

Diseño de un fotorreactor catalítico y su evaluación en una reacción modelo

Karen Dayanna Grimaldos Palomino

Trabajo de grado para optar por el título de Ingeniero Químico

Modalidad Investigación

Director

Gustavo Emilio Ramírez García

Doctor en Ingeniería Química

Codirectores

Fernando Martínez Ortega Doctor en Química

César Augusto Bravo Sanabria Magister en Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Físicoquímicas
Escuela de Ingeniería Química

Bucaramanga

2025

Dedicatoria

A Dios, por ser mi guía constante, por darme la fuerza, la sabiduría y la paciencia para llegar hasta aquí. Sin su amor y misericordia, este logro no habría sido posible.

A mis padres, Stellita y Carlitos, por su amor incondicional, su apoyo firme y por enseñarme el valor del esfuerzo y la perseverancia. Gracias por creer en mí incluso en los momentos en que yo dudaba.

A mis hermanos, Coquito, Isamores y Julietico, por ser mi refugio, mi impulso y mi alegría en cada etapa de este camino.

A toda mi familia, especialmente a mi familia de Málaga en donde encontré mi segundo hogar, por su apoyo, cariño, oraciones y palabras de aliento para iniciar este recorrido.

A mis compañeros, con quienes compartí no solo aprendizajes, sino también retos, risas y memorias que guardaré por siempre.

Y a mí, por no rendirme, por levantarme cada vez que caí, por confiar en mis capacidades, por hacer caso omiso a aquellos “no puedes” en el camino y por haber llegado hasta aquí con valentía y determinación. Este logro también es para mí, con todo mi amor.

Y a todo aquel que en algún momento me preguntó ¿para cuándo la tesis?

A todos ustedes, gracias por ser parte de este sueño hecho realidad.

Agradecimientos

A los profesores Gustavo Ramírez y Fernando Martínez por permitirnos desarrollar este enriquecedor trabajo, por las enseñanzas brindadas y cada uno de sus consejos. A Laura Valdivieso y César Bravo, por acompañarnos, guiarnos y compartirnos los conocimientos y sabiduría que la vida les ha dado. Sin ustedes este trabajo no habría sido posible.

Al grupo de investigación en polímeros GIP y al centro de investigación en catálisis CICAT por el apoyo y financiamiento del proyecto.

Agradecimientos al proyecto: Síntesis de redes organometálicas heterometálicas de titanio de valor agregado usando precursores reciclado post-consumo para potenciales aplicaciones fotocatalíticas, de Dief-Ingenierías Físicoquímicas que permitió el financiamiento del trabajo de grado.

A la Universidad Industrial de Santander, en especial a la escuela de Ingeniería Química, a todos sus docentes y funcionarios por acogernos e instruirnos durante nuestros años de formación.

Tabla de contenido

	<i>Pág.</i>
Introducción	10
1. Objetivos	12
1.1 Objetivo General	12
1.2 Objetivos Específicos.....	12
2. Marco teórico y estado del arte.....	13
3. Metodología.....	23
3.1 Fase N° 1. Diseño y ensamble del sistema de reacción	24
3.1.1 Actividad 1. Diseño y ensamble del fotorreactor.	25
3.2 Fase N° 2. Síntesis de la MOF con un complejo de dioxo-molibdeno.....	29
3.2.1 Actividad 2. Incorporación de un complejo de dioxo-Mo VI a la MOF UiO-67-bpydc.....	29
3.2.2 Actividad 3. Cuantificación de la cantidad de molibdeno incorporada al interior de la MOF.....	32
3.3 Fase N° 3: Evaluación del fotorreactor por medio de una reacción modelo de oxidación.....	32
3.3.1 Actividad 4. Epoxidación del α -pineno	32
3.3.2 Actividad 5. Análisis de resultados	35
4. Resultados	36
4.1 Ensamble del fotorreactor	36
4.3 Incorporación de un complejo de dioxo-Mo (VI) a una MOF de Zr tipo UiO-67-bpydc.....	41
4.4 Cuantificación de la cantidad de molibdeno incorporada al interior de la MOF.....	42
4.5 Epoxidación del α -pineno.	42
Análisis de resultados.....	46
5. Conclusiones	48
Referencias bibliográficas	49

Lista de Tablas

Pág.

<i>Tabla 1</i>	<i>Componentes del sistema de reacción.....</i>	<i>37</i>
----------------	---	-----------

Lista de figuras

	<i>Pág.</i>
<i>Figura 1. Esquema de la estructura de la MOFs tipo UiO-67 (Zr).</i>	16
<i>Figura 2. Microfotorreactor de 15mL (Ace Glass).</i>	19
<i>Figura 3. Diagrama de la metodología.</i>	22
<i>Figura 4. Sistema de reacción.</i>	24
<i>Figura 5. Planos reactor de vidrio.</i>	26
<i>Figura 6. Planos distribución espacial de los componentes del fotorreactor.</i>	27
<i>Figura 7. Distribución espectral de la lámpara de uñas.</i>	28
<i>Figura 8. Incorporación del complejo de Mo VI a una MOF de Zr tipo UiO-67-bpydc</i>	30
<i>Figura 9. Esquema de la reacción TAO en la epoxidación de α-pineno.</i>	32
<i>Figura 10. Montaje del fotorreactor.</i>	36
<i>Figura 11. Espectros IR de la MOF de Zr tipo UiO-67-bpydc con y sin complejo de molibdeno.</i>	39
<i>Figura 12. Cromatograma de los compuestos presentes al finalizar las 5 horas de la reacción blanco.</i>	41
<i>Figura 13. Resultados epoxidación de α-pineno.</i>	43
<i>Figura 14. Cromatograma de la fotoepoxidación de α-pineno.</i>	43

Lista de apéndices

Apéndice A. cálculos para determinar la cantidad de α -pineno necesario en la reacción de epoxidación	59
Apéndice B. método cromatográfico y curva de calibración para el α -pineno	60

Resumen

Título: *Diseño de un fotorreactor catalítico y su evaluación en una reacción modelo**

Autores: *Karen Dayanna Grimaldos Palomino***

Palabra clave: *Epoxidación, Fotorreactor, Fotocatálisis, Estructuras metal orgánicas (MOF)*

Descripción:

En este trabajo de investigación se diseñó y ensambló un fotorreactor catalítico con el objetivo de escalar y evaluar una reacción fotocatalítica modelo: la epoxidación del α -pineno. El reactor fue diseñado para aumentar el volumen de reacción de 15 mL a 100 mL, manteniendo la eficiencia observada a menor escala.

La elección del α -pineno se debe a que es un monoterpenoide natural presente en plantas como la *Artemisia tridentata* y la *Cannabis Sativa*. Su epoxidación genera epóxidos, compuestos de gran valor como intermediarios en la síntesis de productos farmacéuticos y agroquímicos (analgésicos, antifúngicos, antiinflamatorios, antimicrobianos, entre otros). Además, estos epóxidos pueden ser usados como monómeros en la producción de polímeros y resinas, por ejemplo, en la fabricación de polioles para poliuretanos, ampliamente utilizados en la industria de materiales.

El diseño adecuado del fotorreactor es esencial para optimizar la interacción entre la luz y el catalizador, permitiendo una mayor generación de especies reactivas que favorecen la conversión de los reactivos en productos deseados. Asimismo, la experimentación en el reactor permite identificar condiciones óptimas de operación como la intensidad de luz, temperatura y concentración de reactivos, influyendo en la cinética y eficacia del proceso.

Los resultados obtenidos demostraron que la reacción fotoinducida de Transferencia Átomo Oxígeno (TAO) puede realizarse a mayor escala sin perder selectividad, lo cual valida la funcionalidad del fotorreactor ensamblado. Este sistema está orientado a facilitar el escalamiento de reacciones fotocatalíticas desarrolladas en los laboratorios del Grupo de Investigación en Polímeros (GIP) y del Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT), con miras a una futura aplicación industrial.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de ingeniería química. Director Gustavo Emilio Ramírez García. Codirector Fernando Martínez Ortega, César Augusto Bravo Sanabria.

Abstract

Title: *Diseño de un fotorreactor catalítico y su evaluación en una reacción modelo**

Author: *Karen Dayanna Grimaldos Palomino***

Key words: *Epoxidation, Photoreactor, Photocatalysis, Metal Organic Framework (MOF)*

Description:

In this research work, a catalytic photoreactor was designed and assembled with the aim of scaling up and evaluating a model photocatalytic reaction: the epoxidation of α -pinene. The reactor was developed to increase the reaction volume from 15 mL to 100 mL, while maintaining the efficiency observed at the smaller scale.

The selection of α -pinene is due to its nature as a monoterpene commonly found in plants such as *Artemisia tridentata* and *Cannabis sativa*. Its epoxidation yields epoxides, which are valuable intermediates in the synthesis of pharmaceutical and agrochemical products, including analgesics, antifungals, anti-inflammatory agents, and antimicrobials. Additionally, these epoxides serve as monomers in the production of polymers and resins, such as polyols used in the manufacture of polyurethanes, which are widely applied in the materials industry.

Proper photoreactor design is critical to maximizing the interaction between light and the catalyst, thereby enhancing the generation of reactive species that facilitate the conversion of reactants into desired products. Experimental use of the reactor also enables the determination of optimal operating conditions, such as light intensity, temperature, and reactant concentration, all of which influence reaction kinetics and process efficiency.

The results demonstrated that the photoinduced oxygen atom transfer (OAT) reaction can be successfully scaled up without loss of selectivity, confirming the effectiveness of the assembled photoreactor. This system is intended to support the scaling of photocatalytic reactions conducted in the laboratories of the Polymer Research Group (GIP) and the Catalysis Research Center (CICAT), with a view toward future industrial application.

*Bachelor Thesis

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de ingeniería química. Director Gustavo Emilio Ramírez García. Codirector Fernando Martínez Ortega, César Augusto Bravo Sanabria.

Introducción

La fotocatalisis es una reacción fotoquímica reciente que ha demostrado ser eficiente en la descomposición de contaminantes y en la síntesis de productos químicos importantes. De esta manera, los fotorreactores juegan un papel muy importante en los procesos de fotocatalisis debido a que proporcionan un entorno controlado donde las reacciones fotocatalíticas pueden llevarse a cabo de manera eficiente (Di Paola *et al.*, 2012). Por ello, la necesidad de desarrollar fotorreactores más eficientes y escalables surge de la creciente demanda en industrias como la farmacéutica, cosmética, de polímeros, entre otros.

Un fotorreactor es un instrumento óptico que permite realizar reacciones en presencia de una fuente de luz de determinada longitud de onda. Las longitudes de onda generalmente utilizadas en procesos fotocatalíticos son de rango UV, esto debido a que al ser utilizado TiO₂ (dióxido de Titanio) en calidad de fotocatalizador y considerando que es un material semiconductor, requiere de fuentes de luz que emitan fotones en la región UV para producir una excitación de sus electrones de la banda de valencia a la banda de conducción que generan pares electrón-hueco que son esenciales para reacciones fotocatalíticas (Hoffman *et al.*, 1995). Un fotorreactor consta normalmente de una cámara que contiene la mezcla de reacción, junto con una fuente de luz, que puede ser natural o artificial, y un catalizador. La fuente de luz o irradiación se coloca estratégicamente para que la mayor cantidad posible de la radiación interactúe con la reacción, lo que puede mejorar la eficiencia de la reacción y reducir el tiempo de reacción.

Las fuentes de energía pueden ser lámparas artificiales o irradiación solar. Sin embargo, solo el 5% de la irradiación solar, con una potencia superficial de 20-30 W/m², tiene la suficiente energía para provocar la fotocatalisis. Las lámparas UV son las fuentes de luz más

DISEÑO DE UN FOTORREACTOR Y EVALUACIÓN EN UNA REACCIÓN MODELO

Utilizadas. Estas lámparas pueden colocarse externamente o en el interior del reactor. Los rangos de trabajo son el UV-A ($\lambda_{\text{máx}} = 355\text{-}365\text{ nm}$) y aseguran un flujo alto y estable de fotones, en contraposición a la irradiación solar ((*Umar Ibrahim Gaya & Abdul Halim Abdullah, 2008*). Por ejemplo, la lámpara de Xe puede simular la radiación solar debido a su espectro de emisión amplio que abarca desde el ultravioleta (UV) hasta el infrarrojo (IR). Esta lámpara, emite luz de manera continua en el rango espectral de 200-1100 nm, que incluye una región UV (100-400 nm), visible de (400-700 nm) e infrarrojo cercano (700-1400 nm). Por esto, es una fuente de luz adecuada para la simulación de la radiación solar especialmente en experimentos de fotocatalisis y pruebas de materiales (*Mboula et al., 2013*).

Los fotorreactores son particularmente útiles para llevar a cabo reacciones en las cuales la irradiación puede proporcionar una forma no invasiva de controlar la velocidad y la eficiencia de la reacción. De hecho, en la actualidad se presenta un aumento de procesos fotocatalíticos en la industria farmacéutica, cosmética o de polímeros, debido a las ventajas ofrecidas por la fotocatalisis, la cual es un proceso químico que utiliza la energía de la luz para llevar a cabo una reacción catalítica. En un proceso de fotocatalisis, la incidencia de la luz interactúa con un catalizador, modificando la velocidad de la reacción química sin que esta se consuma en el proceso. Por otro lado, las redes organometálicas (MOF) han emergido como una clase de materiales fotocatalíticos debido a sus propiedades particulares como la alta área de superficie específica y la posibilidad de modificar su estructura química. Los MOF están formados por nodos metálicos conectados por ligandos orgánicos que crean una estructura tridimensional que puede ser afinada para optimizar la actividad fotocatalítica.

Este proyecto se centró en el diseño, construcción y evaluación de un fotorreactor catalítico que permite un escalamiento de las reacciones fotocatalíticas de 15 mL a 100 mL evaluando su

DISEÑO DE UN FOTORREACTOR Y EVALUACIÓN EN UNA REACCIÓN MODELO

funcionalidad con una reacción modelo de transferencia de átomo de oxígeno para la formación de epóxidos. La intención es proporcionar una herramienta versátil que facilite los procesos de enseñanza e investigación en el campo de la fotocatalisis. El sistema está diseñado para evaluar el comportamiento catalítico de las redes organometálicas (MOF) que se utilizan como soporte en los catalizadores desarrollados por los grupos de investigación GIP y CICAT.

El proyecto se desarrolló en tres fases principales, el diseño y ensamblaje del fotorreactor, la síntesis del fotocatalizador y la evaluación del fotorreactor. Al final, se detallarán los aspectos técnicos importantes del diseño y ensamblaje del fotorreactor, incluyendo la metodología empleada en cada fase del proyecto. Se discutirá la síntesis y caracterización de la MOF y el análisis de los resultados obtenidos durante la evaluación del fotorreactor. Los siguientes capítulos presentarán en profundidad los desarrollos realizados y los resultados alcanzados donde se destaca la capacidad del sistema ensamblado para realizar reacciones oxidativas selectivas en mayores volúmenes de reacción.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Diseñar y evaluar la puesta en marcha de un fotorreactor catalítico de bajo costo en reacciones modelo.

1.2 Objetivos Específicos

- Diseñar, instalar y poner en marcha un fotorreactor económico utilizando lámparas UVA o UVB y recipientes de vidrio.

DISEÑO DE UN FOTORREACTOR Y EVALUACIÓN EN UNA REACCIÓN MODELO

- Evaluar el desempeño fotocatalítico de una reacción modelo en el fotorreactor de bajo costo, y comparar los resultados con los obtenidos en el estudio con los realizados en la epoxidación de α -pineno llevado a cabo en un reactor comercial.

2. Marco teórico y estado del arte

2.1 Catálisis

La catálisis es un proceso en el cual un catalizador acelera una reacción química al formar enlaces temporales con los reactantes, su importancia radica en que permite llevar a cabo reacciones químicas de manera más eficiente, ahorrando tiempo, energía y materiales al establecer un mecanismo de reacción diferente, sin afectar la termodinámica de la reacción. Además, la catálisis ayuda a reducir la cantidad de residuos y contaminantes generados por la industria química al establecer un control sobre la selectividad de la reacción, lo que contribuye a la protección del medio ambiente. Mediante el proceso de la catálisis, las moléculas reaccionan para formar productos sin que el catalizador se consuma en la reacción y se pueda recuperar su forma original al final del ciclo. De hecho, se puede describir la reacción catalítica como un evento cíclico en el que el catalizador participa y se recupera en su forma original al final del ciclo (Chorkendorff & Niemantsverdriet, 2017). La catálisis es un fenómeno fundamental en la química y es esencial en numerosas aplicaciones industriales. Por ejemplo, la catálisis se utiliza en la producción de plásticos, medicamentos, combustibles, productos alimenticios y en la purificación del agua y el aire. Entre los principales usos de la catálisis se encuentran la síntesis de compuestos químicos, la eliminación de contaminantes, la producción de energía y la fabricación de materiales. También se utiliza en la elaboración de productos farmacéuticos y en la transformación de biomasa en biocombustibles (Industrial Catalysis, 2015).

DISEÑO DE UN FOTORREACTOR Y EVALUACIÓN EN UNA REACCIÓN MODELO

Estudios recientes han mostrado el potencial de los catalizadores basados en redes organometálicas (MOF) y nanopartículas para mejorar la eficiencia y selectividad en diversas reacciones. Por ejemplo, un estudio de Li *et al.* (2020) demostró que los MOF pueden catalizar reacciones de oxidación con alta eficiencia y selectividad destacando su aplicabilidad en procesos industriales y ambientales.

De igual manera, en la actualidad ha crecido considerablemente la investigación en catálisis sostenible que busca minimizar el impacto ambiental asociado a estos procesos. Es así como se han realizado estudios que buscan implementar nuevas tendencias en “química verde” que consiste en hacer hincapié al uso de reactivos verdes, catalizadores verdes y procesos que garanticen una mejor eficiencia y sostenibilidad en los procesos (Ahluwalia & Kidwai, 2012).

2.2 Fotocatálisis

La fotocatálisis es un proceso en el que se utiliza un catalizador para acelerar una reacción química mediante la absorción de radiación. A diferencia de la catálisis convencional, que se basa en reacciones químicas termocatalíticas, la fotocatálisis aprovecha la energía fotónica para activar el catalizador y desencadenar la reacción. Los fotocatalizadores pueden ser diseñados y modificados para dirigir selectivamente la reacción hacia productos específicos, minimizando así la formación de subproductos indeseables (Rakshit Ameta *et al.*, 2018).

Los procesos fotocatalíticos se basan en la utilización de un catalizador, llamado fotocatalizador, que es capaz de absorber la energía de la luz y utilizarla para acelerar una reacción química. Este tipo de catálisis en un semiconductor se lleva a cabo mediante la generación de pares de electrones

DISEÑO DE UN FOTORREACTOR Y EVALUACIÓN EN UNA REACCIÓN MODELO

y huecos en el semiconductor cuando es expuesto a la radiación electromagnética, generalmente en el rango de la luz ultravioleta o visible (Fernández, 2020).

En términos de aplicaciones prácticas, los procesos fotocatalíticos se utilizan en la descontaminación y purificación ambiental, especialmente en la eliminación de compuestos orgánicos tóxicos y en la degradación de contaminantes presentes en el agua y el aire. También se emplean en la síntesis de compuestos químicos valiosos, como productos farmacéuticos y materiales avanzados (Candal *et al.*)

Los avances recientes en fotocatalisis han llevado al desarrollo de nuevos materiales fotocatalíticos con propiedades mejoradas. Un estudio de Hu & Zhu (2019), destaca el progreso de la ingeniería de fotocatalizadores basados en materiales bidimensionales que garantizan un rendimiento superior en la degradación de contaminantes orgánicos y otros materiales.

Es así, como se ha convertido en un reto la evaluación de reactores fotocatalíticos desde una perspectiva tecnológica, de oportunidades, desafíos para el desarrollo y escalamiento industrial partiendo de la base de que encontrar un reactor rentable, funcional y escalable sigue siendo un desafío para los investigadores (Mosleh & Ghaedi, 2021).

Celebi *et al.* (2020) evaluaron el desarrollo y la aplicación de un material compuesto con estructura de núcleo y corteza como combina un marco organometálico (MOF) tipo UiO-66 con una capa de polidopamina (PDA). En este caso, se tomó el UiO-66 que es conocido por su estabilidad térmica y química con una capacidad limitada de absorción de luz visible y se recubrió con una capa de polidopamina. Esta acción mejoró considerablemente la absorción de luz visible y se potencializó la actividad fotocatalítica. De esta manera, los investigadores pudieron determinar que el material PDA@UiO-66 exhibe una alta eficiencia en la fotodegradación de tintes orgánicos bajo irradiación

DISEÑO DE UN FOTORREACTOR Y EVALUACIÓN EN UNA REACCIÓN MODELO

de luz visible convirtiéndolo en un candidato prometedor para aplicaciones en la purificación de agua y eliminación de contaminantes orgánicos.

2.3 Redes organometálicas (MOF)

Las redes organometálicas o MOF (Metal Organic Frameworks) son estructuras cristalinas que contienen clústeres metálicos y moléculas orgánicas que los interconectan. Estas estructuras pueden ser utilizadas como catalizadores en una amplia variedad de reacciones químicas, gracias a sus propiedades únicas y altamente selectivas. (Vásquez et al) Las redes organometálicas permiten una mayor eficiencia en la catálisis, ya que pueden proporcionar un mayor número de sitios activos para la reacción, mejorando así la velocidad y la selectividad del proceso. Además, estas redes pueden ser diseñadas y sintetizadas de manera específica para una reacción en particular, elaborando materiales altamente versátiles y adaptables a diferentes procesos (Gómez Higuero, María, 2016).

2.3.1 Mof UiO-67

La MOF UIO-67, abreviatura de University of Oslo 67, es un tipo de Material Metal Orgánico Poroso (MOF) que se caracteriza por su estructura cristalina altamente ordenada y porosidad controlada. Se compone de unidades metálicas de zirconio conectadas por ligandos orgánicos.

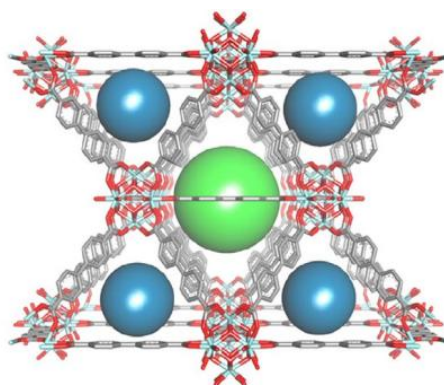
La UiO-67 (Zr) presenta una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) basada en 12 nodos o clúster ($[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]^{12+}$) los cuales presentan una coordinación cuadrada y antiprismática de cada átomo de Zr con ocho átomos de oxígeno. Cada clúster inorgánico está conectado entre sí

DISEÑO DE UN FOTORREACTOR Y EVALUACIÓN EN UNA REACCIÓN MODELO

mediante el ligando 4,4'-bifenildicarboxilato (bpdc) formando una estructura cristalina con dos tipos de espaciados, tetraédricos y octaédricos, en una proporción de 2:1 de dimensiones cercanos a los 7 y 13 Å, respectivamente (Figura 1), (Salinas, 2016), exhibiendo un área superficial la cual puede variar entre los 1800 a 3000 m²/g. (Wu, 2015).

Figura 1

Esquema de la estructura de la MOFs tipo UiO-67 (Zr).



Nota: Las esferas color azul representan los espaciados tetraédricos, mientras que la verde el octaédrico. Adaptado de (Thür et al., 2019)

UIO-67 se ha utilizado en diversas aplicaciones debido a sus propiedades únicas y versatilidad, no solo por su alta estabilidad sino también por el tamaño del poro, el cual puede variar junto con la longitud de los enlazadores orgánicos isoestructurales (Amador *et al.*, 2017). Su estructura porosa le confiere una gran área superficial y capacidad de adsorción, lo que lo hace adecuado para aplicaciones en almacenamiento y liberación controlada de gases y compuestos químicos. Además, su estabilidad química y térmica lo hacen apto para su uso en entornos industriales (Katz *et al.*, 2015) (Lawrence *et al.*, 2016) (Ruiz Blázquez *et al.*, 2018).

Uno de los principales usos de UiO-67 es en la captura y almacenamiento de gases contaminantes, como dióxido de carbono (CO₂) y óxidos de nitrógeno (NO_x). El material puede

DISEÑO DE UN FOTORREACTOR Y EVALUACIÓN EN UNA REACCIÓN MODELO

absorber selectivamente estas moléculas, lo que lo convierte en una herramienta prometedora para mitigar el impacto ambiental de las emisiones industriales y vehicular. Además, se ha utilizado en la separación y purificación de gases, como la producción de hidrógeno.

Otra aplicación importante de UiO-67 se encuentra en la catálisis heterogénea. Su estructura porosa y su capacidad para albergar grupos funcionales en los poros permiten su uso como soporte catalítico para diversas reacciones químicas. Esto incluye la síntesis de productos químicos y farmacéuticos, así como reacciones de oxidación y reducción. Además, su aplicación en procesos catalíticos mejora la eficiencia y selectividad de las reacciones, lo que puede reducir los costos de producción y minimizar el impacto ambiental (Casas *et al.*, 2013) (Schell *et al.*, 2012).

2.3.2 Síntesis de la Mof UiO-67

La síntesis es el proceso de producción de una sustancia química o compuesto a partir de materiales de partida. En química, la síntesis implica la manipulación y combinación de átomos y moléculas para formar nuevas sustancias con propiedades específicas. La síntesis puede llevarse a cabo mediante una variedad de métodos, como reacciones químicas, síntesis orgánica, síntesis inorgánica, entre otros. (Técnica Y Síntesis En Química Inorgánica, 2023)

En el caso de la síntesis de la MOF UiO-67, se utiliza una combinación de síntesis química y de coordinación de átomos metálicos con ligandos orgánicos. El proceso implica la reacción del metal zirconio con un ligando orgánico específico, que actúa como “esqueleto” para formar la estructura porosa de UiO-67. A través de ajustes en la composición y las condiciones de reacción, se pueden obtener diferentes variantes y modificaciones de UiO-67 con propiedades

específicas (Ruiz Blázquez *et al.*, 2018).

2.4 α - pineno, óxido de α - pineno

El alfa-pineno es un compuesto orgánico natural que se encuentra en varias plantas, especialmente en las coníferas. Es un terpeno aromático que se caracteriza por su aroma distintivo a pino. El óxido de α -pineno, por otro lado, es un producto de oxidación del α -pineno que se forma mediante reacciones químicas (Allenspach & Steuer, 2021).

El α -pineno y su óxido tienen una importancia significativa en diversas industrias. El α -pineno se utiliza en la fabricación de productos químicos, como disolventes, limpiadores y fragancias. Además, se emplea como ingrediente en la producción de perfumes, jabones y productos de cuidado personal debido a su agradable aroma (M. Capouet *et al.*, 2004) (Allenspach & Steuer, 2021).

Por su parte, el óxido de α -pineno se utiliza ampliamente como materia prima en la síntesis de productos químicos y en la fabricación de resinas y plásticos. También se utiliza en la producción de fragancias, como agente aromatizante en alimentos y como aditivo en productos de limpieza. (M. Capouet *et al.*, 2004) (Allenspach & Steuer, 2021).

2.5. Diseño de fotoreactores

Para evaluar materiales fotocatalíticos, se suelen emplear fotorreactores específicos, para los cuales se deben tener en cuenta características importantes como la selección del material del reactor que sea resistente a la radiación UV y no interfiera con la reacción, el uso de lámparas UV adecuadas considerando la longitud de onda específica para la activación del fotocatalizador, sistemas de enfriamiento o calentamiento que permita tener un control de la temperatura, sistema

DISEÑO DE UN FOTORREACTOR Y EVALUACIÓN EN UNA REACCIÓN MODELO

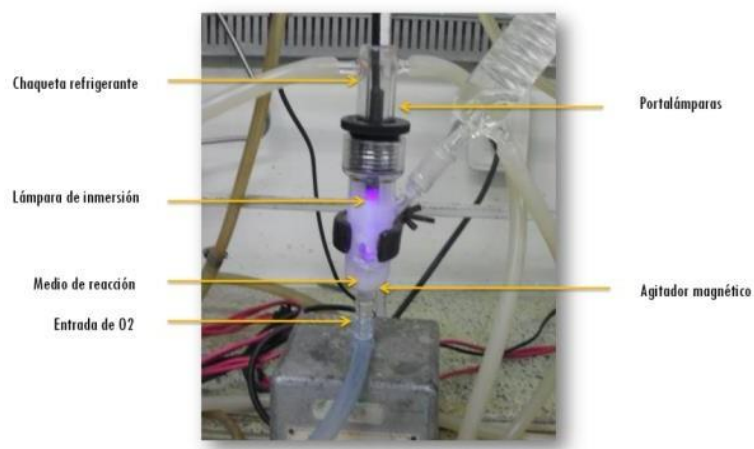
de agitación para garantizar la homogeneidad de la mezcla reactiva y la exposición uniforme a la luz, entre otros.

Han sido muchos los investigadores que han participado en el diseño y desarrollo de fotorreactores. Como es el caso de Abdel-hameed *et al.* (2019), quienes desarrollaron un fotorreactor de flujo continuo que permitió el tratamiento de grandes volúmenes de agua contaminada. Para este estudio se emplearon óxidos semiconductores como dióxido de titanio (TiO_2) que son conocidos por la alta actividad fotocatalítica bajo irradiación ultravioleta y su capacidad para degradar contaminantes. Al final, demostraron una alta eficiencia en la degradación de contaminantes y la potencialidad del sistema para aplicarlo en aguas residuales.

Otro caso es un proceso que se lleva a cabo en el CICAT, que fue bastante estudiado y consiste en la foto epoxidación de alquenos. Para este proceso se usa un microfotoreactor comercial de ACEGLASS adaptado a un baño termostático como se muestra en la siguiente figura.

Figura 2

Microfotoreactor de 15mL (Ace Glass).



Nota. Adaptado Cáceres Quijano, J., Martínez Ortega, F., Páez Mozo, E., & Martínez Quiñonez, H. (2012). Epoxidación fotoinducida de ciclohexeno, cicloocteno y 1-octeno con el complejo dioxo-dicloro (4,4-dicarboxilato-2,2-bipiridina de Mo (VI) soportado sobre TiO_2 [Recurso electrónico]. Trabajo de grado en Química, Universidad Industrial de Santander.

Se denomina epoxidación a la reacción química entre un compuesto olefínico y un agente oxidante activo que conduce a la formación de un éter cíclico (Callejas Pardo, 1976). La fabricación de epóxidos suele llevarse a cabo usando como agente oxidante el agua oxigenada u otros productos como los perácidos (Monge Gutiérrez, 1976), la primera epoxidación con perácidos orgánicos fue realizada por Prileschajew en 1909, quien usó ácido perbenzóico para convertir ciertas olefinas, como el diisobutileno en el en el epóxido correspondiente. Demostrando que casi todas la olefinas podían ser epoxidadas con el ácido perbenzóico, excepto los compuestos carbonílicos α - β insaturados y las olefinas conjugadas (Monge Gutiérrez, 1976). Además, la epoxidación de una olefina se puede realizar mediante una reacción de transferencia de átomos de oxígeno (TAO) usando como catalizador los complejos de Mo.

En la actualidad, el Grupo de Investigación en Polímeros de la Universidad Industrial de Santander ha liderado y trabajado sobre la síntesis de MOFs de titanio a nivel nacional. Entre los complejos más utilizados para las epoxidaciones se encuentra los MOF tipo UiO-67 que han evidenciado una gran funcionalidad y eficiencia en los procesos. Respecto a las reacciones TAO se han realizado numerosos trabajos de investigación donde resalta el uso del O_2 como oxidante que permite aumentar el rendimiento de la reacción como se puede apreciar en el artículo de Martínez *et al.* (2016). Nelson J. Castellanos y colaboradores evaluaron la foto epoxidación catalítica del (α,β)- pineno con una MOF ($MoO_2Cl_2@COMOC-4$) como catalizador evidenciando una alta selectividad de los epóxidos como únicos productos de las reacciones (Castellanos *et al.*, 2021). Martínez *et al.* (2021), realizaron una investigación en el que llevaron a cabo la fotoepoxidación selectiva de \textcircled{R} -(+)- y (S)-(-)-limoneno utilizando complejos dioxo-Mo (VI) quirales y no quirales anclados en nanotubos de TiO_2 . Se destaca que estos experimentos se realizaron en un

DISEÑO DE UN FOTORREACTOR Y EVALUACIÓN EN UNA REACCIÓN MODELO

microrreactor discontinuo de cuarzo de 15 mL de la marca ACEGLASS, el cual evidencia la fotooxidación selectiva de alquenos y monoterpenos a escala laboratorio (Castellanos *et al.*, 2021; Caceres Quijano *et al.*, 2012; Martínez *et al.*, 2016; Martínez *et al.*, 2021).

En la literatura se encuentran gran número de propuestas de desarrollo de fotorreactores de bajo costo. Sin embargo, estas están enfocadas en la remoción de contaminantes en medios acuosos, Espinoza-Montero y colaboradores utilizaron botellas de vidrio y botellas PET como fotorreactores y empleando TiO_2 con la irradiación de luz solar lograron remover azul de metileno de soluciones acuosas haciendo una comparación de remoción entre los dos materiales donde encontraron que, hubo un remoción del 99% en las botellas de vidrio y una remoción del 86,8% en las botellas PET en un lapso de reacción de 4 horas (Paspuel Pupiales *et al.*, 2022). Andrés Zaconeta y Ramiro Escalera (2011) desarrollaron un fotorreactor (volumen = 1100 mL) solar tubular con materiales reciclables como tubos de vidrio provenientes de lámparas de Ne, tubos de desagüe y láminas de aluminio. En su experimento, lograron la remoción del 77% de los tintes efluentes de aguas residuales de industrias textiles, empleando radiación solar y con las siguientes condiciones de reacción: intensidad de radiación UV 40 a 75 Wm^{-2} (desde las 10:00 hasta las 14:30 horas) y temperatura entre 20 y 47 °C. Concluyendo que: alrededor del 50% de la remoción de los contaminantes sucede en los 10 primeros minutos del proceso, pero se necesita de un tiempo de tratamiento entre 2 a 3 horas para poder llegar a porcentajes altos de remoción. Este tiempo depende directamente de la intensidad de radiación UV-A, siendo mejor trabajar con intensidades entre 40 a 70 Wm^2 (medio día).

Debido a la importancia de los procesos fotocatalíticos en la industria, estos seguirán siendo un tema de gran interés en el área de la investigación ya sea en el área de optimización de procesos, desarrollo de fotocatalizadores más efectivos y adecuados para las diferentes reacciones

DISEÑO DE UN FOTORREACTOR Y EVALUACIÓN EN UNA REACCIÓN MODELO

involucradas o en el diseño de reactores más accesibles económicamente para llevar a cabo estos procesos.

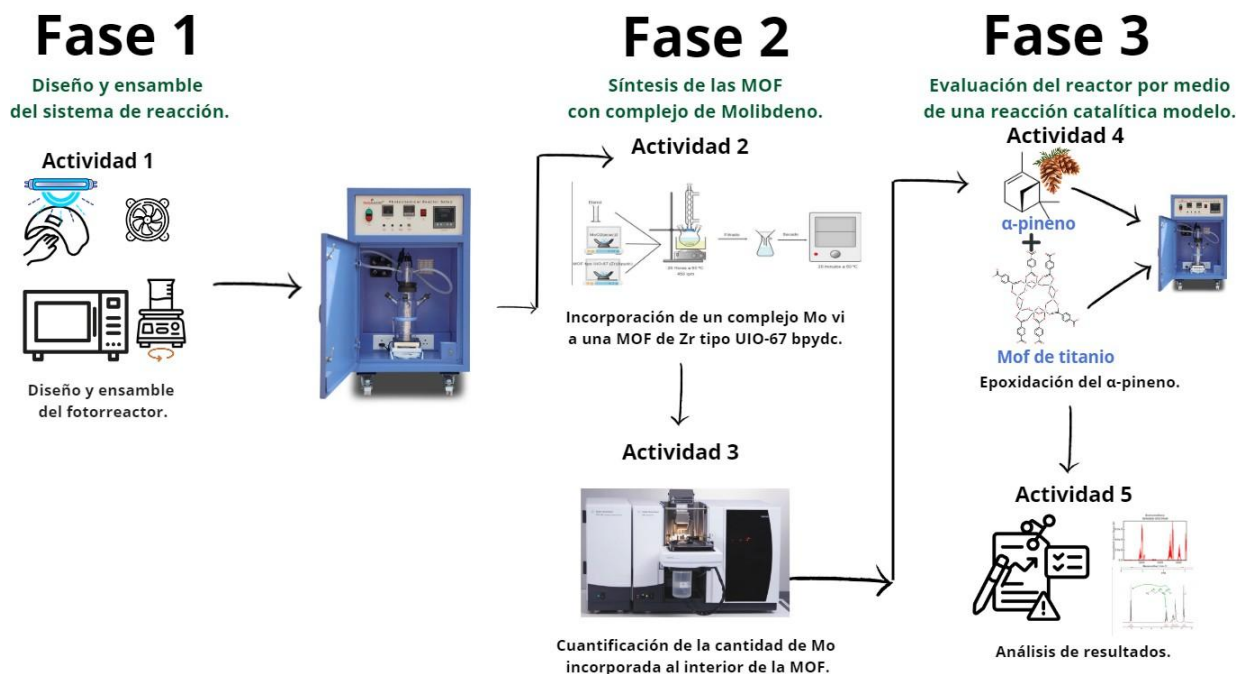
Con base en esto, ¿será viable diseñar un fotorreactor escalable usando la irradiación generada por una lámpara de uñas (más económica) y cambiando el material del reactor de cuarzo por uno de vidrio y de esta manera hacerlo más accesible económicamente?

3. Metodología

La figura 3 indica el esquema experimental realizado para el diseño y puesta en marcha del reactor.

Figura 3

Diagrama de la metodología.



Nota. Elaboración propia

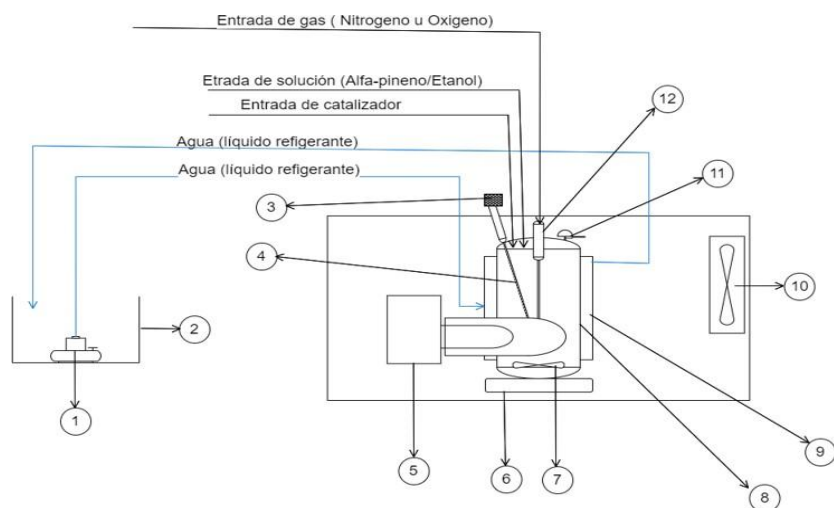
El desarrollo de este proyecto se llevó a cabo en 3 etapas metodológicas: (1) ensamble del sistema

DISEÑO DE UN FOTORREACTOR Y EVALUACIÓN EN UNA REACCIÓN MODELO

de reacción, optimizando el espacio y fácil uso del reactor. (2) síntesis de la MOF con la fase catalítica activa. (3) evaluación del fotorreactor mediante una reacción modelo de fotooxidación.

3.1 Fase N° 1. Diseño y ensamble del sistema de reacción

En la figura 4 se presenta el diseño del sistema de reacción con cada uno de sus componentes y el esquema de su distribución. Entre los principales componentes del sistema se encuentran la bomba sumergible que, garantiza una temperatura adecuada del sistema durante la reacción, la cánula que permite la extracción de muestras del sistema para análisis en tiempo real, el reactor de vidrio que es el componente central donde se lleva a cabo la reacción química, la chaqueta de enfriamiento que mantiene la temperatura del reactor controlado, el ventilador que disipa el calor generado en la reacción, la válvula de alivio que previene la acumulación de presión en el sistema, entre otros. El ensamble del sistema se realizó siguiendo un orden lógico que permite el correcto funcionamiento de este, la instalación de la bomba sumergible, seguido por la conexión del filtro, el montaje del reactor, la instalación de la lámpara UV, la integración de la plancha de agitación y agitador magnético, la instalación de la chaqueta de enfriamiento, la conexión del ventilador, la configuración de la válvula de alivio y para finalizar la integración del burbujeador. Luego de hacer el ensamble del sistema, se realizaron pruebas de funcionamiento para verificar que los componentes operaran correctamente y de forma segura siguiendo las normativas de seguridad correspondiente. Para el ensamble del sistema se consideró que se pudiese incrementar el volumen de reacción y se tomó como referencia un microfotorreactor comercial de la marca ACEGLASS para las dimensiones. Sin embargo, el sistema fue ensamblado en su mayoría con materiales disponibles en el laboratorio del GIP de manera que se obtuvo un sistema replicable de bajo costo.

Figura 4*Sistema de reacción.*

Número	Nombre
1	Bomba sumergible
2	Recipiente para el agua
3	Filtro
4	Cánula para toma de muestras
5	Lámpara UV
6	Plancha de agitación magnética
7	Agitador magnético
8	Reactor de vidrio
9	Chaqueta de enfriamiento
10	Ventilador
11	Válvula de alivio
12	Burbujeador

*Nota. Elaboración propia***3.1.1 Actividad 1. Diseño y ensamble del fotorreactor.**

Para la construcción del fotorreactor, se utilizaron materiales de bajo costo como lámparas de uñas y recipientes de vidrio, siguiendo los planos propuestos para la fabricación del reactor de vidrio y la distribución óptima de los componentes del sistema de reacción (Figuras 5 y 6). Sin embargo, para el montaje del sistema se evaluó la configuración adecuada por medio de evaluaciones comparativas de distintas configuraciones de los componentes.

La evaluación se realizó con irradiación UVA (ya que con las lámparas económicas se presentaba una mejor distribución uniforme de la irradiación), se vio necesario que este fuese ubicado en un contenedor con tapa, para de esta manera disminuir el contacto con la irradiación y

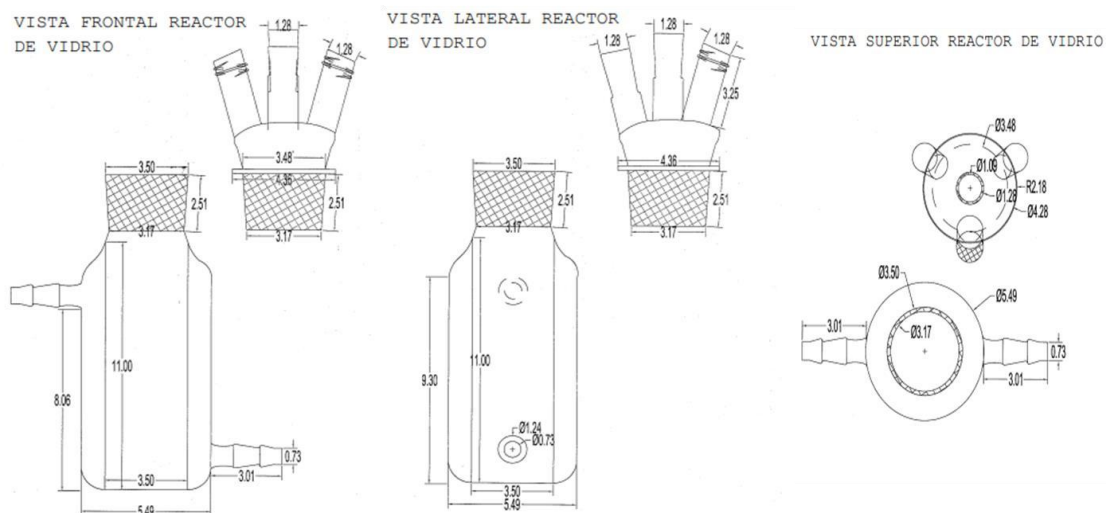
DISEÑO DE UN FOTORREACTOR Y EVALUACIÓN EN UNA REACCIÓN MODELO

evitar el riesgo del contacto directo. Este contenedor cuenta con una abertura en su parte superior para facilitar la colocación de cánulas, cables y mangueras necesarios por el fotorreactor o el sistema de refrigeración. Asimismo, esta abertura es estratégica para la seguridad del personal que manipula y opera el reactor, ya que es necesario introducir el reactor dentro de una cabina de extracción de gases a fin de que si se producen productos no esperados no ocurra una exposición a estos.

Por otra parte, el recipiente de vidrio que se utilizó para las reacciones está centrado entre dos bombillas UVA para la irradiación, y sellado con un tapón que cuenta con 3 cánulas: una para entrada de gas (nitrógeno u oxígeno) y dos como salida (toma-muestras y garantizar que no se acumule la presión dentro del recipiente); Este reactor se realizó con base en lo documentado en (Aung *et al.*, 2014; Nguyen *et al.*, 2017).

La figura 5 muestra los planos propuestos del diseño del reactor de vidrio con las vistas frontal, lateral y superior respectivamente, el cual cuenta con una chaqueta de enfriamiento. Este reactor de vidrio también cuenta con esmerilado en la tapa, para asegurar sellado hermético y de esta manera prevenir posibles fugas, en la parte superior de la tapa cuenta con 3 aberturas, las cuales están diseñadas para agregar reactivos, para asegurar la correspondiente disposición del burbujeador, para instalar una válvula de sobrepresión y la adecuación de un termostato con el fin de verificar la temperatura de la reacción.

DISEÑO DE UN FOTORREACTOR Y EVALUACIÓN EN UNA REACCIÓN MODELO

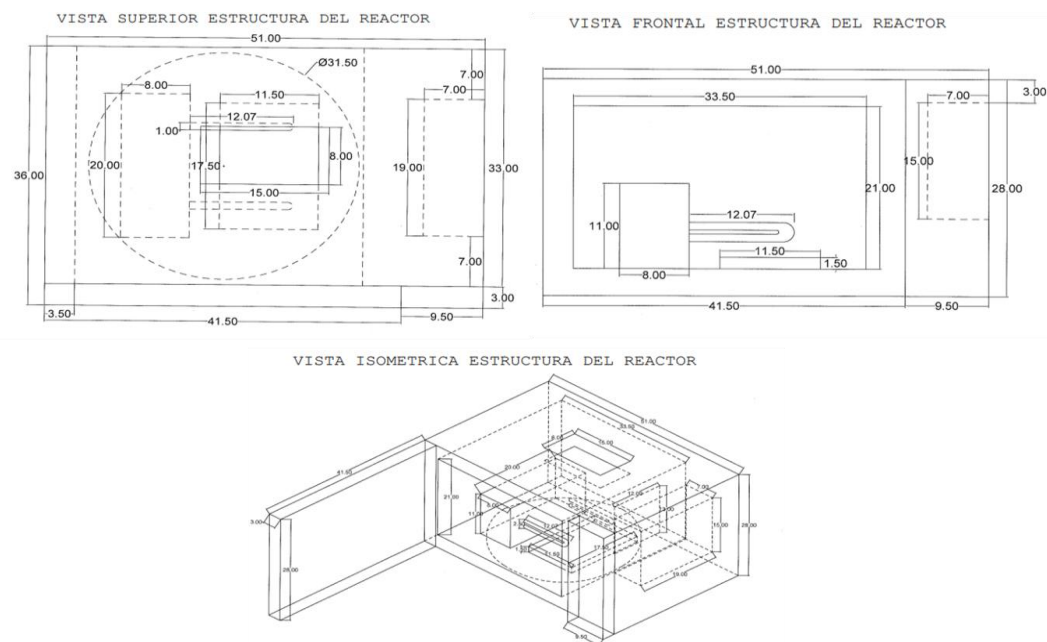
Figura 5*Planos reactor de vidrio.*

Nota. Elaboración propia (las medidas están dadas en centímetros)

La figura 6 muestra los planos propuestos del diseño del sistema de reacción con las vistas superior, frontal e isométrica respectivamente de la disposición de los componentes, permitiendo la identificación de estos, y de esta manera lograr una mejor comprensión del ensamble del sistema. Se muestra la ubicación de elementos tales como plancha de agitación, lámpara UVA, Ventilador. También se puede ver una abertura en la parte superior del sistema de reacción, esta está diseñada y ubicada para facilitar la colocación de cánulas, cables y mangueras necesarios por el fotorreactor, asegurando la seguridad del personal que manipule u opere el sistema.

Figura 6

Planos distribución espacial de los componentes del fotorreactor.

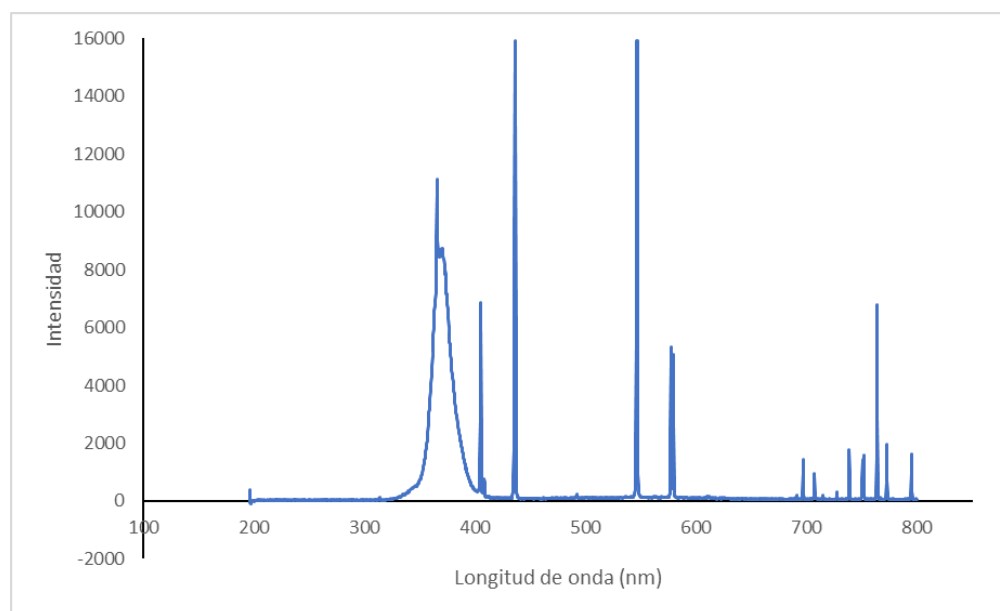


Nota. Elaboración propia (las medidas están dadas en centímetros).

Para garantizar que la disposición de los componentes fue adecuada se realizó una evaluación de la distribución espectral de la lámpara utilizada en el reactor (Figura 7). Esta es una representación gráfica de la intensidad de la luz emitida por la lámpara en función de la longitud de onda. Esta distribución espectral permitió clasificar la lámpara utilizada como UVA, cuyo rango de longitud de onda se encuentra entre 315 y 400 nm.

Figura 7

Distribución espectral de la lámpara de uñas.

**3.2 Fase N° 2. Síntesis de la MOF con un complejo de dioxo-molibdeno*****3.2.1 Actividad 2. Incorporación de un complejo de dioxo-Mo VI a la MOF UiO-67-bpydc***

La UiO-67 (bpydc) es una MOF basada en zirconio (Zr) que se destaca por su alta estabilidad térmica y química junto con su estructura tridimensional porosa que resulta de gran utilidad para la adsorción de moléculas y para actuar como sitio activo en las reacciones químicas considerando que se convierte en un material idóneo para las aplicaciones que requieren resistencia en condiciones extremas. Para la incorporación del complejo de molibdeno a la MOF de Zr tipo UiO-67(bpydc) se usó una MOF de Zr tipo UiO-67(bpydc), sintetizada previamente por el grupo de investigación en polímeros GIP, para la síntesis de UiO-67 (bpydc) el grupo de investigación

DISEÑO DE UN FOTORREACTOR Y EVALUACIÓN EN UNA REACCIÓN MODELO

utilizo una proporción molar del 30% de bpydc que equivale a 338 mg y 786 mg de bpcd (Bravo Sanabria et al., 2020). La incorporación del complejo de Mo VI “Bis(acetylacetonato) dioxomolybdenum (VI)” a la UiO-67(bpydc) se realizó de la siguiente manera (Figura 6): se mezcló 300 mg de la UiO-67(bpydc) y 30 mg del complejo de molibdeno “Bis(acetylacetonato) dioxomolybdenum (VI)” ($\text{MoO}_2(\text{acac})_2$) en 30 mL de etanol en un matraz de fondo redondo con 3 cuellos, en el cuello del centro se adaptó un condensador con agua como líquido refrigerante, esto con el fin de recuperar el etanol que se evapora durante la reacción. El $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ se utilizó considerando sus propiedades catalíticas en procesos de oxidación. El molibdeno en estado de oxidación que se encuentra en el complejo es muy efectivo en la transferencia de oxígeno lo que lo hace un buen catalizador en reacciones que requieren activación de oxígeno, además el ligando acetylacetonato proporciona estabilidad al metal lo que permite la integración en la estructura del MOF sin descomposición (Ngan & Wong, 2012). La cantidad del complejo de molibdeno se agregó de manera que fuera proporcional con la cantidad de UiO67(bpydc) y el etanol, agregar una mayor cantidad puede producir una saturación generando agregados de dicho complejo que no están incorporados en la estructura del MOF y que podrían reducir la efectividad del catalizador, el complejo podría precipitarse fuera de la solución, podrían cambiar las propiedades de absorción del MOF y afectar negativamente el rendimiento en aplicaciones específicas (Yang & Gates, 2019).

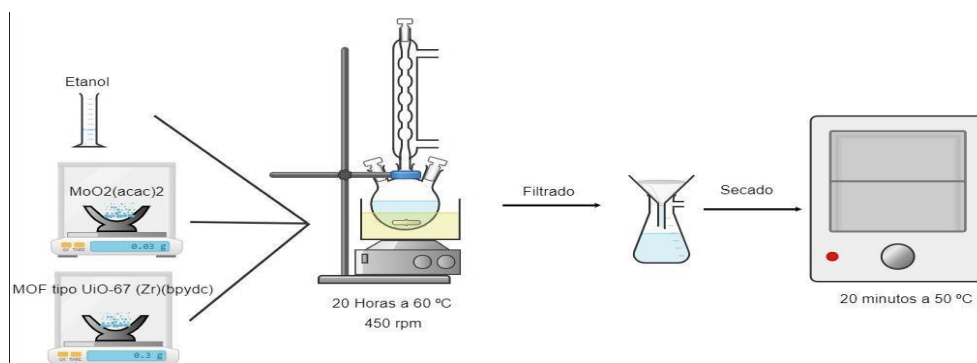
La mezcla se calentó a 60 °C durante 20 horas con agitación magnética constante a 450 rpm. Una vez finalizado el tiempo de reacción, empleando una bomba de vacío se filtró la solución de etanol con la MOF UiO-67(bpydc) y el complejo de molibdeno anclado, seguido a esto se lavó con etanol el producto cristalino obtenido y se llevó al horno a 50 °C por aproximadamente 20 minutos para eliminar posibles rastros de etanol, por último, se almacenó el material obtenido en

DISEÑO DE UN FOTORREACTOR Y EVALUACIÓN EN UNA REACCIÓN MODELO

un vial plástico para posteriores análisis. La figura 8 muestra el esquema de la reacción de incorporación del complejo de molibdeno a la MOF UiO-67.

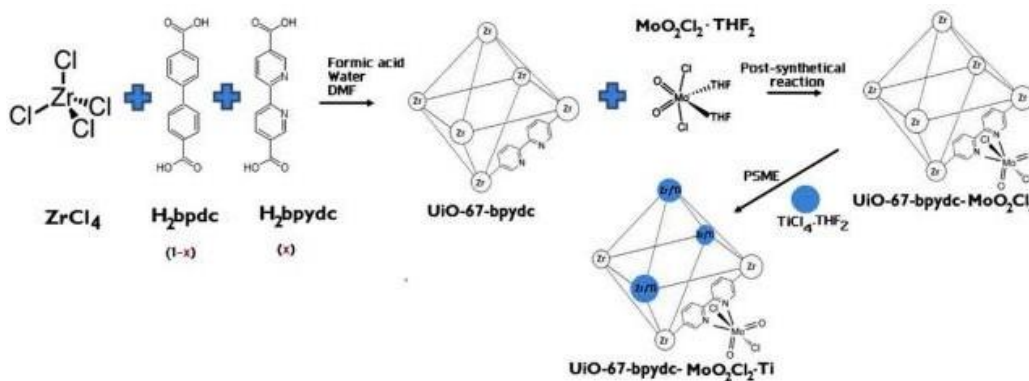
Figura 8

Incorporación del complejo de Mo VI a una MOF de Zr tipo UiO-67-bpydc.



Nota. Elaboración propia a partir de información de (Martínez et al., 2021)

(Bravo-Sanabria et al., 2020)



Nota. Tomado de (Bravo-Sanabria et al., 2020)

3.2.2 Actividad 3. Cuantificación de la cantidad de molibdeno incorporada al interior de la MOF

La cuantificación del molibdeno incorporado en la MOF se realizó mediante una prueba de absorción atómica, empleando un espectrofotómetro de absorción atómica de marca Agilent 240F S AA, con la cual se determinó el porcentaje de molibdeno presente en la MOF de una muestra previamente tratada con HNO₃ y agua oxigenada para liberar el Mo al medio. Las cantidades del α -pineno y del catalizador se estimaron con base en la cantidad de complejo de dioxo-Mo y esta a su vez con la cantidad de Mo estimada por AA.

3.3 Fase N° 3: Evaluación del fotorreactor por medio de una reacción modelo de oxidación.

Con el fin de evaluar la operatividad del fotorreactor construido en este estudio, se realizó una reacción catalítica específica: la epoxidación del α -pineno mediante la reacción TAO fotoinducida. Este proceso químico, que implica la conversión de un compuesto orgánico en un compuesto epóxido mediante el uso de un catalizador, fue seleccionado debido a su alta eficiencia y amplia aplicabilidad en la industria química.

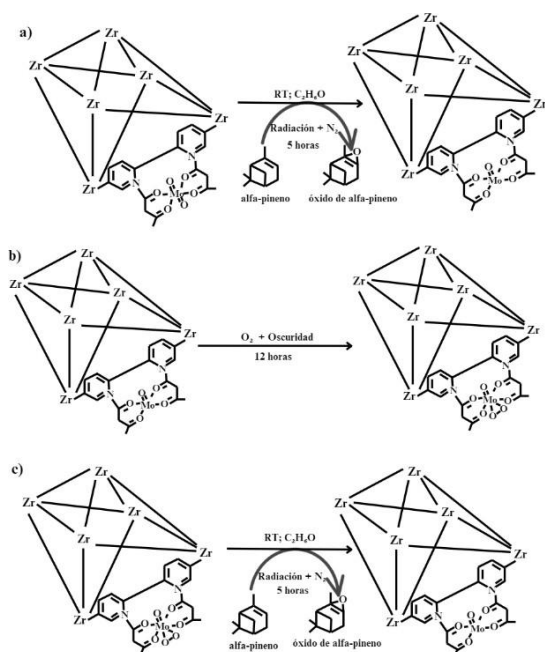
3.3.1 Actividad 4. Epoxidación del α -pineno

En la figura 9 se presenta el esquema propuesto para la epoxidación de α -pineno con complejo de dioxo-molibdeno (VI) incorporado en la UiO-67(bpydc), este esquema es basado en las observaciones realizadas en el CICAT (Castellanos *et al.*, 2021).

Figura 9

Esquema de la reacción TAO en la epoxidación de α -pineno.

a) Primera etapa, radiación y atmósfera de N_2 . b) Segunda etapa, Oscuridad y atmósfera de O_2 .
c) Tercera etapa, radiación y atmósfera de N_2 .



Esquema sugerido para la reacción TAO en la epoxidación de α -pineno.

Se usó una solución de α -pineno en etanol con una concentración de $3,583 \times 10^{-3}$ M, la cual se desoxigenó burbujeo de nitrógeno (N_2) durante 1 hora antes de la adición del catalizador. La secuencia de la reacción se realizó de la siguiente manera:

En la etapa 1 de oxidación, la transferencia estequiométrica de oxígeno hacia el α -pineno se realizó irradiando la solución durante 5 horas en una atmósfera de N_2 . Durante esta etapa, el complejo de Mo(VI) se reduce a Mo(IV) mediante la pérdida de un átomo de oxígeno, y se requiere la recuperación del centro catalítico (dioxo-Mo) mediante su reoxidación.

En la etapa 2 de reoxidación, para recuperar el centro metálico, se llevó a cabo la reoxidación del Mo(IV) utilizando O₂ durante 12 horas en oscuridad. Esta reoxidación, según las observaciones realizadas en el CICAT (Martínez *et al.*, 2021), permite la formación de un oxodiperoxo de Mo que dispone de dos átomos de oxígeno para transferir al α -pineno.

En la etapa 3 de transferencia de oxígeno, la transferencia de los dos átomos de oxígeno al α -pineno se realizó mediante irradiación durante 5 horas de irradiación en atmósfera de N₂.

Protocolo de evaluación del desempeño fotocatalítico real del complejo de molibdeno anclado a una MOF de Zr

1. Pesar 300 mg del sólido catalizador (MOF UiO(bpydc) con complejo de dioxo-molibdeno anclado).
 - 1.1. Secar el sólido a 120 °C durante una hora.
2. Preparar la solución de α -pineno según los cálculos realizados en el Apéndice A.
 - 2.1. Agregar 56,8 μ L de α -pineno (concentración $3,583 \times 10^{-3}$ M).
 - 2.2. Agregar 20 μ L de tolueno (estándar interno).
 - 2.3. Aforar a 100 mL con etanol.
3. Purgar (reactor de vidrio, termostato, tubo de burbujeo, cánula de muestreo y agitador magnético) con etanol

DISEÑO DE UN FOTORREACTOR Y EVALUACIÓN EN UNA REACCIÓN MODELO

4. Ubicar el reactor de vidrio sobre la plancha de agitación e introducir el agitador magnético.
5. Conectar la manguera de nitrógeno al tubo de burbujeo y las mangueras a la chaqueta del reactor de vidrio.
6. Agregar la solución preparada al reactor de vidrio, taparlo y activar el burbujeo de nitrógeno y la agitación magnética durante 1 hora para desoxigenar la solución.
7. Adicionar el catalizador (300 mg) a la solución ya desoxigenada.
8. Encender la lámpara y la bomba de la chaqueta de refrigeración.
9. Tomar la primera muestra (100 μ L) y agregar etanol hasta completar 1 mL.
10. Tomar muestras cada hora de igual manera que en el paso 9.

3.3.2 Actividad 5. Análisis de resultados

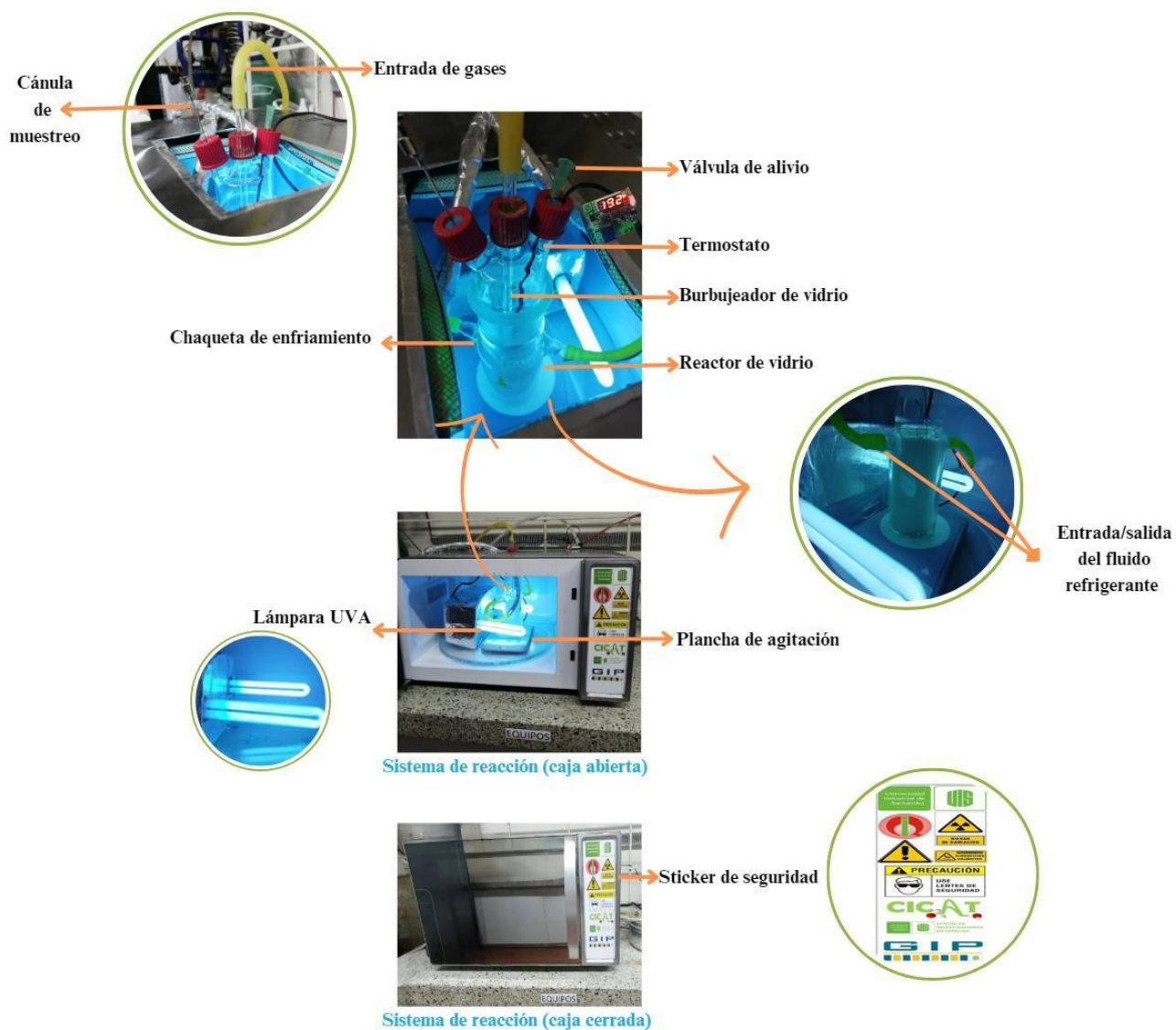
Los análisis de los productos de la reacción se realizaron mediante el uso de cromatografía de gases, tomando alícuotas de la solución cada hora durante las etapas de irradiación 1 y 3. El cromatógrafo de gases utilizado es de la marca Hewlett Packard HP6890 series GC System, empleando el método cromatográfico descrito en el apéndice B. (ver apéndice B)

4. Resultados

4.1 Ensamble del fotorreactor

La figura 10 muestra el montaje realizado del fotorreactor con sus respectivos componentes ubicados según la distribución espacial escogida, (teniendo en cuenta la optimización del espacio y el fácil uso del reactor), según los planos propuestos para su ensamble, en ella se puede observar los componentes empleados para su ensamble los cuales son: una plancha de agitación magnética, un reactor de vidrio que cuenta con una tapa esmerilada para asegurar un cierre hermético evitando el ingreso de gases no deseados para la reacción y su respectiva chaqueta de enfriamiento, un burbujeador de vidrio con múltiples salidas, un termostato para verificar la temperatura de la reacción, una cánula para la toma de muestras, una aguja que cumple la función de válvula de alivio para la presión ejercida por el gas y una lámpara de secado de uñas con dos bombillas de 9W cada una y longitud de onda de 365 nm. De igual manera, en la figura 10 muestra distribución espectral de la radiación emitida por la lámpara de uñas, la emisión la radiación emitida es de tipo UVA, y se encuentra entre 315 y 400 nm. Además, se observaron líneas de emisión en el visible entre 400 y 800 nm.

DISEÑO DE UN FOTORREACTOR Y EVALUACIÓN EN UNA REACCIÓN MODELO



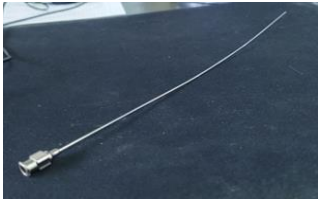


Figura 10*Montaje del fotorreactor.**Nota. Elaboración propia*

DISEÑO DE UN FOTORREACTOR Y EVALUACIÓN EN UNA REACCIÓN MODELO

En la tabla 1 se muestran de manera individual los componentes del sistema de reacción con sus respectivas características y funciones.

Tabla 1

Componentes del sistema de reacción

Componente	Imagen	Características	Función
Burbujeador de vidrio		24 cm de longitud, 1 orificio para el ingreso del gas y 7 orificios para la salida.	Permitir el ingreso de los gases, ya sea nitrógeno u oxígeno, para mantener una atmósfera controlada durante la reacción.
Bomba sumergible		Caudal regulable entre 1800 y 3276 (mL/min), potencia 5 (V).	Distribuir el fluido refrigerante (agua) hacia la chaqueta de enfriamiento del reactor.
Cánula de muestreo		27 cm de longitud	Facilitar la toma de muestras sin necesidad de destapar el reactor.
Filtro		Membrana de filtración GHP, tamaño de poro 0,45 μm.	Evitar el paso de material sólido (catalizador) en las muestras.
Lámpara UVA		Dos bombillas de 9 (W) cada una con longitud de onda de 365 nm.	Suministrar la radiación necesaria para el desarrollo de la reacción.
Plancha de agitación		Capacidad de agitación (Hasta 800 mL), capacidad máxima	Agitar la mezcla permitiendo la mayor exposición posible

DISEÑO DE UN FOTORREACTOR Y EVALUACIÓN EN UNA REACCIÓN MODELO



2Kg, rango de velocidad (15-1500 rpm). del catalizador a la radiación.

Reactor de vidrio con chaqueta de enfriamiento



Volumen máximo de reacción 100 mL, tapa esmerilada con 3 cuellos, chaqueta de enfriamiento con entrada y salida al mismo nivel.

Contener la solución a reaccionar junto con el catalizador y mantener la temperatura de reacción en el rango deseado.

Sticker de seguridad



9,5 cm de ancho por 28 cm de alto, principales advertencias: Superficie caliente, riesgo de radiación, uso de lentes.

Advertir a quienes no conocen el equipo sobre los posibles riesgos a los que se exponen.

Termostato



Dimensiones: 4,85 x 4 x 1,4 cm, Rango de medición: -50 °C a 110 °C, voltaje para su alimentación 12V.

Verificar la temperatura de la reacción durante todo el proceso.

Válvula de alivio

Liberar el gas (nitrógeno u oxígeno) cuando la presión interna del sistema supere el



límite establecido (1 atmósfera).

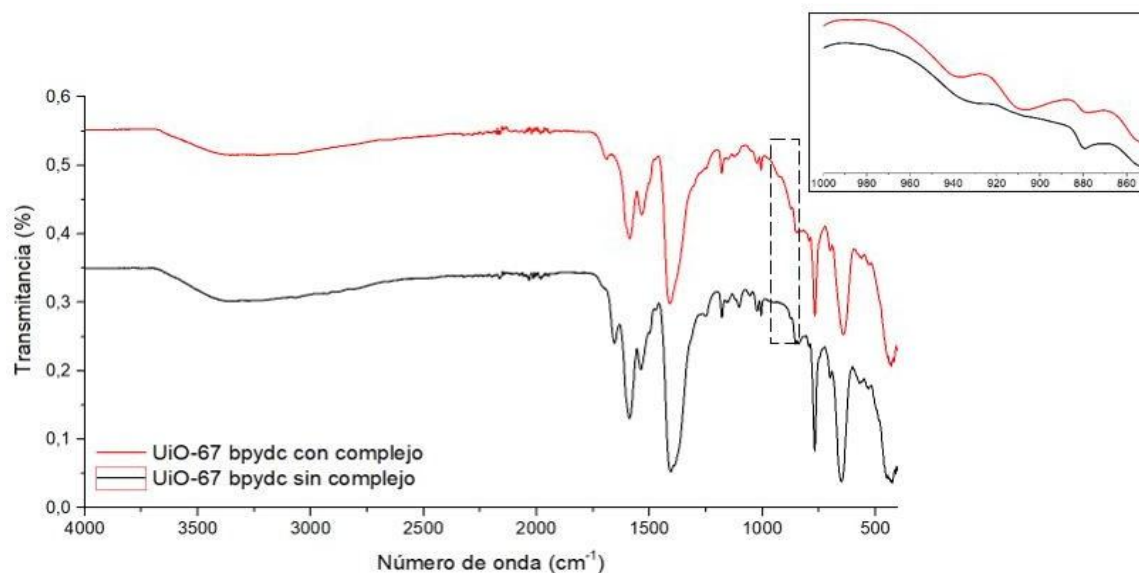
4.3 Incorporación de un complejo de dioxo-Mo (VI) a una MOF de Zr tipo UiO-67-bpydc

4.3.1 Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

En la figura 11 se muestra los espectros IR de la MOF de Zr tipo UiO-67-bpydc con y sin complejo de molibdeno incorporado, en la cual se observa dos bandas adicionales para el espectro de la MOF con el complejo de molibdeno incorporado en 945 y 914 cm^{-1} , atribuidas a las vibraciones de alargamiento asimétrica y simétrica del grupo cis-dioxo-Mo ($\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$) en concordancia a lo indicado por (Neves et al., 2015).

Figura 11

Espectros IR de la MOF de Zr tipo UiO-67-bpydc con y sin complejo de molibdeno.



4.4 Cuantificación de la cantidad de molibdeno incorporada al interior de la MOF

La cuantificación del porcentaje de Mo contenido y usado para estimar la cantidad del complejo en la MOF, según el análisis por absorción atómica, da como resultado 3.82 % [p/p] de molibdeno presente en la MOF. Para el MOF UiO(bpydc) se obtuvo 51.1 mg en un volumen de 0.015 L. La concentración del molibdeno (Mo) en la solución resultante fue de 3406.67 mg/L. El equipo registró una lectura inicial de 2.60 mg/L, que tras aplicar un factor de dilución de 50 y considerando un blanco de 0 mg/L, se corrigió a 130 mg/L. Finalmente, el molibdeno dio como resultado un 3.82% del material, con una concentración en la muestra de 38160.47 mg/kg. Estos resultados permiten cuantificar de manera precisa el contenido de molibdeno, evidenciando la eficacia del anclaje del complejo metálico en la estructura de la MOF.

4.5 Epoxidación del α -pineno.

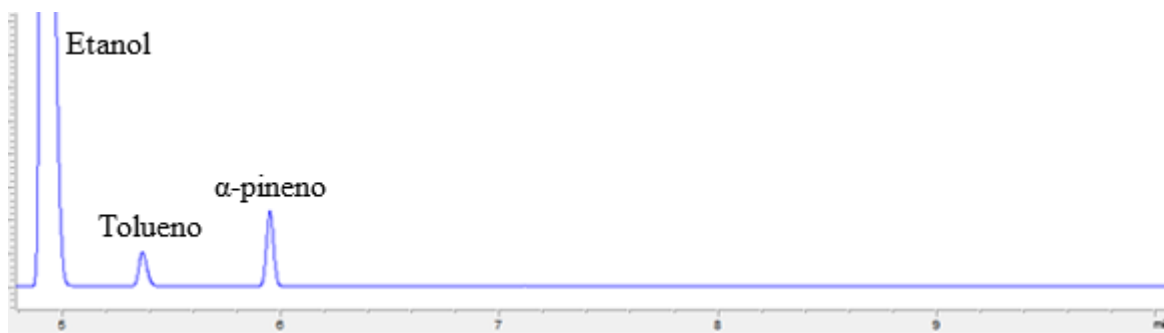
4.5.1 *Reacción blanco.*

Para evidenciar que es una reacción fotocatalítica asociada a la presencia del complejo de Mo, se llevó a cabo la siguiente reacción blanco: se usó una solución de $3,583 \times 10^{-3}$ M de α -pineno que se determinó dividiendo la cantidad de moles de α -pineno entre el volumen de la solución (0,100 L) a partir de la cantidad base del catalizador (ver **Apéndice A**), manteniendo la reacción por 5 horas en ausencia de radiación y en atmósfera de nitrógeno. Para la reacción, se utilizaron 300 mg de catalizador (MOF de Zr tipo UiO-67(bpydc) con complejo de molibdeno (VI) incorporado. Durante el muestreo cada hora, no se observó formación de productos de reacción (como se muestra en la figura 12). En los cromatogramas se evidenció que los únicos compuestos presentes en la reacción eran los iniciales, lo cual indica que para que la reacción ocurra es necesaria la irradiación.

En la figura 12 se muestra el cromatograma de la muestra al finalizar la reacción blanco (5h), donde se evidencian tres señales. La primera correspondiente al etanol, usado como solvente, a un tiempo de retención (tR) de 4,836 min, la segunda del tolueno a tR: 5,314 min, utilizado como estándar interno y la tercera a tR: 5,924 min perteneciente al α -pineno.

Figura 12

Cromatograma de los compuestos presentes al finalizar las 5 horas de la reacción blanco.



En la figura 13 se muestran los resultados de la epoxidación de α -pineno. En la figura 11a se presenta la evolución del % de conversión de α -pineno obtenido con la relación molar 3:1 establecida. En el primer paso (N_2 y Luz), el % de conversión bajo las condiciones catalíticas establecidas fue cercano a 30%. En el segundo paso, durante la reoxidación cuando se apagó la luz y el burbujeo de gas cambió de N_2 a O_2 no se produjo epoxidación de pineno y se formó oxoperoxo de Mo. En el tercer paso, las luces se encendieron para otro proceso de oxidación similar al primero. En este proceso, la formación del epóxido fue doble porque el catalizador disponía de dos átomos de oxígeno para transferir. En este tercer paso, se obtuvo una conversión de oxígeno cercana al 90%, lo que evidencia la reoxidación de especies de Mo por O_2 y como la incorporación de átomos de oxígeno se transfiere a las moléculas de α -pineno.

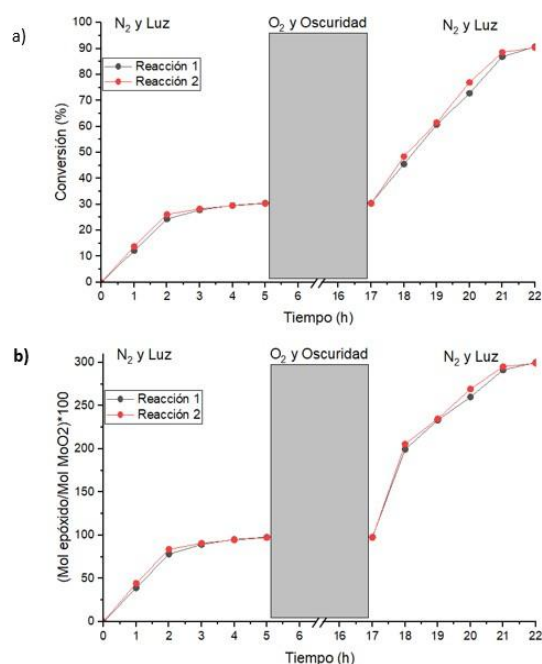
DISEÑO DE UN FOTORREACTOR Y EVALUACIÓN EN UNA REACCIÓN MODELO

En la figura 11b se presenta el rendimiento del epóxido de α -pineno por mol de MoO_2 disponibles (mol de epóxido/mol de $\text{Mo}(\text{O}_2) * 100$). En la primera etapa vemos que dicho rendimiento es cercano a 100% y se mantiene en este valor en la segunda etapa de reoxidación hasta que nuevamente se enciende la luz y al finalizar la reacción se obtiene un porcentaje cercano a 300%. Esto quiere decir que, por cada mol de $\text{Mo}(\text{O}_2)$, se produjo casi el triple de moles de epóxido lo que garantiza que la reacción fue muy eficiente.

Se realizó una réplica en las mismas condiciones para garantizar que los resultados fueran similares a los obtenidos inicialmente y el resultado fue muy similar, por lo que se observó la transferencia nuevamente hacia el α -pineno de los 2 átomos de oxígeno.

Figura 13*Resultados epoxidación de α -pineno.*

a) Conversión de α -pineno b) Formación del epóxido de α -pineno en relación con el complejo anclado.

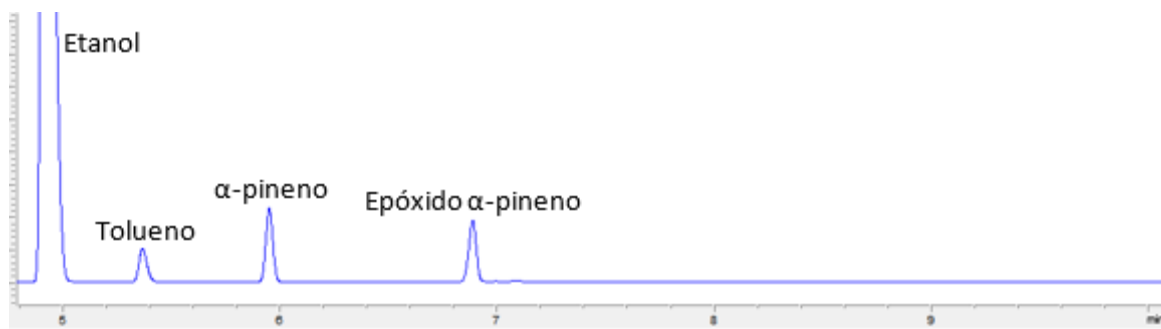


DISEÑO DE UN FOTORREACTOR Y EVALUACIÓN EN UNA REACCIÓN MODELO

En la Figura 14 se presenta el cromatograma de la fotoepoxidación obtenida de α -pineno.

Figura 14

Cromatograma de la fotoepoxidación de α -pineno.



Análisis de resultados

Los análisis cromatográficos de los productos de la reacción, indicados en la figura 13, en la cual se puede observar que el único producto de la reacción es el epóxido, evidenciando que el catalizador, el complejo de dioxo-Mo permitió la transferencia del oxígeno formando selectivamente el epóxido de α -pineno. Adicionalmente, los resultados están de acuerdo con el esquema de reacción planteado por los trabajos realizados en el CICAT para una reacción TAO fotoinducida, en la cual se puede usar el O_2 como oxidante dado que el complejo reducido de Mo puede activar el oxígeno molecular, permitiendo la transferencia de los dos átomos de oxígeno (H. Martínez et al., *Catalysis Today*, 2022).

Comparando los resultados obtenidos de la figura 13 con los reportados por (Castellanos *et al.*, (2021), los cuales se muestran en la figura 15, se observa que la relación (mol de epóxido/mol de MoO_2)*100 es inferior a 200% después de la etapa de reoxidación mientras que el valor obtenido en el presente trabajo es de 300%. Esta variabilidad en los resultados puede estar dado por diferentes variables, la primera es la diferencia en la relación molar. En este caso corresponde a 3:1 y en dicho artículo la relación no se mencionó. Por otro lado, hay una diferencia en la longitud de onda de la radiación usada, Carlos et al. (2021) utilizaron radiación visible (406-467nm) y en este caso fue UV (315-400 nm) lo que puede afectar la velocidad de transferencia como lo indica la experiencia en el CICAT (Martínez et al., 2018). Bravo-Sanabria et al. (2023) realizaron el estudio de la fotoepoxidación de α -pineno catalizada por un complejo oxo-diperoxo de Mo VI. En este estudio, realizaron la foto-epoxidación utilizando dos diferentes complejos de molibdeno. Sin embargo, la reacción se desarrolló en las tres etapas de oxidación y reoxidación que se utilizaron en este estudio. Al analizar los resultados con este estudio, donde la relación molar fue 1:8 y se empleó luz UV con longitud de onda de 365 nm, podemos observar que, si bien los resultados no

DISEÑO DE UN FOTORREACTOR Y EVALUACIÓN EN UNA REACCIÓN MODELO

son similares, tienen una relación que concuerda por la similitud de longitud de onda y la relación molar utilizada. Ellos al final del experimento encontraron que el porcentaje de conversión de α -pineno fue mayor a 85% mientras que el rendimiento del epóxido de α -pineno por mol de MoO_2 disponibles fue cercano a 700%, mientras que en nuestro estudio obtuvimos un porcentaje de conversión de α -pineno mayor a 90% y un rendimiento del epóxido de α -pineno por mol de MoO_2 disponibles fue cercano a 300%. Este rendimiento muestra una posible proporción a la relación molar utilizada en los estudios. Vemos que la relación molar de 3:1 nos produjo un rendimiento de epóxido cercano a 300%, mientras que en dicho estudio fue cercano a 700% con una relación molar de 1:8 y la longitud de onda que se utilizó en los dos estudios se encuentra en el mismo espectro, de manera que, bajo estas condiciones donde la relación molar se debe establecer bajo parámetros específicos se puede esperar que la cantidad de moles de epóxido que se producen por cada mol de Mo puede seguir una relación cercana a la proporción de la relación molar establecida.

Además, los resultados observados en el presente estudio se correlacionan muy bien con los resultados obtenidos en el trabajo de grado de Química reciente desarrollado en el CICAT: Oxidación selectiva del α - y β -pineno por transferencia de átomos de oxígeno foto-inducida por un complejo de dioxo-molibdeno (VI) incorporado en la UiO-67 (Zr/Ti variable), de Dana Gabriela Malaver Barón (2023), en el cual mediante una síntesis en un solo paso se prepararon tres MOFs tipo UiO-67 utilizando el ligando 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato (bpydc) y modificando la cantidad de Ti presente en la MOF, lográndose hasta un 35 % de titanio. En las 3 redes se ancló el complejo dioxo-molibdeno con diferente proporción debido a la relación de ligandos presentes en la red. Las unidades de complejo incluidas en la estructura de la MOF permitieron la Transferencia de Átomos de Oxígeno para permitir la formación selectiva del respectivo epóxido del α -y β - pineno usando luz UV (360 nm) y O_2 como agente oxidante. Teniendo en cuenta que en el trabajo descrito sus resultados son obtenidos en el microfotoreactor de ACEGLAS de 15 mL.

5. Conclusiones

En el presente proyecto de investigación, se logró ensamblar un fotorreactor funcional y económico con el uso de elementos adecuados. Su funcionamiento fue evaluado en una reacción modelo, realizada en el CICAT utilizando un microfotoreactor estándar comercial. El fotorreactor ensamblado con materiales de bajo costo utilizando lámparas UVA y recipientes de vidrio permite realizar una reacción de transferencia de átomo de oxígeno (TAO) que permite la formación selectiva de epóxidos. El comportamiento de la epoxidación de α -pineno es concordante con los resultados de epoxidación y foto-epoxidación de α -pineno desarrollados en condiciones similares. En el experimento se pudo evidenciar la transferencia del átomo del oxígeno por el complejo de dioxo-Mo incorporado en la MOF (en atmósfera de N₂ y luz) como la reoxidación del complejo reducido de Mo activando el O₂ (en la oscuridad) y como luego permite la transferencia de los dos átomos de oxígeno para formar selectivamente el epóxido, tal como se ha evidenciado en los trabajos realizados en el CICAT tanto en el anclaje del complejo de Mo en el TiO₂ como su incorporación en la UiO-67 intercambiada con Ti (Trabajo de Maestría de Laura Valdivieso y trabajo de grado en Química de Dana G. Malaver B.). De igual manera el resultado evidenció un comportamiento similar a los resultados obtenidos en los estudios de Castellanos et al. (2021) y Bravo-Sanabria et al. (2023) que se desarrollaron en condiciones similares de radiación y con una relación molar concordante. Adicionalmente, con este experimento se pudo evidenciar la efectividad del sistema ensamblado para realizar la reacción oxidación selectiva del α -pineno mediante la reacción TAO fotoinducida en un mayor volumen de reacción, hasta 100 mL que permite desarrollar proyectos de gran importancia en la química orgánica.

Referencias bibliográficas

- Abdel-hameed, M., Isawi, H., El-Noss, M., El-Kholy, R. A., Said, M. M., & Shawky, H. A. (2019). *Design and fabrication of continuous flow photoreactor using semiconductor oxides for degradation of organic pollutants. Journal of Water Process Engineering, 32, 100922.*
- Ahluwalia, VK y Kidwai, M. (2012). *Nuevas tendencias en química verde. Springer Science & Business Media.*
- Alba Fuentes, Alvarez Cifuentes, M., & Arias Rojas, J. E. (2010). *Estudio de parámetros que influyen en la polimerización en suspensión de estireno [Recurso electrónico]. UIS.*
- Allenspach, M., Valder, C., Flamm, D., & Steuer, C. (2021). *Authenticity control of pine sylvestris essential oil by chiral gas chromatographic analysis of α -pinene. Scientific Reports, 11(1), 16923.*
- Amador, R. N., Carboni, M., & Meyer, D. (2017). *Sorption and photodegradation under visible light irradiation of an organic pollutant by a heterogeneous UiO-67-Ru-Ti MOF obtained by post-synthetic exchange. RSC Advances, 7(1), 195–200. <https://doi.org/10.1039/c6ra26552a>.*
- Ameta, R., & Ameta, S.C. (2016). *Photocatalysis: Principles and Applications (1st ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315372396>*
- Aung, & Liberko, C. A. (2014). *Bringing Photochemistry to the Masses: A Simple, Effective, and Inexpensive Photoreactor, Right Out of the Box. Journal of Chemical Education, 91(6), 939–942. <https://doi.org/10.1021/ed4000316>*
- Barrera, J. Alarcon, E. A., Gonzalez, L. M., Villa, A. L., & de Correa, C. M. (2008). *Síntesis de carveol, carvona, verbenol y verbenona. Ingeniería y competitividad, 10(1), 43–.*

Beltrán González, T. C., & Rivera Sánchez, C. D. (2018). *Construcción de un reactor fotocatalítico monitoreado por LabVIEW para determinar el ciclo de vida de la ilmenita*. Repositorio Institucional Universidad Nacional de Colombia. <http://bdigital.unal.edu.co/69662/1/141838.2018.pdf>

Bermejo Fernández, M. (2018). *Fotocatálisis y su capacidad descontaminante. Aplicación en Gran Vía*. Madrid: Departamento de Estructuras y Física de Edificaciones.

Bravo-Sanabria, 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>

Bravo-Sanabria, C. A., Solano-Delgado, L. C., Valdivieso-Zarate, L. M., Ospina-Ospina, R., Martínez-Ortega, F., & Ramírez-Caballero, G. E. (2023). *Photo-epoxidation of α -pinene catalyzed by a MoVI oxo-diperoxo complex modified Ti-based metal-organic framework*. *Molecular Catalysis*, 545, 113240.

Caceres Quijano, J., Martinez Ortega, F., Paez Mozo, E., & Martinez Quinonez, H. (2012). *Epoxidación fotoinducida de ciclohexeno, cicloocteno y 1-octeno con el complejo dioxo-dicloro (4,4-dicarboxilato-2,2-bipiridina de Mo (VI) soportado sobre TiO₂ [Recurso electrónico]*. Universidad Industrial de Santander.

Calleja Pardo. (1976). *Epoxidación de olefinas de bajo peso molecular*. (Tesis doctoral, Universidad de Alcalá, España). ProQuest Dissertations Publishing.

Candal, R., Bilmes, S., & Blesa, M. (n.d.). 4 SEMICONDUCTORES CON ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA. Retrieved from <https://www.psa.es/en/units/stw/projects/solwater/files/CYTED01/10cap04.pdf>

Capouet, M., Peeters, J., Noziere, B., & Müller, J. F. (2004). Alpha-pinene oxidation by OH: simulations of laboratory experiments. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4(9/10), 2285-2311. <https://acp.copernicus.org/articles/4/2285/2004/>

Casas, N., Schell, J., Blom, R., & Mazzotti, M. (2013). MOF and UiO-67/MCM-41 adsorbents for pre-combustion CO₂ capture by PSA: Breakthrough experiments and process design. *Separation and Purification Technology*, 112, 34-48.

Castellanos, Martínez Q, H., Martínez O, F., Leus, K., & Voort, P. V. D. (2021). Photo-epoxidation of (α , β)-pinene with molecular O₂ catalyzed by a dioxo-molybdenum (VI)-based Metal–Organic Framework. *Research on Chemical Intermediates*, 47(10), 4227–4244. <https://doi.org/10.1007/s11164-021-04518-3>

Celebi, N., Aydin, M. Y., Soysal, F., Yıldız, N., & Salimi, K. (2020). Core/shell PDA@ UiO-66 metal–organic framework nanoparticles for efficient visible-light photodegradation of organic dyes. *ACS Applied Nano Materials*, 3(11), 11543-11554. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsanm.0c02636>

Chorkendorff, I., & Niemantsverdriet, J. W. (2017). *Concepts of modern catalysis and kinetics*. John Wiley & Sons.

- Czub, P. y Sienkiewicz, A. (2021). *Síntesis de resinas epoxi de origen biológico. Polímeros, mezclas y compuestos epoxi de origen biológico: síntesis, propiedades, caracterización y aplicaciones*, 1-72.
- Di Paola, A., García-López, E., Marci, G., & Palmisano, L. (2012). *A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. Journal of hazardous materials*, 211, 3-29..
- Escalera Vásquez, R. & Ormachea Muñoz, O. (2010). *Remoción de arsénico (V) asistida por oxidación UV solar en un foto-reactor tubular de sección circular. Investigación & Desarrollo*, 1(9), 34-39
- Espinosa Rojas, Cardozo Gualdron, J. C., Monsalve Osorio, M. T., & Pedraza Avella, J. A. (2015). *Evaluación de la degradación de un surfactante aniónico empleado en el recobro químico del petróleo con S-TiO₂ en suspensión y luz visible en un fotoreactor tubular [Recurso electrónico]. Universidad Industrial de Santander. <http://repositorio.uis.edu.co/handle/123456789/10785>*
- Fang, R., Dhakshinamoorthy, A., Li, Y., & Garcia, H. (2020). *Metal organic frameworks for biomass conversion. Chemical Society Reviews*, 49(11), 3638-3687.
- Fernández-Calzado, A., Sotillo, B., & Fernández, P. (n.d.). *Material-ES ÓXIDOS METÁLICOS SEMICONDUCTORES PARA APLICACIONES EN PROCESOS FOTOCATALÍTICOS CON VISIBLE. Retrieved from <https://sociemat.es/wp-content/uploads/2022/12/MES-22-016-A-Fernandez-Calzado.pdf>*
- Fernandez-Ibañez, P., Byrne, J. A., López, M. I. P., Singh, A., McMichael, S., & Singhal, A. (2020). *Photocatalytic inactivation of microorganisms in water. In Nanostructured Photocatalysts (pp. 229-248). Elsevier.*

- Gomar, J. (2018). *Que es la célula Peltier y cómo funciona. Profesional review.*
- Gómez Higuero, María. (2016). *Diseño, síntesis y caracterización de compuestos de coordinación y redes organometálicas formadas por compuestos con actividad biológica y metales biologicamente aceptables. Addi.ehu.es. <http://hdl.handle.net/10810/19648>*
- Hagen, J. (2015). *Industrial catalysis: A practical approach (3rd ed.). Wiley-VCH.*
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). *Environmental applications of semiconductor photocatalysis. Chemical reviews, 95(1), 69-96*
- Hu, S., & Zhu, M. (2019). *Ultrathin two-dimensional semiconductors for photocatalysis in energy and environment applications. ChemCatChem, 11(24), 6147-6165.*
- Katz, M. J., Moon, S. Y., Mondloch, J. E., Beyzavi, M. H., Stephenson, C. J., Hupp, J. T., & Farha, O. K. (2015). *Exploiting parameter space in MOFs: a 20-fold enhancement of phosphate-ester hydrolysis with UiO-66-NH₂. Chemical Science, 6(4), 2286-2291.*
- Khan Academy. (2023). *Khanacademy.org. <https://es.khanacademy.org/science/ap-chemistry/kinetics-ap/arrhenius-equation-mechanisms-ap/a/types-of-catalysts>*
- Keum, Park, S., Chen, Y., & Park, J. (2018). *Titanium-Carboxylate Metal-Organic Framework Based on an Unprecedented Ti-Oxo Chain Cluster. Angewandte Chemie, 130(45), 15068–15072. <https://doi.org/10.1002/ange.201809762>*

DISEÑO DE UN FOTORREACTOR Y EVALUACIÓN EN UNA REACCIÓN MODELO

LAITON ROZO, Pedraza Avella, J. A., Puentes Correa, L. S., & Cardozo Gualdron, J. C. (2015). *EVALUACION DE LA DEGRADACION FOTOCATALITICA DE UN SURFACTANTE ANIONICO PRESENTE EN EL AGUA DE PRODUCCION DEL PETROLEO USANDO S-TIO2 SOPORTADO Y LUZ VISIBLE EN UN FOTORREACTOR TUBULAR [recurso electronico]. Universidad Industrial de Santander.*

Lawrence, M. C., Schneider, C., & Katz, M. J. (2016). *Determining the structural stability of UiO-67 with respect to time: a solid-state NMR investigation. Chemical Communications, 52(28), 4971-4974.*

Martínez, H., Cáceres, M. F., Martínez, F., Páez-Mozo, E. A., Valange, S., Castellanos, N. J., Molina, D., Barrault, J., & Arzoumanian, H. (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>*

Martínez, H., Paez-Mozo, E. A., & Fernando, M. O. (2021). *Selective Photo-epoxidation of (R)-(+)- and (S)-(-)-Limonene by Chiral and Non-Chiral Dioxo-Mo(VI) Complexes Anchored on TiO₂-Nanotubes. Topics in Catalysis, 64(1-2), 36–50. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01355-3>*

Mboula, V. M., Héquet, V., Andres, Y., Pastrana-Martinez, L. M., Doña-Rodríguez, J. M., Silva, A. M., & Falaras, P. (2013). *Photocatalytic degradation of endocrine disruptor compounds under simulated solar light. Water research, 47(12), 3997-4005.*

Monge Gutiérrez. (1976). *Epoxidación de ésteres grasos insaturados. ProQuest Dissertations Publishing.*

- Mosleh, S., & Ghaedi, M. (2021). *Photocatalytic reactors: Technological status, opportunities, and challenges for development and industrial upscaling*. *Interface Science and Technology*, 32, 761-790.
- Ngan, N. K., Lo, K. M., & Wong, C. S. R. (2012). *Dinuclear and polynuclear dioxomolybdenum (VI) Schiff base complexes: Synthesis, structural elucidation, spectroscopic characterization, electrochemistry and catalytic property*. *Polyhedron*, 33(1), 235-251.
- Navarro Amador, Carboni, M., & Meyer, D. (2017). *Sorption and photodegradation under visible light irradiation of an organic pollutant by a heterogeneous UiO-67–Ru–Ti MOF obtained by post-synthetic exchange*. *RSC Advances*, 7(1), 195–200.
- Neves, Gomes, A. C., Amarante, T. R., Paz, F. A. A., Pillinger, M., Gonçalves, I. S., & Valente, A. 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>
- Nguyen, Vu, T. T., Le, D., Doan, T. L. H., Nguyen, V. Q., & Phan, N. T. S. (2017). *A Titanium–Organic Framework: Engineering of the Band-Gap Energy for Photocatalytic Property Enhancement*. *ACS Catalysis*, 7(1), 338–342. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02642>
- Nyamwihura, R. J., & Ogungbe, I. V. (2022). *The pinene scaffold: its occurrence, chemistry, synthetic utility, and pharmacological importance*. *RSC advances*, 12(18), 11346-11375.
- Ohtani, B. (2010). *Fotocatálisis de la A a la Z: lo que sabemos y lo que no sabemos en un sentido científico*. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 11 (4), 157-178.

Paspuel Pupiales, Espinoza Montero, P., Guamán, W., & Fernández, L. (2022). *DEGRADACIÓN FOTOCATALÍTICA DE AZUL DE METILENO UTILIZANDO TiO₂ IMPREGNADO EN PAREDES DE BOTELLAS DE VIDRIO Y DE POLIETILENO*. *infoANALITICA*, 10(1), 171–191. <https://doi.org/10.26807/ia.v10i1.219>

Pedraza Daza, J. A. & Martínez Ortega, F. (2019). *Oxidación catalítica del alcohol bencílico con un complejo de cobre (I) anclado sobre TiO₂ [Recurso electrónico]*. Universidad Industrial de Santander. <http://repositorio.uis.edu.co/handle/123456789/10784>

Ruiz Blázquez, P. (2018). *Síntesis y caracterización de redes metalo-orgánicas del tipo UiO-66 y UiO-67 intercambiadas con titanio y sus derivados de carbono*.

Sánchez Banda, F. (2018, 3 de Octubre). *Red del agua UNAM*. Universidad Nacional Autónoma de México. http://www.agua.unam.mx/noticias/2018/nacionales/not_nac_octubre03_2.html.

Sandoval miranda, Martínez ortega, f., & Blach Vargas, d. (2018). *estudio de la oxidación catalítica del alcohol bencílico mediada por el plasmón superficial de aunps*. Universidad Industrial de Santander.

Salinas, J. (2016). *Estudio de la actividad catalítica de materiales híbridos metal-orgánico en su estructura como catalizadores heterogéneos para la industria de química fina (tesis de maestría en ingeniería química)*. Universidad politécnica de València.

Schell, J., Casas, N., Blom, R., Spjelkavik, A. I., Andersen, A., Cavka, J. H., & Mazzotti, M. (2012). *MCM-41, MOF and UiO-67/MCM-41 adsorbents for pre-combustion CO₂ capture by PSA: adsorption*

equilibria. Adsorption, 18, 213-227. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10450-012-9395-1>

Stamm, A., Tengdelius, M., Schmidt, B., Engström, J., Syrén, P.O., Fogelström, L. y Malmström, E. (2019). *Vías quimioenzimáticas hacia materiales renovables a base de pineno. Química Verde*, 21 (10), 2720-2731

Thür, R., Van Velthoven, N., Sloopmaekers, S., Didden, J., Verbeke, R., Smolders, S., Dickmann, M., Egger, W., De Vos, D., & Vankelecom, I. F. J. (2019). *Bipyridine-based UiO-67 as novel filler in mixed-matrix membranes for CO₂-selective gas separation. Journal of Membrane Science*, 576(January), 78–87. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.01.016>.

Umar Ibrahim Gaya, & Abdul Halim Abdullah. (2008, March). *Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants Over Titanium Dioxide: A Review of...* Retrieved February 19, 2024, from ResearchGate website: https://www.researchgate.net/publication/222937056_Heterogeneous_Photocatalytic_Degradation_of_Organic_Contaminants_Over_Titanium_Dioxide_A_Review_of_Fundamentals_Progress_and_Problems

Valdivieso Zárate. (2022). *Oxidación selectiva de α -pineno y R-carvona por una MOFs de titanio funcionalizada con un complejo de dioxo-molibdeno. Universidad Industrial de Santander.*

Villegas Fernández, M.H., Carpio Granillo, M., Vargas Hernández, E., Zuni Cruz, F. J., & Sánchez Cabrera, G. (2021). *Una revisión general de las estructuras metal-orgánicas (MOF) dentro de la química inorgánica. Páidi*, 8(16), 18-29.

DISEÑO DE UN FOTORREACTOR Y EVALUACIÓN EN UNA REACCIÓN MODELO

- Wang, A., Zhou, Y., Wang, Z., Chen, M., Sun, L., & Liu, X. (2015). *Titanium incorporated with UiO-66(ZR)-type Metal-Organic Framework (MOF) for photocatalytic application*. *Royal Society of Chemistry, RSC Advances*.
- Wu, Huang, X., Zheng, H., Wang, P., Hai, G., Dong, W., & Wang, G. (2018). *Aromatic heterocycle-grafted NH₂-MIL-125(Ti) via conjugated linker with enhanced photocatalytic activity for selective oxidation of alcohols under visible light*. *Applied Catalysis. B, Environmental*, 224, 479–487.
- Wu, L. (2015). *Synthesis and characterization of UiO-67-BNDC MOF (Master thesis in chemistry) (Issue May)*. *University of Oslo*
- Yang, D., & Gates, B. C. (2019). *Catalysis by metal organic frameworks: perspective and suggestions for future research*. *Acs Catalysis*, 9(3), 1779-1798.
- Zaconeta Piva, A. & Escalera Vásquez, R. (2011). *DESARROLLO DE UN SISTEMA DE RECICLAJE DE AGUAS RESIDUALES TEXTILES COLOREADAS MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DE UN FOTOREACTOR SOLAR*. *Investigación & Desarrollo*, 1(10).

Apéndice A. cálculos para determinar la cantidad de α -pineno necesario en la reacción de epoxidación

A continuación, se presentan los cálculos realizados para determinar las cantidades de reactivos necesarios para la preparación de la solución de α -pineno en etanol para la epoxidación. Para desarrollar estos cálculos se debe tener en cuenta lo siguiente:

- Se parte de una cantidad base de catalizador (300 mg).
- El porcentaje de molibdeno presente en la MOF es de 3,82% \rightarrow (3,82g Mo)/(100g muestra)
- La relación inicial mol de α -pineno/mol de Mo fue de 3, según lo evidenciado por (Valdivieso Zárate, 2022).
- Densidad del α -pineno=858 Kg/m³ =0,858 g/mL.
- masa molecular de α -pineno=136,23 g/mol.
- masa molecular de Mo=95,94 g/mol.

$$0,300\text{g muestra} \cdot (3,82\text{g Mo}) / (100\text{g muestra}) \cdot (1\text{ mol Mo}) / (95,94\text{ g Mo}) = 1,195 \cdot 10^{-4} \text{ mol Mo}$$

$$1,195 \cdot 10^{-4} \cdot 3 = 3,583 \cdot 10^{-4} \text{ mol } \alpha\text{-pineno}$$

$$3,583 \cdot 10^{-4} \text{ mol } \alpha\text{-pineno} \cdot (136,23\text{g } \alpha\text{-pineno}) / (1 \text{ mol } \alpha\text{-pineno}) \cdot (1 \text{ mL } \alpha\text{-pineno}) / (0,858 \text{ g } \alpha\text{-pineno}) = 0,0568\text{mL } \alpha\text{-pineno} = 56,8\mu\text{L } \alpha\text{-pineno}$$

$$(3,583 \cdot 10^{-4} \text{ mol } \alpha\text{-pineno}) / (0,100 \text{ L solución}) = 3,583 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Para llevar a cabo la reacción a un volumen de 100 mL:

- 300 mg de catalizador.
- Preparar la solución agregar 56,8 μL de α -pineno y aforar a 100 mL etanol.
- 20 μL de tolueno (estándar interno)

Apéndice B. método cromatográfico y curva de calibración para el α -pineno

El análisis cromatográfico de los productos de oxidación del α -pineno se realizó mediante cromatografía de gases, a partir de una previa cuantificación usando productos comerciales en presencia de un estándar interno. Para la separación de los analitos se utilizó una columna capilar con fase estacionaria apolar de 5 % fenil-metilpolisiloxano (HP-5) de 15 m x 0.53 mm x 1.5 μ m y empleando nitrógeno como gas de arrastre. La temperatura del puerto de inyección fue de 200 °C, con una presión de 6.4 psi y un flujo de N₂ de 18.9 mL/min. La temperatura del horno se estableció de 90 a 180 °C con una rampa de 70 °C/min, seguido se aumentó a 310 °C durante 10 min con una rampa de 15 °C/min.

También fueron determinados los tiempos de retención de todos los compuestos. Ver tabla A.

Tabla A

Tiempo de retención de los compuestos.

<i>Compuesto</i>	<i>Tiempo de retención (min)</i>
<i>Etanol</i>	<i>4.863</i>
<i>Tolueno</i>	<i>5.314</i>
<i>alfa pineno</i>	<i>5.924</i>
<i>epóxido</i>	<i>6.812</i>

DISEÑO DE UN FOTORREACTOR Y EVALUACIÓN EN UNA REACCIÓN MODELO

Para la curva de calibración Figura A, se prepararon soluciones en balones de 10, 25 y 50 mL con concentraciones que se encontraban entre 3.583x y 7.166x M utilizando etanol como solvente, antes de aforar se agregaron 10 μ L de tolueno como estándar interno. Se determinó el área de cada compuesto y se graficó la relación entre el área del α -Pino y el estándar interno versus la concentración.

Figura A

Curva de calibración del α -Pino

