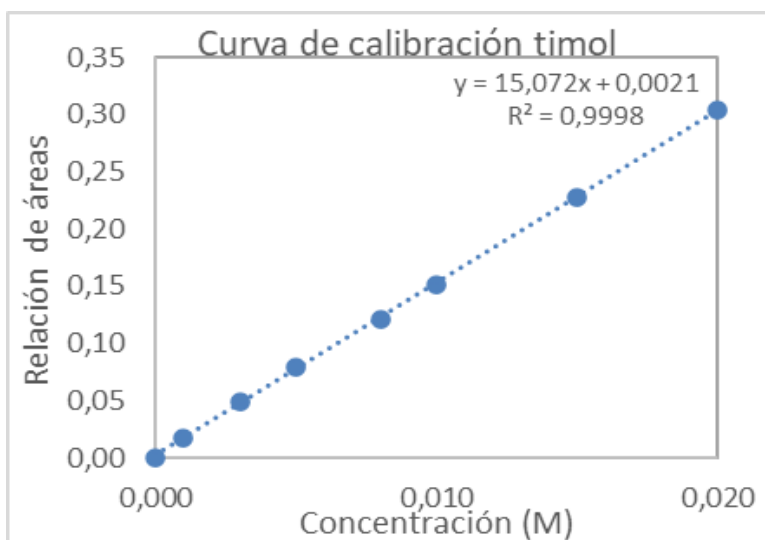
Apéndice 9. Concentraciones de los patrones a partir de una solución 0,1 M de KSCN y diluciones de los patrones al agregar el reactivo de hierro, para la elaborar la curva de calibración de KSCN.

Patrón	[KSCN] (M)	[KSCN] (M)
1	6×10^{-5}	$1,2 \times 10^{-5}$
2	$1,8 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-5}$
3	8×10^{-4}	$1,6 \times 10^{-4}$
4	3×10^{-3}	6×10^{-4}
5	5×10^{-3}	1×10^{-3}
6	8×10^{-3}	$1,6 \times 10^{-3}$
7	1×10^{-2}	2×10^{-3}

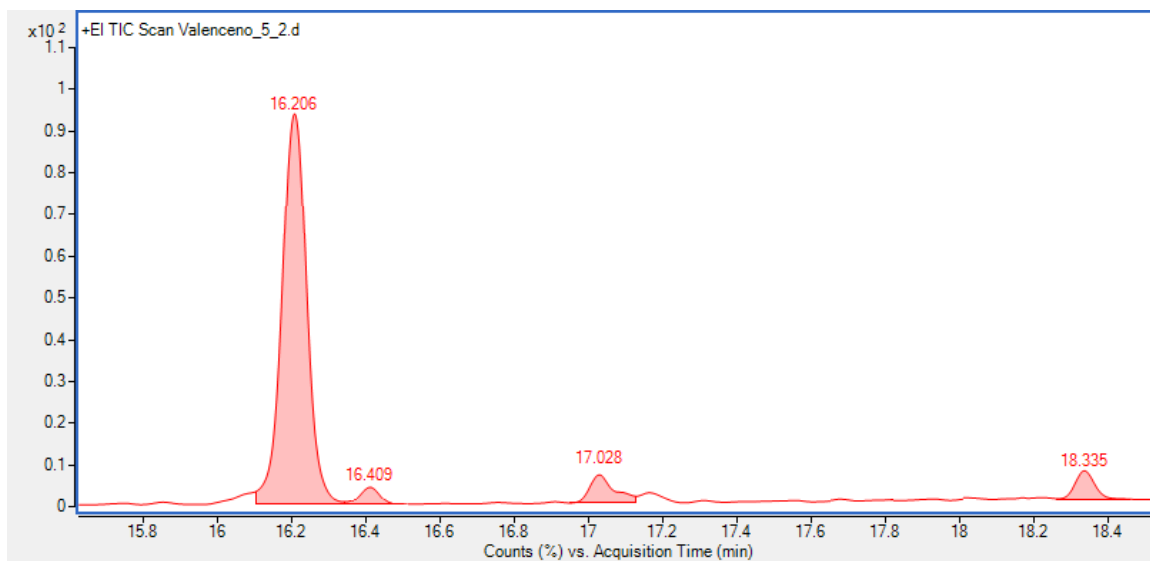
Apéndice 10. (A) Espectros UV-Vis de los patrones. (B) Curva de calibración para la determinación de $[\text{SCN}^-]$ a 452 nm usando diferentes concentraciones de KSCN y una solución metálica de $\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ que permite la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} del complejo en ausencia de luz.

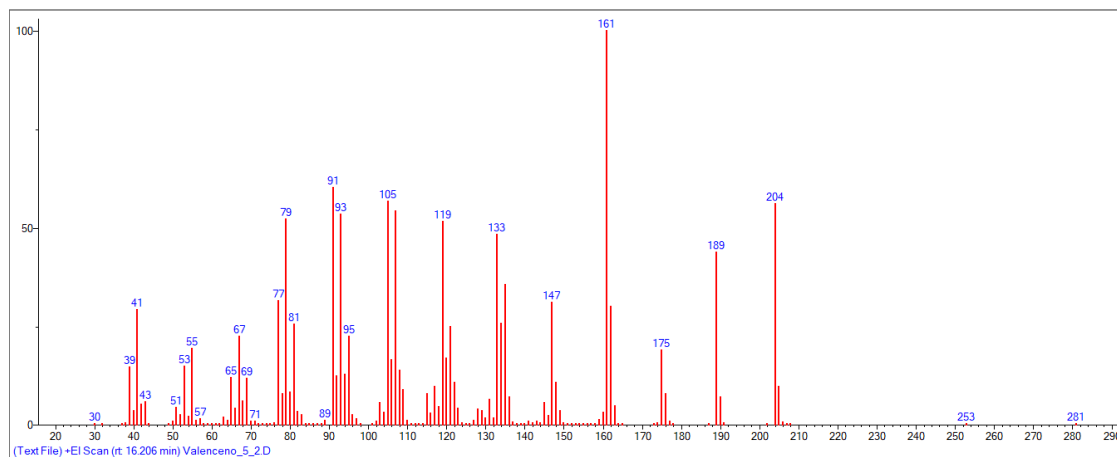


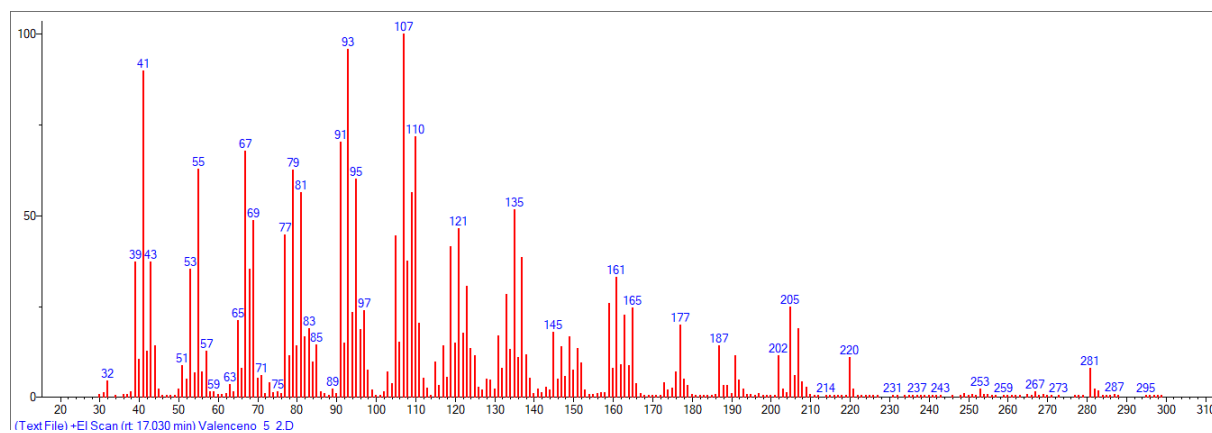
Apéndice 11. Curvas de calibración para valenceno y nootkatona

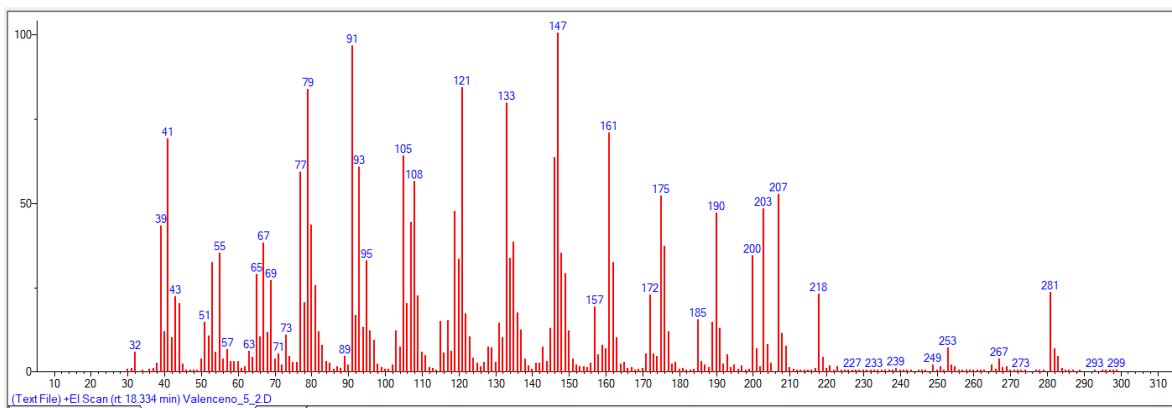
Apéndice 12. Curvas de calibración para timol y timoquinona

Apéndice 13. Cromatograma de GC-MS para una solución de valenceno 0,014 M usando $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{bipy}/\text{NTsTiO}_2$ después de 9 h de reacción



Apéndice 14. Espectro de masas experimental del valenceno

Apéndice 15. Espectro de masas experimental del 1,10-epóxido de valenceno

Apéndice 16. Espectro de masas experimental de la nootkatona.

Apéndice 17. Datos obtenidos para las curvas de calibración del valenceno y nootkatona

Concentración	Áreas				Relación de áreas	
	Tr= 16,08	Tr=9,28	Tr= 19,32	Tr=9,28	valenceno	Nootkatone
	valenceno	Estándar interno	nootkatona	Estándar interno	0,0000	0,0000
$1 \cdot 10^{-3}$	30,2	624,3	20,1	600,0	0,0484	0,0335
$3 \cdot 10^{-3}$	90,2	602,9	68,1	610,3	0,1496	0,1116
$5 \cdot 10^{-3}$	150	602,0	115,1	600,4	0,2492	0,1917
$8 \cdot 10^{-3}$	248	621,6	186,5	621,0	0,3990	0,3003
$1 \cdot 10^{-2}$	306,2	616,0	232,8	603,7	0,4971	0,3856
$1,5 \cdot 10^{-2}$	461,9	614,9	349,3	617,5	0,7512	0,5657
$2 \cdot 10^{-2}$	617,8	613,8	453	602,0	1,0065	0,7525

Apéndice 18. Datos obtenidos para las curvas de calibración del timol y timoquinona

Concentración	Áreas				Relación de áreas	
	Tr=13, 24 min	Tr=9,27 min	Tr=12,96 min	Tr=9,26 min	Timol	Timoquinona
	Timol	Estándar interno	Timoquinona	Estándar interno	0,0000	0,0000
$1 \cdot 10^{-3}$	8,1	456,0	6,2	348,5	0,0178	0,0178
$3 \cdot 10^{-3}$	23,9	485,3	16,5	305,4	0,0492	0,0540
$5 \cdot 10^{-3}$	34,8	440,7	30,9	326,5	0,0790	0,0946
$8 \cdot 10^{-3}$	58,6	483,2	53,8	338,7	0,1213	0,1588
$1 \cdot 10^{-2}$	76,1	501,9	68,5	351,3	0,1516	0,1950
$1,5 \cdot 10^{-2}$	109,6	480,4	100,3	335,8	0,2281	0,2987
$2 \cdot 10^{-2}$	157,2	517,3	133,2	337,5	0,3020	0,3947

Apéndice 19. Resultados de las reacciones preliminares en scCO₂ para la fotooxidación de valenceno a 40 °C.

[Terpeno] (M)	Catalizador (mg)	Tipo de catalizador	Agitación (rpm)	Luz (365 nm)	O ₂ (% V/V)	Presión (bar)	% Conversión	% epóxido	% nootkatona
0,16	0	No	No	Si	8,1	80	3,7	45,0	55,0
0,16	60	MoO ₂ /NTsTiO ₂	100	No	8,1	80	4,3	44,7	55,3
0,16	60	MoO ₂ /NTsTiO ₂	100	Si	No	80	8,1	57,2	42,8
0,16	60	MoO ₂ /NTsTiO ₂	100	Si	8,1	80	9,2	47,7	52,3
0,16	120	MoO ₂ /NTsTiO ₂	100	Si	8,1	80	13,5	49,2	50,8
0,06	60	MoO ₂ /NTsTiO ₂	100	Si	8,1	140	12,8	48,7	51,3
0,06	60	NTsTiO ₂	100	Si	8,1	140	12,1	33,3	66,7
0,06	60	NPsTiO ₂	100	Si	8,1	140	13,2	36,0	64,0
0,05	200	MoO ₂ /NTsTiO ₂	50	Si	7,8	140	29,7	54,2	45,8
0,05	300	MoO ₂ /NTsTiO ₂	50	Si	7,8	140	36,9	56,5	43,5
0,05	300	MoO ₂ /NTsTiO ₂	50	Si	No	140	12,3	61,5	38,5
0,05	300	MoO ₂ /NTsTiO ₂	50	Si	3,9	140	33,5	56,7	43,3
0,05	300	MoO ₂ /NTsTiO ₂	50	Si	12,5	140	31,1	51,0	49,0
0,05	300	MoO ₂ /NTsTiO ₂	100	Si	7,8	140	20,3	51,1	48,9

Apéndice 20. Resultados de las reacciones de fotooxidación de valenceno en scCO₂ y MoO₂/NTsTiO₂.

[Terpeno] (M)	Catalizador (mg)	Agitación (rpm)	O ₂ (% V/V)	Temperatura (°C)	Presión (bar)	% Conversión	% 1,10- epoxido	% nootkatona
0,05	300	50	7,8	40	140	36,9	56,5	43,5
0,06	300	50	8,3	60	140	38,9	52,4	47,6
0,05	300	50	7,9	60	180	41,2	46,3	53,7
0,05	300	50	No	60	180	13,1	60,9	39,1
0,05	*300	50	7,9	60	180	39,0	45,8	54,2
0,05	*300	50	7,9	60	180	10,9	60,0	40,0
0,05	69	50	7,9	60	180	30,1	45,5	54,5
0,05	69	100	7,9	60	180	25,0	45,0	55,0
0,04	69	50	7,9	40	180	18,7	48,9	51,1
0,05	69	50	7,8	60	210	28,7	44,5	55,5

*Ensayos realizados con el catalizador MoO₂/NPsTiO₂ aminadas

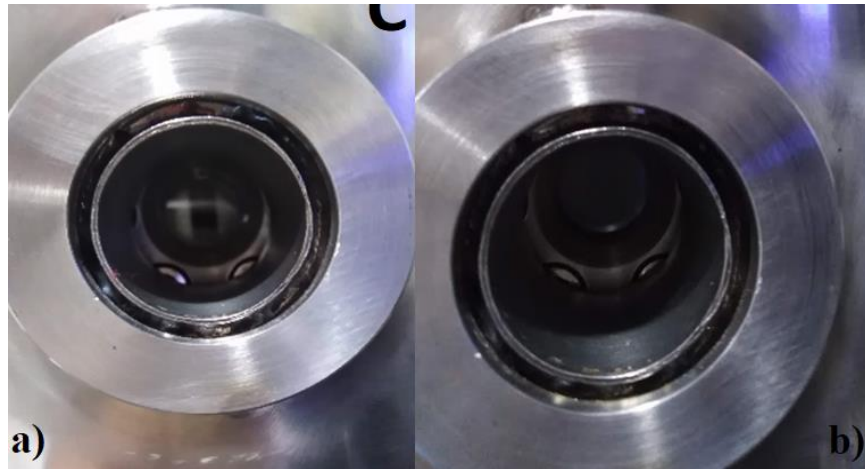
Apéndice 21. Reacciones preliminares usando scCO₂ como disolvente en la fotooxidación de timol con presión (140 bar) y temperatura (40 °C) constantes

[Terpeno] (M)	Catalizador (mg)	Tipo de catalizador	Agitación (rpm)	Luz (365 nm)	O ₂ (%V/V)	% Conversión	% Timoquinona	% Otros
0,226	No	No	No	Si	8,1	3,9	97,2	2,8
0,226	300	NTsTiO ₂	50	No	8,1	5,0	97,0	3,0
0,243	300	NTsTiO ₂	50	Si	No	10,7	98,6	1,2
0,234	300	MoO ₂ /NTsTiO ₂	50	Si	4,0	11,8	96,5	3,5
0,234	300	NTsTiO ₂	50	Si	4,0	19,9	98,1	2,5
0,226	300	NTsTiO ₂	50	Si	8,1	45,8	97,4	2,6
0,216	300	NTsTiO ₂	50	Si	12,9	27,8	97,3	2,7
0,226	100	NTsTiO ₂	50	Si	8,1	28,9	97,2	2,8
0,226	100	NTsTiO ₂	100	Si	8,1	39,9	97,9	2,1
0,226	100	NPsTiO ₂	100	Si	8,1	47,3	96,0	4,0
0,226	100	NTsTiO ₂	150	Si	8,1	27,1	97,4	2,6
0,226	300	NTsTiO ₂	100	Si	8,1	30,4	98,1	1,9

Apéndice 22. Reacciones de fotooxidación del timol usando scCO₂ como disolvente y NTsTiO₂ como catalizador

[Terpeno] (M)	Catalizador (mg)	Agitación (rpm)	O ₂ (% V/V)	Temperatura (°C)	Presión (bar)	% Conversión	% Timoquinona	% Otros
0,226	300	50	8,1	40	140	45,8	97,4	2,6
0,226	100	50	8,1	40	140	28,9	97,2	2,8
0,226	100	100	8,1	40	140	39,9	97,9	2,1
0,226	100	100	7,8	40	180	22,0	97,0	3,0
0,226	100	100	7,9	60	180	18,7	96,8	3,2
0,226	100	100	8,3	60	140	19,1	97,0	3,0

Apéndice 23. Opalescencias observadas para una solución de valenceno 0,05 M a) 138 bar a 55°C y 8,3 % O₂, b) 185 bar a 52°C y 7,9 % O₂.



Apéndice 24. Resultados de la eficiencia fotónica para la fotooxidación de valenceno, a condiciones ambientales y condiciones supercríticas.

Catalizador (g)	Tipo de catalizador	Mol Valenceno	Temperatura (°C)	Presión (bar)	% Conversión	Mol Producto/s	F _{fotónico} (mol/s)	E _{catalítica} (mol/gTiO ₂)	E _{fotónica}
0,300	MoNTsTiO ₂	0,016	60	140	38,9	3,46x10 ⁻⁷	9,46x10 ⁻⁸	0,021	3,66
0,300	Mo/a-NPsTiO ₂	0,016	60	180	39,0	3,47x10 ⁻⁷	9,46x10 ⁻⁸	0,021	3,67
0,300	MoNTsTiO₂	0,016	60	180	41,2	3,66x10⁻⁷	9,46x10⁻⁸	0,022	3,87
0,300	MoNTsTiO ₂	0,016	40	180	30,7	2,73x10 ⁻⁷	9,46x10 ⁻⁸	0,016	2,88
0,300	MoNTsTiO ₂	0,016	40	140	36,9	3,28x10 ⁻⁷	9,46x10 ⁻⁸	0,020	3,47
0,015	Mo/a-NPsTiO₂	0,0001	19	1	21,88	1,21x10⁻⁹	1,42x10⁻⁸	1,46x10⁻³	0,09
0,015	MoNTsTiO ₂	0,0001	19	1	22,08	1,22x10 ⁻⁹	4,26x10 ⁻⁸	1,47x10 ⁻³	0,03
0,015	MoNPsTiO ₂	0,0001	19	1	4,70	2,61x10 ⁻¹⁰	1,42x10 ⁻⁸	3,13x10 ⁻⁴	0,02
0,015	MoNTsTiO ₂	0,0001	19	1	29,08	1,61x10 ⁻⁹	9,46x10 ⁻⁸	1,94x10 ⁻³	0,02
0,015	MoNTsTiO ₂	0,0001	19	1	23,65	1,31x10 ⁻⁹	4,26x10 ⁻⁸	1,58x10 ⁻³	0,03
0,015	MoNTsTiO₂	0,0001	19	1	36,65	4,07x10⁻⁹	9,46x10⁻⁸	2,44x10⁻³	0,04
0,015	MoNTsTiO ₂	0,0001	19	1	24,97	2,77x10 ⁻⁹	4,26x10 ⁻⁸	1,66x10 ⁻³	0,07

Apéndice 25. Resultados de la eficiencia fotónica y la eficiencia catalítica para la fotooxidación de timol, a condiciones ambientales y condiciones supercríticas.

Catalizador (g)	Tipo de catalizador	Mol Timol	Temperatura (°C)	Presión (bar)	% Conversión	% Timoquinona	Mol Timoquinona	$E_{\text{catalítica}}$ (mol/gTiO ₂)	$E_{\text{fotónica}}$
0,300	NTsTiO ₂	0,08	40	140	45,8	97,4	0,0357	0,119	21,52
0,300	NTsTiO ₂	0,08	40	140	30,4	98,1	0,0243	0,081	14,27
0,100	NTsTiO ₂	0,08	40	140	28,9	97,2	0,0224	0,225	13,58
0,100	NTsTiO₂	0,08	40	140	48,5	97,9	0,0380	0,380	22,79
0,100	NTsTiO ₂	0,08	40	140	27,1	97,4	0,0211	0,211	12,73
0,100	NPsTiO₂	0,08	40	140	47,3	96,0	0,0363	0,363	22,22
0,100	NTsTiO ₂	0,08	40	180	22,0	97,0	0,0171	0,171	10,34
0,100	NTsTiO ₂	0,08	60	180	18,7	96,8	0,0145	0,145	8,79
0,100	NTsTiO ₂	0,08	60	140	19,1	97,0	0,0148	0,148	8,97
0,015	NTsTiO ₂	0,0001	19	1	39,8	95,3	0,00004	0,0025	0,05
0,015	NPsTiO ₂	0,0001	19	1	41,1	95,1	0,00004	0,0025	0,05

Apéndice 26. Certificado de aceptación del artículo. Selective Photooxidation of Valencene and Thymol with nano-TiO₂ and O₂ as oxidant. Revista MDPI, Molecules.



Apéndice 27. Certificado de participación “7th Latin-American Congress of Photocatalysis, Photochemistry and Photobiology. Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México – México”



Apéndice 28. Certificado de participación “34° Congreso Latinoamericano de Química CLAQ 2020, XVIII COLACRO, X COCOCRO, II SPAE Y IV C2B2. Sociedad Colombiana de Ciencias Químicas, Cartagena -Colombia”



Apéndice 29. Certificado de participación “I Simposio de Química. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga – Colombia”

