

**FOTO-OXIDACIÓN CATALÍTICA DE *R*-(+)-LIMONENO POR EL DIOXO-
DIBROMO (4,4'-DICARBOXILATO-2,2'-BIPIRIDINA) DE Mo^(VI) SOPORTADO EN
DIÓXIDO DE TITANIO (DEGUSSA P-25)
(MoO₂/TiO₂ P-25)**

CARLOS MANUEL FLÓREZ PÉREZ

MARIBEL SÁNCHEZ GONZÁLEZ



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS
BUCARAMANGA**

2009

**FOTO-OXIDACIÓN CATALÍTICA DE *R*-(+)-LIMONENO POR EL DIOXO-DIBROMO (4,4'-DICARBOXILATO-2,2'-BIPIRIDINA) DE Mo^(VI) SOPORTADO EN DIÓXIDO DE TITANIO (DEGUSSA P-25)
(MoO₂/TiO₂ P-25)**

CARLOS MANUEL FLÓREZ PÉREZ
COD. 1991473

MARIBEL SÁNCHEZ GONZÁLEZ
COD. 1991491

Trabajo de pregrado presentado como requisito parcial
para optar por el título de Químico

Directores:

Fernando Martínez, Docteur en Chimie
Edgar Alberto Páez Mozo, Ph.D.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS
BUCARAMANGA**

2009

*A **Dios**, por que cada vez
que intenté desfallecer
colocó en mi camino
al ser indicado.*

Dedico este trabajo y toda mi carrera universitaria a **Dios** por ser quien ha estado a mi lado en todo momento dándome las fuerzas necesarias para continuar luchando día tras día y seguir adelante rompiendo todas las barreras que se me presentan. Le agradezco a mi papá **José Sánchez** por estar con conmigo en estos últimos años, tiempo y momentos que no voy a olvidar y en especial a mi mamá **Edilma González** ya que gracias a ella soy quien soy, hoy en día; aunque hemos pasado momentos difíciles ha sido la que me ha dado ese apoyo y cariño, la que ha velado por mi salud, mi educación, alimentación, entre otros, es a ella a quien le debo todo, horas de regaños, de reprimendas, de tristezas y de alegrías de las cuales estoy muy segura que las ha hecho con todo el amor del mundo para formarme como un ser integral y de las cuales me siento extremadamente orgullosa.

A mis 3 tías: **Nubia Santillana, Leonor Pinzón y Edith Vargas** por sus oraciones y buenos deseos.

A **Fabio Beleño M.** (*Mi Cielo*), por su carácter fuerte y orgulloso, pero que me ha demostrado un amor inigualable, porque con su paciencia y amor me ha dado la fuerza necesaria para culminar pequeñas y grandes metas.

Le agradezco a mis viejos amigos y ex compañeros de colegio que tanto quiero: **Karolain Bonilla G., Maritza Dueñas Y.** (*Marguisa*), **Ronald Serrano U.** (*Cocun*), **Hernán Darío Herrera B.** (*Mi Flechis*), **David López** (*Pibi*), **Fernando Fajardo F.** (*Truquini*), quienes han estado a mi lado, han compartido todos esos secretos y aventuras que sólo se pueden vivir entre amigos y que han estado siempre alerta ante cualquier problema que se me ha presentado.

A mis compañeros de carrera que de alguna forma me ayudaron a construir este sueño, especialmente a mis amigas: **Gloria Stella Caballero R.**, **Nazzoly Rueda A.**, **Olga Liliana Díaz F.** y **Martha Cecilia Olivares S.** con quienes viví todas esas aventuras durante nuestra estadía en la Universidad y estrechamos lazos de amistad y confianza.

También agradezco a todos los profesores que me han apoyado una y otra vez entre los cuales se encuentra especialmente **Fernando Martínez O.** quien siempre estuvo pendiente de nosotros apoyándonos en cualquier inconveniente y que más que un director siempre fue un amigo y todos aquellos que no menciono por lo extensa que sería la lista.

Y por último a mis amigos y compañeros de trabajo **Carlos Manuel Flórez P.** y **Wilfredo Quintanilla R.**

Es la hora de partir, la dura y fría hora que la noche sujeta a todo horario.

(Pablo Neruda)

Maribel.

Dedicado a mis padres y mis hermanos, especialmente a mi abuela **Elcida Pérez** por su apoyo incondicional. A mis tías **Nazareth Flórez, Lucía Flórez y Stella Moreno**, quienes siempre supieron darme los mejores consejos en los momentos más difíciles.

A mi compañera **Maribel Sánchez** por el apoyo mutuo que tuvimos en nuestras largas jornadas de trabajo, porque siempre me brindó una mano cuando más lo necesité y a quién le deseo fortuna y éxitos.

Carlos Manuel.

Agradecimientos

Deseamos expresar nuestra gratitud a todos los que colaboraron de alguna forma con la elaboración de este trabajo de grado.

A los Doctores **Fernando Martínez O. y Edgar Páez M.**, nuestros directores, por brindarnos la oportunidad de realizar éste trabajo, por su dedicación a la investigación, su calidad académica y su gran aporte intelectual al desarrollo de nuestro país como a nuestra formación profesional, por su valiosa motivación, orientación y coordinación durante el desarrollo de este trabajo y primordialmente a **Fernando Martínez O.** por ser nuestro amigo y creer en nosotros.

A **Julio Andrés Pedraza A.**, por su amistad, incondicional apoyo, y su invaluable contribución al desarrollo de este trabajo.

A la Ingeniera, **Adriana Becerra**, a **Fabián Castellanos**, **Nestor Marín** y **Deyanira**, a los Doctores **Martha Eugenia Niño**, **Saúl Ramírez**, **José Antonio Henao** por su colaboración oportuna y desinteresada, sugerencias y comentarios.

A todos nuestros compañeros del *Centro de Investigaciones en Catálisis* (CICAT), que de alguna forma u otra cooperaron con la elaboración de este trabajo.

Al grupo de *Investigación en Fotocatálisis* (CICAT) por la financiación del proyecto y al Departamento de Cromatografía por los análisis de las muestras

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO DE REFERENCIA	4
1.1. Antecedentes Bibliográficos	4
1.2. Marco Teórico	14
1.2.1. <i>Fotocatálisis</i>	14
1.2.2. <i>Procesos fotocatalíticos</i>	14
1.2.3. <i>Termodinámica de los procesos fotocatalíticos</i>	19
1.2.4. <i>Dióxido de titanio (IV)</i>	20
1.2.5. <i>Sensibilización</i>	22
1.2.6. <i>Proceso de fotosensibilización</i>	27
1.2.7. <i>Especies activas oxidantes</i>	29
1.2.8. <i>R-(+)-limoneno</i>	31
1.2.8.1. <i>Reacciones de oxidación de R-(+)-limoneno</i>	31
1.2.8.2. <i>Características generales de R-(+)-limoneno</i>	34
1.2.9. <i>Técnica analítica usada para la caracterización de los productos de las reacciones fotocatalíticas</i>	38
1.2.9.1. <i>Cromatografía</i>	38
1.2.9.2. <i>Cromatografía de gases</i>	38
1.2.9.3. <i>Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas</i>	39

1.2.10. <i>Gráficas de calibración en análisis instrumental</i>	40
2. PARTE EXPERIMENTAL	42
2.1. Reactivos, Materiales y Equipos de Laboratorio	42
2.1.1. <i>Reactivos y solventes</i>	42
2.1.2. <i>Materiales</i>	43
2.1.3. <i>Equipos de laboratorio</i>	44
2.2. Descripción del Fotoreactor	45
2.3. Caracterización Espectral de la Fuente de Luz	46
2.3.1. <i>Determinación del flujo fotónico incidente</i>	46
2.4. Análisis Cromatográfico	47
2.4.1. <i>Análisis de los productos de la foto-oxidación de R-(+)-limoneno por GC-MS en columna polar</i>	47
2.4.1.1. <i>Condiciones</i>	47
2.4.1.2. <i>Parámetros que permitieron identificar los analitos por GC</i>	50
2.4.1.3. <i>Cuantificación de los productos</i>	51
2.4.1.3.1. <i>Preparación de patrones y calibración</i>	51
2.4.1.3.2. <i>Validación del método</i>	52
2.4.1.3.2.1. <i>Determinación de las figuras analíticas de mérito</i>	52
2.4.1.3.3. <i>Determinación de la actividad de los fotocatalizadores TiO₂ Degussa P-25 y dioxo-dibromo(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de Mo^(VI) soportado en dióxido de titanio (Degussa P-25)</i>	53
2.5. Reacciones de Foto-oxidación	54
2.5.1. <i>Evaluación de los fotocatalizadores TiO₂ y MoO₂/TiO₂ en la foto-oxidación de R-(+)-limoneno bajo irradiación visible ($\lambda > 520$ nm)</i>	54
2.5.1.1. <i>Pruebas preliminares fotocatalíticas</i>	54
2.5.1.1.1. <i>Descripción de los experimentos</i>	54

2.5.1.2. Foto-oxidación de R-(+)-limoneno catalizada por el dioxo-dibromo-(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de Mo^(VI) soportado en TiO₂ Degussa P-25	55
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	56
3.1. Caracterización Espectral de la Fuente de Luz	56
3.1.1. Determinación del flujo fotónico incidente	58
3.2. Análisis Cromatográfico	59
3.2.1. Análisis de los productos de foto-oxidación de R-(+)-limoneno por GC-MS en columna polar	59
3.2.1.1. Parámetros que permitieron identificar los analitos por GC	59
3.2.1.1.1. Rutas de fragmentación de los compuestos identificados	60
3.2.1.2.1.1. Posibles rutas de fragmentación de R-(+)-limoneno	60
3.2.1.2.1.2. Posibles rutas de fragmentación de los isómeros cis y trans- (+)-óxido de limoneno	62
3.2.1.2.1.3. Posibles rutas de fragmentación de la R-(-)-carvona	64
3.2.1.2. Cuantificación de los productos	66
3.2.1.2.1. Validación del método	66
3.2.1.2.1.1. Determinación de las figuras analíticas de mérito (Parámetros de calidad del instrumento analítico)	66
3.2.1.2.1.1.1. Repetitividad (R) del método para tiempos de retención (t_R) y áreas para cada uno de los compuestos: R-(+)-limoneno, (+)-óxido de limoneno (mezcla de isómeros cis y trans) y R-(-)-carvona	66
3.2.1.2.1.1.2. Evaluación de la linealidad y la sensibilidad del método	78
3.2.1.2.1.1.3. Linealidad del método evaluada en función de los C.V. % de los factores de respuesta (R_f) en las curvas de calibración para cada compuesto	79

3.2.1.2.1.1.4	<i>Determinación de los límites de detección LDD y cuantificación LOQ de R-(+)-limoneno, (+)-óxido de limoneno (mezcla de isómeros cis y trans) y R-(-)-carvona</i>	84
3.3.	Reacciones de Foto-oxidación	85
3.3.1.	<i>Evaluación de los fotocatalizadores TiO₂ y MoO₂/ TiO₂ en la foto-oxidación de R-(+)-limoneno bajo irradiación visible $\lambda > 520$ nm</i>	85
3.3.1.1.	<i>Foto-oxidación de R-(+)-limoneno catalizada por el TiO₂ Degussa P-25 (Pruebas preliminares fotocatalíticas)</i>	85
3.3.1.1.1.	<i>Determinación del tiempo de reacción</i>	86
3.3.1.1.2.	<i>Influencia de la concentración de R-(+)-limoneno</i>	89
3.3.1.1.3.	<i>Influencia de la masa de fotocatalizador TiO₂</i>	92
3.3.1.1.4.	<i>Influencia de la longitud de la radiación incidente</i>	94
3.3.1.2.	<i>Foto-oxidación de R-(+)-limoneno catalizada por el díoxo-dibromo-4,4'-(dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de Mo^(VI) soportado en TiO₂ Degussa P-25</i>	94
	CONCLUSIONES	97
	RECOMENDACIONES	102
	BIBLIOGRAFÍA	103
	ANEXOS	125

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Ligandos bipyridínicos que se han empleado en el anclaje de complejos sensibilizadores	26
Tabla 2. Equipos de laboratorio utilizados para el desarrollo de este trabajo	44
Tabla 3. Evaluación de la repetitividad (precisión dentro de las rachas) en los tiempos de retención de <i>R</i> (+)-limoneno	67
Tabla 4. Evaluación de la repetitividad (precisión dentro de las rachas) en las áreas de los picos cromatográficos de <i>R</i> (+)-limoneno	68
Tabla 5. Evaluación de la repetitividad (precisión dentro de las rachas) en los tiempos de retención de <i>R</i> (-)-carvona	68
Tabla 6. Evaluación de la repetitividad (precisión dentro de las rachas) en las áreas de los picos cromatográficos de la <i>R</i> (-)-carvona	69
Tabla 7. Evaluación de la repetitividad (precisión dentro de las rachas) en los tiempos de retención de (+)- <i>cis</i> -óxido de limoneno	69
Tabla 8. Evaluación de la repetitividad (precisión dentro de las rachas) en las áreas de los picos cromatográficos de (+)- <i>cis</i> -óxido de limoneno	70

Tabla 9. Evaluación de la repetitividad (precisión dentro de las rachas) en los tiempos de retención de (+)-*trans*-óxido de limoneno **71**

Tabla 10. Evaluación de la repetitividad (precisión dentro de las rachas) en las áreas de los picos cromatográficos de (+)-*trans*-óxido de limoneno **71**

Tabla 11. Evaluación de la exactitud en los tiempos de retención de *R*-(+)-limoneno **72**

Tabla 12. Evaluación de la exactitud en las áreas de los picos cromatográficos de *R*-(+)-limoneno **73**

Tabla 13. Evaluación de la exactitud en los tiempos de retención de la *R*-(-)-carvona **73**

Tabla 14. Evaluación de la exactitud en las áreas de los picos cromatográficos de la *R*-(-)-carvona **74**

Tabla 15. Evaluación de la exactitud en los tiempos de retención de (+)-*cis*-óxido de limoneno **74**

Tabla 16. Evaluación de la exactitud en los tiempos de retención de (+)-*trans*-óxido de limoneno **74**

Tabla 17. Evaluación de la exactitud en las áreas de los picos cromatográficos de (+)-*cis*-óxido de limoneno **75**

Tabla 18. Evaluación de la exactitud en las áreas de los picos cromatográficos de (+)-*trans*-óxido de limoneno **75**

Tabla 19. Evaluación de la exactitud en las áreas de los picos cromatográficos de <i>R</i> -(+)-limoneno	76
Tabla 20. Evaluación de la exactitud en las áreas de los picos cromatográficos de la <i>R</i> -(-)- carvona	76
Tabla 21. Evaluación de la exactitud en las áreas de los picos cromatográficos de (+)- <i>cis</i> -óxido de limoneno	77
Tabla 22. Evaluación de la exactitud en las áreas de los picos cromatográficos de (+)- <i>trans</i> -óxido de limoneno	77
Tabla 23. Estimación de la linealidad y la sensibilidad del método	78
Tabla 24. Linealidad del método evaluada en función de los C.V. % de los factores de respuesta, R_f en la curva de calibración para <i>R</i> -(+)-limoneno	80
Tabla 25. Continuación de la tabla 24	80
Tabla 26. Linealidad del método evaluada en función de los C.V. % de los factores de respuesta, R_f en la curva de calibración para <i>R</i> -(-)-carvona	81
Tabla 27. Continuación de la tabla 26	81
Tabla 28. Linealidad del método evaluada en función de los C.V. % de los factores de respuesta, R_f en la curva de calibración para (+)- <i>cis</i> -óxido de limoneno	82
Tabla 29. Continuación de la tabla 28	82

- Tabla 30.** Linealidad del método evaluada en función de los C.V. % de los factores de respuesta, R_f en la curva de calibración para (+)-*trans*-óxido de limoneno **83**
- Tabla 31.** Continuación de la tabla 30 **83**
- Tabla 32.** Límites de detección y cuantificación para *R*-(+)-limoneno, *R*-(-)-carvona, (+)-*cis*-óxido de limoneno y (+)-*trans*-óxido de limoneno **84**
- Tabla 33.** Resultados cuantitativos de los productos de foto-oxidación de *R*-(+)-limoneno con el fotocatalizador TiO_2 (10 mg), luz visible ($\lambda > 520$ nm) y O_2 **89**
- Tabla 34.** Resultados cuantitativos de los productos de foto-oxidación de *R*-(+)-limoneno con el fotocatalizador TiO_2 (10 mg), 3 h de reacción, luz visible ($\lambda > 520$ nm) y O_2 **91**
- Tabla 35.** Resultados cuantitativos de los productos de foto-oxidación de *R*-(+)-limoneno con el fotocatalizador TiO_2 , 3 h de reacción, luz visible ($\lambda > 520$ nm) y O_2 **93**
- Tabla 36.** Resultados cuantitativos de los productos de foto-oxidación de *R*-(+)-limoneno (3 h de reacción) con el fotocatalizador dioxo-dibromo(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de $\text{Mo}^{(\text{VI})}/\text{TiO}_2$ (10 mg) con relación a la actividad del TiO_2 (10 mg) empleando luz visible ($\lambda > 520$ nm) y O_2 **95**
- Tabla 37.** Resumen de los resultados cuantitativos de los productos de foto-oxidación de *R*-(+)- limoneno (3 h de reacción) con el fotocatalizador dioxo-dibromo-(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de $\text{Mo}^{(\text{VI})}/\text{TiO}_2$ (10 mg) con relación a la actividad del TiO_2 (10 mg) empleando luz visible ($\lambda > 520$ nm) y UV-vis ($\lambda > 380$ nm) y O_2 **97**

Tabla 38. Resumen de resultados obtenidos en la oxidación de limoneno con diferentes catalizadores y donores de O₂ **99**

Tabla 39. Valores de rendimiento cuántico de la formación de SCN⁻ sugeridos por Wegner y Adamson **128**

Tabla 40. Propiedades químicas y físicas de *R*-(+)-limoneno **140**

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Efecto de proximidad	5
Figura 2. Dioxo-complejos de Mo ^(VI) con ligandos: a. Piranopterinditiolato. b. Ditiocarbamato. c. Transferencia de átomo de oxígeno catalizada por los centros MoO ₂	6
Figura 3. Mono y dímero de dioxo-Mo ^(VI) : R = -H, -C(CH ₃) ₃ , Cl, NO ₂ , -CO(OCH ₃), COOH, COCl, etc; X = Cl, Br, SCN	6
Figura 4. i). Transferencia de un átomo de oxígeno. ii) Consecutiva formación del dímero μ -oxo-enlazado de Mo ^(V) inactivo. L= ditiocarbamato (n=2), tiociano (n=4)	7
Figura 5. Inmovilización de dioxo-complejos de Mo ^(VI) sobre matrices inorgánicas	8
Figura 6. Ligandos 2,2'-bipiridínicos. a. Ligando 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina. b. Ácido 2,2'-bipiridín-4,4'-dicarboxílico. c. Ligando 4,4'-di(carbonil cloruro)-2,2'-bipiridina. d. Ligando 4,4'-dicarboximetoxi-2,2'-bipiridina	10
Figura 7. Dioxo-complejos de Mo ^(VI) . a. dioxo-dibromo- di(óxido de trifenilfosfina) de Mo ^(VI) . b. dioxo-dicloro-di(óxido de trifenilfosfina) de Mo ^(VI) . c. dioxo-ditiociano-di(óxido de trifenilfosfina) de Mo ^(VI) . d. dioxo-dibromo-(4,4'-dicarboximetoxi-2,2'-	

bipiridina) de Mo^(VI). **e.** dioxo-dicloro-(4,4'-dicarboximetoxi-2,2'-bipiridina) de Mo^(VI).
f. dioxo-ditiociano-(4,4'-dicarboximetoxi-2,2'-bipiridina) de Mo^(VI) **11**

Figura 8. Dioxo-complejos de Mo^(VI) soportados en TiO₂ Degussa P-25. **a.** dioxo-dibromo-(4,4'-dicarboximetoxi-2,2'-bipiridina) de Mo^(VI)/TiO₂. **b.** dioxo-ditiociano-(4,4'-dicarboximetoxi-2,2'-bipiridina) de Mo^(VI)/TiO₂ **11**

Figura 9. Productos mayoritarios en la oxidación catalítica de *R*-(+)-limoneno **13**

Figura 10. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación con su respectivo diagrama de bandas de energía para una partícula de TiO₂ en un proceso fotocatalítico **17**

Figura 11. Superficie (001) de dióxido de titanio (IV) y esquema simplificado de su hidroxilación a través de la quimisorción disociativa del agua **21**

Figura 12. Representación gráfica de las formas en las que se ha soportado un ligando (FS) sobre matrices inorgánicas **23**

Figura 13. Formas de anclaje covalente empleados para la modificación de la superficie del TiO₂ **24**

Figura 14. Enlaces típicos observados para los grupos -COOH sobre la superficie del TiO₂ **25**

Figura 15. Representación de la unión del TiO₂ con el ligando bipiridínico de tipo bidentado con el conector tipo éster **27**

Figura 16. Representación esquemática de la fotosensibilización del TiO₂ con un típico FS **28**

Figura 17. Isómeros de la carvona	31
Figura 18. Isómeros del carveol	32
Figura 19. Isómeros <i>cis</i> y <i>trans</i> -1,2-epoxilimoneno	32
Figura 20. Isómeros <i>cis</i> y <i>trans</i> -8,9-epoxilimoneno	33
Figura 21. Isómeros ópticos de <i>R</i> (+)-limoneno	36
Figura 22. Sitios de <i>R</i> (+)-limoneno susceptibles de un ataque oxidativo	37
Figura 23. Microreactor tipo Batch	45
Figura 24. Cromatógrafo de gases Hewlett Packard HP 6890 <i>Series</i> GC System (Paloalto, CA, USA)	48
Figura 25. Cromatógrafo de gases <i>Agilent Technologies</i> 6890N <i>Network Serie</i> GC acoplado a un detector selectivo de masas (<i>MSD</i>) <i>Agilent Technologies</i> 5975C y un inyector automático <i>Agilent Technologies</i> HP 7683B <i>Series</i>	50
Figura 26. Espectro continuo para la lámpara de luz halógena (visible) sin filtro químico. (Phoenix 220 V), $\lambda > 380$ nm	56
Figura 27. Espectro continuo para la lámpara de luz halógena (visible) (Phoenix 220 V) con filtro químico ($K_2Cr_2O_7$ 1M) , $\lambda > 520$ nm	57
Figura 28. Concentración del producto generado a partir de la fotólisis del actinómetro químico (Sal de Reinecke)	58

Figura 29. Espectro de masas de <i>R</i> -(+)-limoneno (EI, 70eV)	61
Figura 30. Espectro de masas de (+)-óxido de limoneno (EI, 70eV)	62
Figura 31. Espectro de masas de <i>R</i> -(-)-carvona (EI, 70eV)	64
Figura 32. Conversión de <i>R</i> -(+)-limoneno empleando luz visible ($\lambda > 520$ nm), 10 mg de TiO ₂ y O ₂	87
Figura 33. Cromatograma de los productos de foto-oxidación de <i>R</i> -(+)-limoneno con 10,5 mg de TiO ₂ , luz visible ($\lambda > 520$ nm) y O ₂ después de 3 horas de reacción	87
Figura 34. Cromatograma de los productos de foto-oxidación de <i>R</i> -(+)-limoneno con 10,5 mg de TiO ₂ , luz visible ($\lambda > 520$ nm) y O ₂ después de 4 horas de reacción	88
Figura 35. Conversión de <i>R</i> -(+)-limoneno en función de su concentración empleando luz visible ($\lambda > 520$ nm), 10 mg de TiO ₂ y O ₂	91
Figura 36. Influencia de la masa de fotocatalizador en la conversión inicial de <i>R</i> -(+)-limoneno en los ensayos fotocatalíticos con luz visible ($\lambda > 520$ nm), y O ₂	92
Figura 37. Cromatograma de los productos obtenidos en la foto-oxidación de <i>R</i> -(+)-limoneno empleando 10 mg de dióxido-dibromo (4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de Mo ^(VI) /TiO ₂ , luz visible ($\lambda > 520$ nm) y O ₂	96
Figura 38. Curva de calibración de SCN ⁻	134

- Figura 39.** Espectro UV/Vis de SCN^- a diferentes concentraciones; $\lambda_{\text{max}} = 452$ nm, para la lámpara Phoenix con filtro **135**
- Figura 40.** Concentración de SCN^- generado a partir de la fotólisis de la Sal de Reinecke de potasio, $\text{K}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_4]$, 0,01 [M] en función del tiempo para la lámpara Phoenix con filtro **136**
- Figura 41.** Espectro UV/Vis de SCN^- a diferentes concentraciones; $\lambda_{\text{max}} = 452$ nm, para la lámpara Phoenix sin filtro **138**
- Figura 42.** Concentración de SCN^- generado a partir de la fotólisis de la Sal de Reinecke de potasio, $\text{K}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_4]$, 0,01 [M] en función del tiempo para la lámpara Phoenix sin filtro **138**
- Figura 43.** Curva de calibración para *R*(+)-limoneno en bajas concentraciones **144**
- Figura 44.** Curva de calibración para *R*(+)-limoneno en altas concentraciones **144**
- Figura 45.** Curva de calibración para *R*(-)-carvona en bajas concentraciones **146**
- Figura 46.** Curva de calibración para *R*(-)-carvona en altas concentraciones **146**
- Figura 47.** Curva de calibración para (+)-*cis*-óxido de limoneno en bajas concentraciones **148**
- Figura 48.** Curva de calibración para (+)-*cis*-óxido de limoneno en altas concentraciones **148**
- Figura 49.** Curva de calibración para (+)-*trans*-óxido de limoneno en bajas concentraciones **150**

Figura 50. Curva de calibración para (+)-*trans*-óxido de limoneno en altas concentraciones **150**

Figura 51. Curva de calibración de *R*-(+)-limoneno para la evaluación de la carga del sustrato **151**

LISTA DE ESQUEMAS

	Pág.
Esquema 1. Rutas de fragmentación de <i>R</i> (+)-limoneno	61
Esquema 2. Rutas de fragmentación de <i>cis</i> y <i>trans</i> (+)-óxido de limoneno	63
Esquema 3. Rutas de fragmentación de <i>R</i> (-)-carvona	65

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo 1. Determinación del flujo fotónico incidente para la lámpara halógena (visible), $\lambda > 520$ nm	125
Anexo 2. Información acerca de <i>R</i> -(+)-limoneno	140
Anexo 3. Patrón de Hidrocarburos	142
Anexo 4. Curvas de calibración para los compuestos identificados	143
Anexo 5. Curva de calibración de <i>R</i> -(+)-limoneno para la evaluación de la carga de sustrato	151
Anexo 6. Cromatogramas y espectros de masas de las pruebas de fotooxidación de <i>R</i> -(+)-limoneno con 10 mg de catalizador de $\text{Mo}^{(\text{VI})}\text{O}_2/\text{TiO}_2$, con luz visible ($\lambda > 520$ nm), en atmósfera de O_2 y N_2	152

ABREVIATURAS

BV	Banda de valencia
BC	Banda de conducción
e⁻	Electrón
(e⁻/h⁺)	Par electrón-hueco
TiO₂	Dióxido de titanio (IV)
TiO₂-P-25	TiO ₂ Degussa P-25
eV	Electrón-volt
nm	Nanómetros
Pt	Platino
Au	Oro
Ag	Plata
Pd	Paladio
Rh	Rodio
Cr	Cromo
Fe	Hierro
V	Vanadio
Mo	Molibdeno
FS	Fotosensibilizador
Mo^(VI)O₂	Dioxo-complejo de molibdeno (VI) soportado sobre el TiO ₂
PoM	Porfirina metálica
FcM	Ftalocianina metálica
CICAT	Centro de Investigación en Catálisis
GC	Gas Chromatography (Cromatografía de gases)
GC-MS	Gas Chromatography-Mass Spectrometry (Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas)

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada).
LDD	Limit of Detection (Límite de Detección).
LOQ	Limit of Quantitation (Límite de Cuantificación).
MSD	Mass Selective Detector (Detector selectivo de masas).
R_f	Factor de respuesta.
TIC	Total Ion Current (Corriente Iónica Total).
UIS	Universidad Industrial de Santander
UV	Radiación Ultravioleta
UV-vis	Radiación ultraviolet-visible
I_o	Flujo fotónico incidente
t_R	Tiempo de retención
DMSO	Dimetilsulfóxido
bp	2,2'-Bipiridina
Ln	Ligando orgánico
ppm	Concentración en partes por millón
M	Concentración en moles por litro
SCN⁻	Ión tiocianato

RESUMEN

TÍTULO: Foto-oxidación Catalítica de *R*-(+)-limoneno por el dioxo-dibromo-(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de Mo^(VI) soportado en dióxido de titanio (Degussa P-25)*

Autores: Maribel Sánchez González y Carlos Manuel Flórez Pérez**

Palabras Clave: Oxo-transferencia, oxidación selectiva, complejo de Mo^(VI)O₂, *R*-(+)-limoneno, fotocatalizador, TiO₂.

CONTENIDO: El complejo dioxo-dibromo-(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de Mo^(VI) anclado sobre la matriz semiconductor de TiO₂ (DG-25) fue sintetizado y caracterizado por el Doctor *Carlos Páez*. Su reactividad como un agente de transferencia de átomos de oxígeno fue evaluada bajo luz visible ($\lambda > 520$ nm) sobre el *R*-(+)-limoneno (monoterpeno susceptible de oxidación) y comparado con el comportamiento del TiO₂ en atmósfera de O₂ y condiciones ambientales de presión y temperatura. Las reacciones se hicieron a escala laboratorio en un fotoreactor tipo batch de 10 mL y solvente acetonitrilo.

La formación de varios productos de oxidación con el TiO₂ fué una indicación de una *reacción no selectiva*, originada posiblemente por la generación de especies radicales, a diferencia del fotocatalizador Mo^(VI)O₂/TiO₂, con el cual se observó principalmente la formación de 3 productos de oxidación: (+)-*cis*-óxido de limoneno, (+)-*trans*-óxido de limoneno y *R*-(-)-carvona y un aumento de la actividad catalítica hacia la formación de la *R*-(-)-carvona (S = 53,12%), lo que indicaría estar en concordancia con *un proceso de oxo-transferencia*, es decir el anclaje del dioxo-Mo evita la dimerización y posiblemente se da un efecto sinérgico entre el complejo y el TiO₂, en presencia de la luz visible.

Los productos fueron identificados y cuantificados por Cromatografía de Gases con detectores FID y MSD.

Según estos resultados es posible considerar a futuro un proceso de foto-oxidación de *R*-(+)-limoneno empleando luz visible ($\lambda > 520$ nm) y O₂ en condiciones ambientales de presión y temperatura a nivel industrial.

* Trabajo de Grado.

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Fernando Martínez

ABSTRACT

TITLE: Catalytic Photo-oxidation of R-(+)-limonene by Molybdenum^(VI) dioxo-dibromo-(4,4'-dicarboxylato-2,2'-bipyridine) anchored on TiO₂ (Degussa P-25)*

AUTHORS: Maribel Sánchez González y Carlos Manuel Flórez Pérez**

KEY WORDS: Oxotransfer, selective oxidation, dioxo-molybdenum complex, R-(+)-limonene, fotocatalyst, TiO₂.

DESCRIPTION: The molybdenum(VI) dioxo-dibromo-(4,4'-dicarboxylato-2,2'-bipyridine) complex anchored on solid matrix TiO₂ (DG-25) it was synthesized and characterized by *Doctor Carlos Páez*. Its reactivity as an oxygen atom transfer agent was evaluated toward R-(+)-limonene (susceptible oxidation monoterpene) under visible light irradiation ($\lambda > 520$ nm) and it was compared with the TiO₂ under atmosphere of O₂ and environmental conditions of pressure and temperature. The reactions became on scale laboratory in a batch fotoreactor (10 mL) and acetonitrile solvent.

The formation of several oxidation products with TiO₂ was an indication of a *nonselective reaction*, possibly originated by the generation of radical species, unlike the Mo(VI)O₂/TiO₂ fotocatalyst, the mainly formation of 3 oxidation products were observed: (+)-*cis*-limonene oxide, (+)-*trans*-limonene oxide and R(-)-carvone and an increase of the catalytic activity towards the formation of the R(-)-carvone ($S = 53.12\%$), which indicated to be in agreement with a *oxo-transference process*, that is to say the anchoring of dioxo-Mo complex on a TiO₂ solid matrix prevent the formation of inactive Mo(V) μ -oxo dimers and possibly it occurs to a synergic effect between the complex and the TiO₂, in the presence of the visible light irradiation. The formed products were resolute and its characterization was made by gas chromatography coupled to FID and MSD type detectors. According to these results, we consider possible to future the photo-oxidation process using visible light irradiation ($\lambda > 520$ nm) and O₂ in environmental conditions of pressure and temperature at industrial level.

* Work of Grade.

** Faculty of Science. School of Chemistry. Fernando Martínez

INTRODUCCIÓN

Un semiconductor al irradiarse con fotones de longitud de onda adecuada produce la transferencia de sus electrones (e^-) de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC), generando el par electrón-hueco (e^-/h^+). Parte de estos electrones y huecos fotogenerados migran hacia la superficie de las partículas, en donde pueden participar en reacciones de oxido-reducción (proceso fotocatalítico) o simplemente recombinarse retornando el material a su estado original [1, 2].

El dióxido de titanio, TiO_2 , es el semiconductor más empleado debido a su reconocida fotoactividad, su estabilidad con respecto a la fotocorrosión y a la corrosión química, no toxicidad (biológica y química) y por su bajo costo. La forma comercial Degussa de TiO_2 más popular en aplicaciones fotocatalíticas es el denominado P-25 y contiene alrededor del 75% de anatasa [ΔE (band-gap) = 3,23 eV, 380 nm] y el 25% de rutilo [ΔE (band-gap) = 3,02 eV, 413 nm]. Aunque presenta una excelente fotoactividad, su actividad fotocatalítica se limita a la irradiación con longitudes de onda en la región ultravioleta UV ($\lambda < 400$ nm) [3-5], limitándose así la utilización de la energía solar, donde la UV representa entre el 3 y 5 % del espectro solar total.

Diferentes modificaciones de TiO_2 se han ensayado para la generación de especies activas por acción de la luz visible. Entre éstas se destacan la deposición de metales nobles (Pt, Au, Ag, Pd o Rh), el dopaje con metales de transición (Cr, Fe, V, Mo) [6-8], la fotocatalisis asistida por potencial (electrofotocatálisis) [9, 10] y el anclaje de compuestos de coordinación llamados fotosensibilizadores, (FS) (porfirinas metálicas (PoM), ftalocianinas (FcM), antocianinas, complejos de

Rutenio (II), etc) [11-18]. La deposición de metales nobles busca disminuir la recombinación de los pares (e^-/h^+), mientras el dopaje con metales de transición y la fotosensibilización buscan extender el rango de activación del fotocatalizador hacia la región visible ($\lambda > 400$ nm) (Figura 16) [6-8, 11-18].

En la fotosensibilización se aprovecha la energía del visible para inducir una reacción de transferencia de electrones desde el fotosensibilizador ($\lambda > 400$ nm) hacia la banda de conducción del semiconductor, originando de esta manera la formación de especies activas de oxígeno, las cuales finalmente reaccionan con compuestos orgánicos por medio de transformaciones fotoredox [19, 20].

Los estudios han indicado que el tipo de fotocatalizador, así como el método de preparación, son parámetros que influyen en la eficiencia del proceso fotocatalítico [5]. Si bien la gran mayoría de estudios fotocatalíticos con materiales basados en TiO_2 [21] está relacionada con la degradación de iones inorgánicos (cianuro, metales pesados, detergentes) y compuestos orgánicos en solución acuosa (fenoles, colorantes, pesticidas) [1, 3, 18, 20, 22-24] y en medios biológicos infectados [25]. Sin embargo son pocos los trabajos realizados sobre oxidaciones fotocatalíticas selectivas utilizando el TiO_2 [26-41].

Por otra parte, la obtención de compuestos bio-miméticos que permitan procesos: oxidativamente selectivos, eficientes y ambientalmente amigables, surge como uno de los retos de la comunidad científica de hoy en día. En la búsqueda de sistemas inspirados en la naturaleza que puedan ser utilizados para el diseño de nuevos catalizadores, las molibdeno-enzimas (la xantina oxidasa*, la sulfito oxidasa*, la nitrato reductasa*...) muestran ser unas excepcionales bio - moléculas de referencia [42, 43]. Esta clase de enzimas* llamadas *oxotransferasas* [44, 45]

se caracterizan por catalizar reacciones de transferencia selectiva de átomos de oxígeno (TAO) hacia o desde diferentes moléculas orgánicas, siendo la función Mo=O la principal responsable de estos procesos.

La literatura menciona que el grupo metal-oxo es susceptible a ataques nucleofílicos [46], por tal razón se han sintetizado y evaluado un gran número de compuestos (homólogos a las enzimas oxotransferasas), con diversos ligandos, tales como: piranopterinditiolato, ditiocarbamato, tiociano, tripirazolilborato, $\text{Mo}(\text{O})_2(\text{CN})_4^-$, $\text{Mo}(\text{O})_2\text{X}_2(2,2'\text{-bipiridinas-4,4'\text{-disustituídas})$, etc en reacciones de oxotransferencia [47-52].

En los sistemas catalíticos, llamados “biomiméticos”, los ligandos unidos al centro metálico [molibdeno-(Mo)], además de ofrecer el efecto protector, permiten una transferencia electrónica de forma similar al papel que cumple parte de la estructura proteica en las enzimas. Además el soporte de estos sistemas catalíticos en matrices inorgánicas puede permitir una mayor estabilidad química y térmica [53] debido al efecto cooperativo entre el soporte y el complejo activo, principalmente bajo condiciones de oxidación.

Este trabajo experimental consistió en evaluar la actividad oxidativa de dioxo-dibromo(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de $\text{Mo}^{(\text{VI})}$ soportado en TiO_2 (Degussa P-25) utilizando luz visible ($\lambda > 520 \text{ nm}$) y O_2 atmosférico aprovechando la capacidad del semiconductor para fotogenerar e^- y así facilitar la salida del oxígeno de la unidad Mo=O y permitir la oxidación selectiva de *R*-(+)-limoneno en condiciones ambientales de presión y temperatura.

El trabajo se realizó con el financiamiento del proyecto: “Estudio de la Fototransferencia de Oxígeno con $\text{Mo}^{(\text{VI})}\text{O}_2\text{Ln}$ anclados en TiO_2 , código 5166 de la VIE-UIS.

1. MARCO DE REFERENCIA

1.1. Antecedentes Bibliográficos

Debido al papel tan importante que juega el molibdeno en diferentes procesos metabólicos de plantas y animales superiores, se decidió estudiar la función de Mo^{IV, V, VI} en procesos bioquímicos redox [54], así como la preparación de compuestos de dioxo-molibdeno (VI), Mo^(VI)O₂.

La importancia de la función MoO₂ radica en que además de la polaridad intrínseca de uno de los grupos Mo^{δ+}=O^{δ-}, es posible que el segundo enlace metal-oxo geminal le transfiera parcialmente densidad de carga, dándole un carácter de triple enlace del tipo Mo≡O⁺. Este proceso disminuye la basicidad del átomo de oxígeno terminal, haciéndolo más susceptible a ataques nucleofílicos [46], lo cual favorece la salida de un átomo de oxígeno a partir de la unidad MoO₂. Otra propuesta para explicar la salida del oxígeno está asociada a una transferencia de e⁻ hacia el grupo Mo=O a partir de una molécula análoga “vecina” (Figura 1), denominado “efecto de proximidad”, propuesto por el profesor Arzoumanian H. [51], con base en sus trabajos sobre la capacidad oxidativa de complejos del tipo Mo(O)₂(CN)₄⁼.

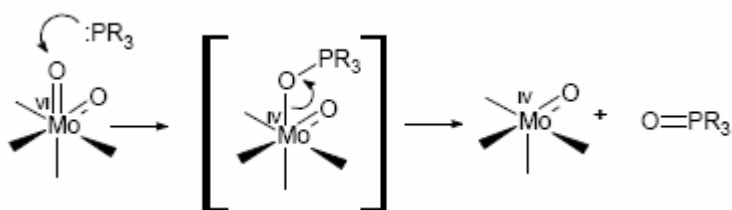
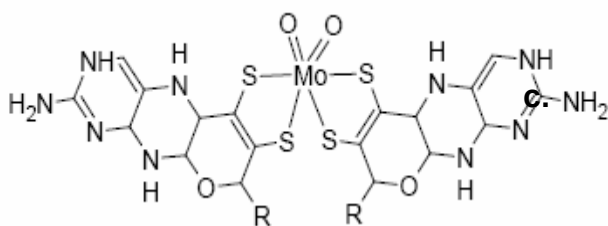
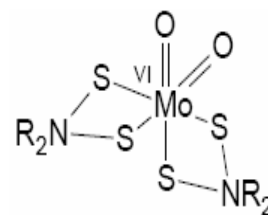


Figura 1. Efecto de proximidad

Se han sintetizado modelos de los centros activos de distintas familias de oxotransferasas como la sulfito oxidasa, la DMSO reductasa y la xantina oxidasa con ligandos del tipo piranopterinditiolato (Figura 2a) [47], ditiocarbamato (Figura 2b, donde R=metil, etil, *n*-propil, *n*-butil) [50, 55] y se ha mostrado mediante estudios espectroscópicos: XAS, EXAFS... etc que la función $\text{LnMo}^{\text{VI}}=\text{O}$ es la responsable de la oxidación del sustrato S (figura 2c): transfiere su átomo de oxígeno y se reduce a LnMo^{IV} y la unidad dioxo-molibdeno se recupera a partir de un compuesto oxodonor (DO) [56, 57].



a.



b.

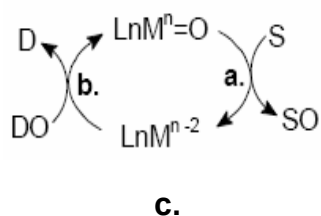


Figura 2. Dioxo-complejos de $\text{Mo}^{(\text{VI})}$ con ligandos: **a.** Piranopterinditiolato. **b.** Ditiocarbamato. **c.** Transferencia de átomo de oxígeno catalizada por los centros MoO_2

También se ha evidenciado que se favorece la entrega del oxígeno estructural hacia compuestos orgánicos tales como la fosfina, con complejos del tipo $\text{Mo}(\text{O})_2\text{X}_2(2,2'$ -bipiridinas-4,4'-disustituídas) [56, 57] debido a la alta densidad electrónica generada por el ligando bipyridínico, alrededor de la esfera de coordinación del $\text{Mo}^{(\text{VI})}$ (Figura 3).

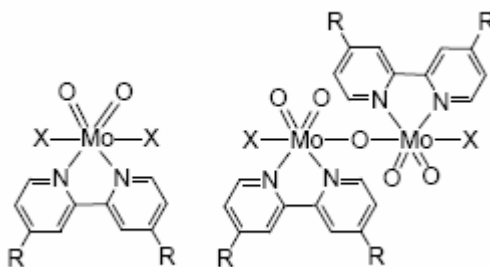


Figura 3. Mono y dímero de dioxo- $\text{Mo}^{(\text{VI})}$: R = -H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, Cl, NO_2 , $-\text{CO}(\text{OCH}_3)$, COOH , COCl , etc; X = Cl, Br, SCN

Desafortunadamente la utilización de ligandos pequeños como el ditiocarbamato (Figura 2b) y el tiociano en los complejos sintetizados ha llevado a la formación de un dímero μ -oxo-enlazado de $\text{Mo}^{(\text{V})}$ por la reacción entre los centros $\text{Mo}^{(\text{VI})}$ y $\text{Mo}^{(\text{IV})}$ (Figura 4 ii: reacción de auto-oxidación/reducción) [58, 59]. Este dímero es termodinámicamente estable pero oxidativamente inactivo, contrariamente a lo

observado en las enzimas, donde no se evidencia la formación de éste dímero [47-49].

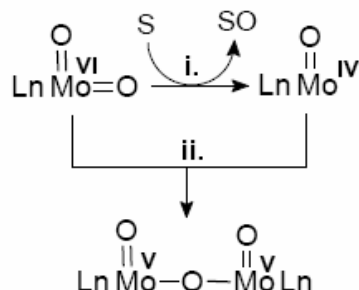


Figura 4. i). Transferencia de un átomo de oxígeno. ii) Consecutiva formación del dímero μ -oxo-enlazado de $\text{Mo}^{\text{(V)}}$ inactivo. L= ditiocarbamato ($n=2$), tiociano ($n=4$)

Como resultado de estas observaciones se han empleado complejos de $\text{Mo}^{\text{(VI)}}\text{O}_2$ con ligandos muy voluminosos como grupos *ter*-butil en las posiciones 4 y 4' de los ligandos bipyridínicos (Figura 3) [57], evitándose eficientemente la formación de “clusters” del tipo Mo_2 unidos por la función μ -oxo.

En el desarrollo de la síntesis y caracterización de modelos de centros activos de metaloenzimas, Arzoumanian y *col.* [56-64] prepararon una nueva serie de complejos bipyridínicos de $\text{Mo}^{\text{(VI)}}$ del tipo $\text{Mo}(\text{O})_2\text{X}_2(2,2'$ -bipiridinas-4,4'-disustituídas) (Figura 7: d, e y f), estudiando su actividad catalítica. El uso de ligandos voluminosos favoreciéndose también la entrega del oxígeno estructural debido a la alta densidad electrónica generada por el ligando bipyridínico alrededor de la esfera de coordinación del $\text{Mo}^{\text{(VI)}}$ (Figura 3).

Se determinó un aumento en la capacidad de oxo-transferencia 300 veces mayor a la de complejos análogos iónicos, en la oxidación selectiva de sustratos

orgánicos tales como: aril-alcanos, olefinas, alcoholes primarios y secundarios entre otros. Estructuralmente se determinó que estas ventajas son también consecuencia de un efecto *trans* de los ligandos bipyridínicos sobre el grupo Mo=O [51, 56-64], pero se usó el DMSO como donador de oxígeno, ocurrió la formación del dímero inactivo y se realizó en fase líquida.

Con el fin de evitar la dimerización del complejo en solución, se estudió su inmovilización sobre diferentes matrices inorgánicas: silicatos (Figura 5 A) [65, 66], zeolitas (Figura 5 B), hidrotalcitas (Figura 5 D) [67, 68] y óxido de titanio (IV) (Figura 5 C) [41, 69], además de emular el papel protector del andamiaje protéico.

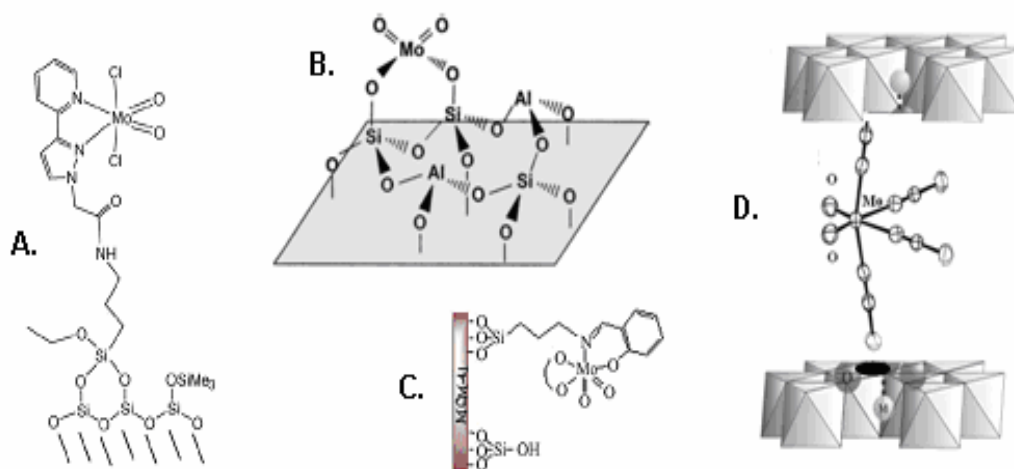


Figura 5. Inmovilización de dioxo-complejos de Mo^(VI) sobre matrices inorgánicas

Con estos nuevos sistemas se han alcanzado niveles catalíticos en la oxotransferencia, pero ha sido indispensable el empleo de agentes de transferencia de oxígeno (DO, figura 2c) como el yodossilbenceno (PhIO), el peróxido de hidrógeno (H₂O₂), el tert-butilhidroperóxido (t-ButOOH), sulfóxidos (DMSO) y N-óxidos.

Sin embargo el empleo de oxígeno molecular (O_2) como agente de transferencia de oxígeno, es un reto científico y tecnológico hoy en día. En la actualidad se emplean diferentes óxidos metálicos: $VOPO_4$, Ti_2O_3 , Li_2O_3 , MoO_3/Al_2O_3 , etc en procesos de oxotransferencia, pero se requiere la activación del oxígeno en condiciones extremas de presión y temperatura [70].

Para la activación del O_2 molecular en condiciones ambientales el Centro de Investigación en Catálisis, CICAT-UIS, laboratorio de Fotocatálisis, ha empleado catalizadores bio-inspirados en el citocromo P-450: sistemas que excitan reductivamente el oxígeno molecular a partir de un flujo electrónico ($O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\cdot-}$) [71]. Por ejemplo: ftalocianinas (FcM) o porfirinas metálicas (PoM), inmovilizadas sobre α -fosfato de zirconio [72], hidrotalcitas [73] y zeolitas [74]. Además fotocatalíticamente se ha utilizado el TiO_2 puro [75] y sensibilizado (con FcM, PoM, complejos de Rutenio (II), antocianinas) [11-18], en la fotogeneración de carga para la formación del $O_2^{\cdot-}$ [76, 77] y degradación de contaminantes orgánicos [1-3, 17, 18,].

En el trabajo de investigación de Doctorado en Química, titulado “Transferencia de Átomos de Oxígeno Fotocatalizada por Complejos dioxo-dibromo(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de $Mo^{(VI)}$ anclados sobre TiO_2 ” realizado en el Centro de Investigación en Catálisis, CICAT, por Carlos A. Páez M. y col. [78], se estudió el anclaje del complejo $Mo^{(VI)}O_2$ sobre el TiO_2 para evitar la formación del dímero y aprovechar el flujo electrónico fotogenerado (Figura 8).

Se realizó la síntesis y caracterización de diversos ligandos 2,2'-bipiridínicos (Figura 6), entre ellos el ligando diácido 4,4'-dicarboximetoxi-2,2'-bipiridina (Figura 6d), el cual fue utilizado posteriormente para la síntesis del complejo dioxo-

dibromo(4,4'-dicarboximetoxi-2,2'-bipiridina) de $\text{Mo}^{(\text{VI})}$, $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2(4,4'\text{dicarboximetoxi-2,2'-bipiridina})$ (Figura 7d), luego inmovilizado sobre TiO_2 , (Figura 8a). Como referencia estructural, se evaluó también el dioxo-complejo de $\text{Mo}^{(\text{VI})}$ libre, $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2(4,4'\text{dicarboximetoxi-2,2'-bipiridina})$, en la foto-oxidación de varios compuestos orgánicos: trifenilfosfina**, etilbenceno**, tetralina** y cumeno** mostrando que el $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2(4,4'\text{dicarboximetoxi-2,2'-bipiridina})/\text{TiO}_2$ tuvo una capacidad catalítica de oxo-transferencia hacia los sustratos anteriormente mencionados**, hasta 10 veces superior a la de su análogo en fase homogénea.

Se empleó luz visible ($\lambda > 520 \text{ nm}$), para aprovechar la capacidad del semiconductor de fotogenerar electrones y facilitar la salida del oxígeno estructural, $\text{Mo}=\text{O}$ y/o de fotoactivar el O_2 para la regeneración del centro catalítico bajo condiciones ambientales.

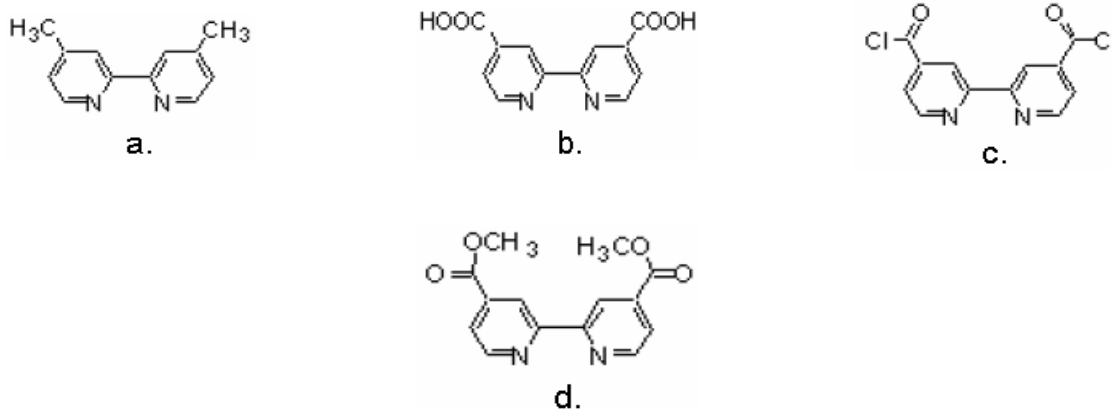


Figura 6. Ligandos 2,2'-bipiridínicos. **a.** Ligando 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina. **b.** Ácido 2,2'-bipiridín-4,4'-dicarboxílico. **c.** Ligando 4,4'-di(carbonil cloruro)-2,2'-bipiridina. **d.** Ligando 4,4'-dicarboximetoxi-2,2'-bipiridina

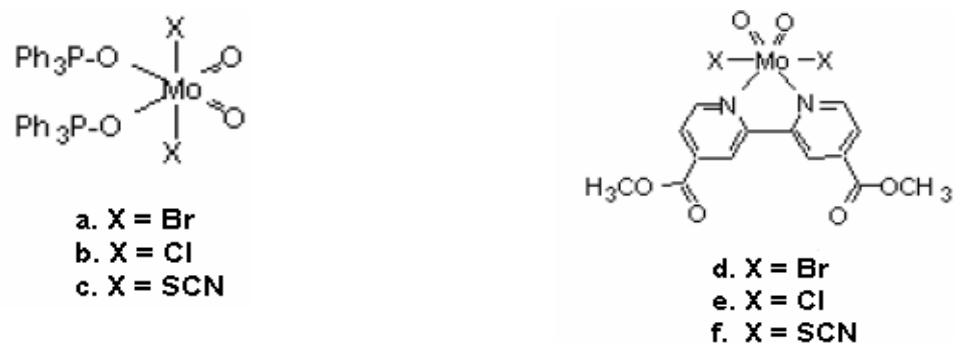


Figura 7. Dioxo-complejos de Mo^(VI). **a.** dioxo-dibromo- di(óxido de trifenilfosfina) de Mo^(VI). **b.** dioxo-dicloro-di(óxido de trifenilfosfina) de Mo^(VI). **c.** dioxo-ditiociano-di(óxido de trifenilfosfina) de Mo^(VI). **d.** dioxo-dibromo-(4,4'-dicarboximetoxi-2,2'-bipiridina) de Mo^(VI). **e.** dioxo-dicloro-(4,4'-dicarboximetoxi-2,2'-bipiridina) de Mo^(VI). **f.** dioxo-ditiociano-(4,4'-dicarboximetoxi-2,2'-bipiridina) de Mo^(VI)

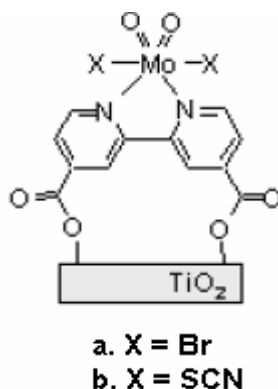


Figura 8. Dioxo-complejos de Mo^(VI) soportados en TiO₂ Degussa P-25. **a.** dioxo-dibromo-(4,4'-dicarboximetoxi-2,2'-bipiridina) de Mo^(VI)/TiO₂. **b.** dioxo-ditiociano-(4,4'-dicarboximetoxi-2,2'-bipiridina) de Mo^(VI)/TiO₂

Además del TiO₂ Degussa P-25, se utilizaron diferentes matrices inorgánicas de TiO₂ mesoporoso sintetizadas también por Carlos A. Páez M. y col. [78] preparadas por diferentes métodos: **i).** *vía sol-gel pH neutro (TiO₂-sg-xx)* donde xx = 350 °C, 410 °C y 450 °C, **ii).** *TiO₂ mesoporoso con arquitectura definida de poro (m-TiO₂-gas)* donde gas = aire y O₂ y **iii).** *TiO₂ mesoporoso preparado en fase CO₂*

supercrítico (TiO_2 -SC), los cuales se evaluaron en la oxidación fotocatalítica selectiva de los 4 compuestos orgánicos mencionados anteriormente*, obteniéndose resultados prometedores, atribuidos a una sinergia entre el dioxo-complejo y la matriz semiconductor. Es decir se logró llevar la reacción en fase heterogénea y en condiciones ambientales de temperatura y presión, éstas condiciones pueden permitir el uso de estos fotocatalizadores en la síntesis de química fina, para obtener productos de oxidación selectiva fotocatalíticamente.

Por otra parte, el uso de *R*-(+)-limoneno como producto de partida para obtener compuestos oxigenados de alto valor agregado ha sido usado ampliamente. Aunque es necesario aclarar que no se tienen referencias de la literatura del uso de catalizadores de tipo $Mo^{(VI)}O_2 / TiO_2$ en la oxidación de *R*-(+)-limoneno.

En la Universidad Industrial de Santander, (UIS), se han adelantado algunos trabajos con respecto a la oxidación de *R*-(+)-limoneno empleándose varios catalizadores y formas activas de oxígeno molecular [79-86]. Sin embargo, no se ha estudiado su foto-oxidación catalítica.

La literatura reporta diferentes productos de la oxidación de *R*-(+)-limoneno obtenidos por distintos procesos y catalizadores (Figura 9), entre ellos, los mayoritarios son:

Isómeros *cis* y *trans* -1,2-epoxilimoneno [79, 80, 82, 87-90]

Isómeros *cis* y *trans* -8,9-epoxilimoneno [88-90]

Isómeros *cis* y *trans* - carveol [79, 80, 87]

Isómeros R y S carvona [79, 80, 82, 87, 89]

Diepoxilimoneno [89, 90]

Verbenona [87]

Aldehído perílico [87]

Alcohol perílico [87]

Isopiperitenona [83]

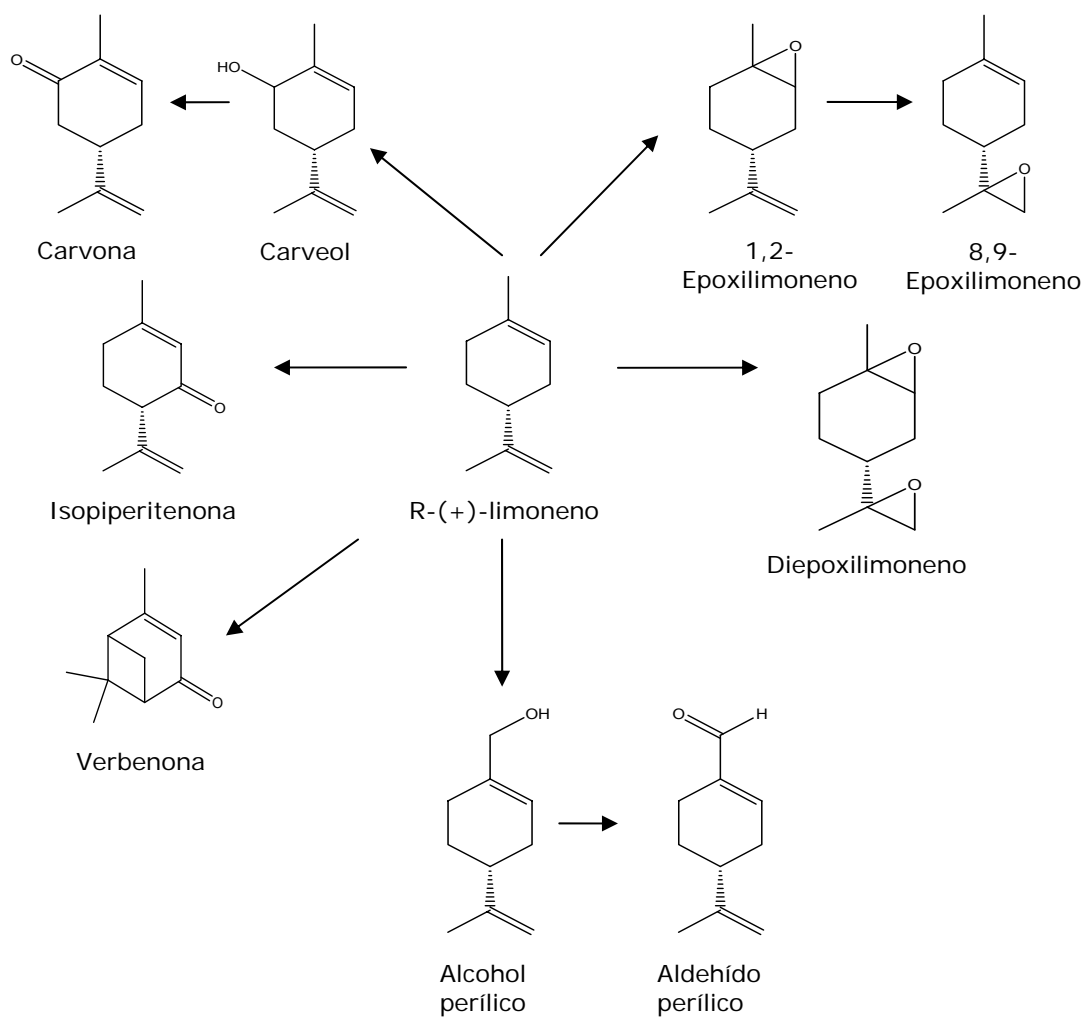


Figura 9. Productos mayoritarios en la oxidación catalítica de *R*-(+)-limoneno

1.2. Marco Teórico

1.2.1. *Fotocatálisis*

La **fotocatálisis** es un proceso que genera una reacción química o produce un cambio en la proporción de sus productos debido a la acción que tiene la luz sobre una sustancia llamada **fotocatalizador o semiconductor** el cual absorbe cuantos de luz, provocándose en su superficie reacciones de óxido-reducción, las cuales generan radicales libres muy reactivos, los cuales reaccionan con las especies a su alrededor, rompiendo algunos enlaces moleculares y reduciendo u oxidándolas hasta convertirlas en especies menos complejas. Este fotocatalizador forma parte de las interacciones intermedias y regenera su composición química después de cada ciclo al final de la reacción [1, 2, 8, 19].

1.2.2. *Procesos fotocatalíticos*

Los **procesos fotocatalíticos** se basan en la doble aptitud que tienen los fotocatalizadores, tales como el TiO_2 , ZnO , CdS , Fe_2O_3 , FeOOH , ZnS , etc, para adsorber reactivos y absorber fotones de manera simultánea lográndose llevar a cabo en fase homogénea o heterogénea [1, 2].

La excitación producida por la absorción de fotones constituye el paso inicial de activación del fotocatalizador. La energía del fotón es absorbida por el fotocatalizador y no por los reactivos, a diferencia de un proceso fotoquímico en fase adsorbida [1].

En la **fotocatálisis homogénea**, el fotocatalizador (frecuentemente hierro) está disuelto en el agua o en el solvente por lo que todos los elementos que intervienen en la reacción se encuentran en la misma fase **[91]**.

En la **fotocatálisis heterogénea**, el fotocatalizador o sólido no se encuentra disuelto en el solvente (fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha), por lo que todos los elementos que intervienen en la reacción se encuentran en dos fases. En la región interfacial sólido/líquido o sólido/gas **[91]** tienen lugar las reacciones oxidación y reducción de sustratos orgánicos, sin que el fotocatalizador sufra cambios químicos.

La fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas de contaminantes. De otro modo, la posibilidad de la utilización de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medioambiental, constituyéndose este proceso, como un claro ejemplo de tecnología sostenible **[92]**.

La fotocatalisis heterogénea forma parte de los llamados Procesos de Oxidación Avanzados (POA) o Tecnologías de Oxidación Avanzadas (TAO), procesos que producen especies de oxígeno activo, las cuales son altamente oxidantes en cantidades suficientes para mineralizar la materia orgánica a dióxido de carbono, agua e iones inorgánicos. **[93]**. Este proceso se ha empleado en el tratamiento del agua y del aire **[23]**, en el aprovechamiento de fuentes alternas de energía como: la generación de hidrógeno y en la conversión de la energía solar mediante celdas fotovoltaicas **[20, 94, 95]**.

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos, semiconductores de banda ancha, particularmente, el TiO_2 , el cual presenta una alta estabilidad química que lo hace apto para trabajar en un amplio rango de pH, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A) [96, 97].

La excitación del semiconductor en un proceso fotocatalítico puede tener lugar de dos formas [98]:

1. Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
2. Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

Cuando un fotocatalizador o semiconductor se irradia con fotones cuya energía es igual o superior a la brecha de energía entre las bandas de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) ocurre la absorción de estos fotones produciéndose una excitación de los electrones (e^-) de niveles inferiores (BV) hacia niveles superiores (BC) [1, 2], para el caso del dióxido de titanio ésta brecha de energía es equivalente a ΔE (band-gap) = 3,23 eV y $\lambda = 380$ nm, para la fase anatasa y ΔE (band-gap) = 3,02 eV y $\lambda = 413$ nm para la fase rutilo [8] (Figura 10). Una vez excitado el fotocatalizador, en la banda de conducción quedan electrones libres (e^-) y en la banda de valencia quedan fotohuecos libres o agujeros positivos (h^+), a éstos se le conocen como pares electrón/hueco, (e^-/h^+), (ecuación 1) cuya vida media está en el rango de los nanosegundos [98]:



en este lapso de tiempo deben migrar a la superficie y reaccionar con especies adsorbidas (Figura 10 : procesos c y d) [98], (adsorción espontánea de reactivos (líquidos o gases)).

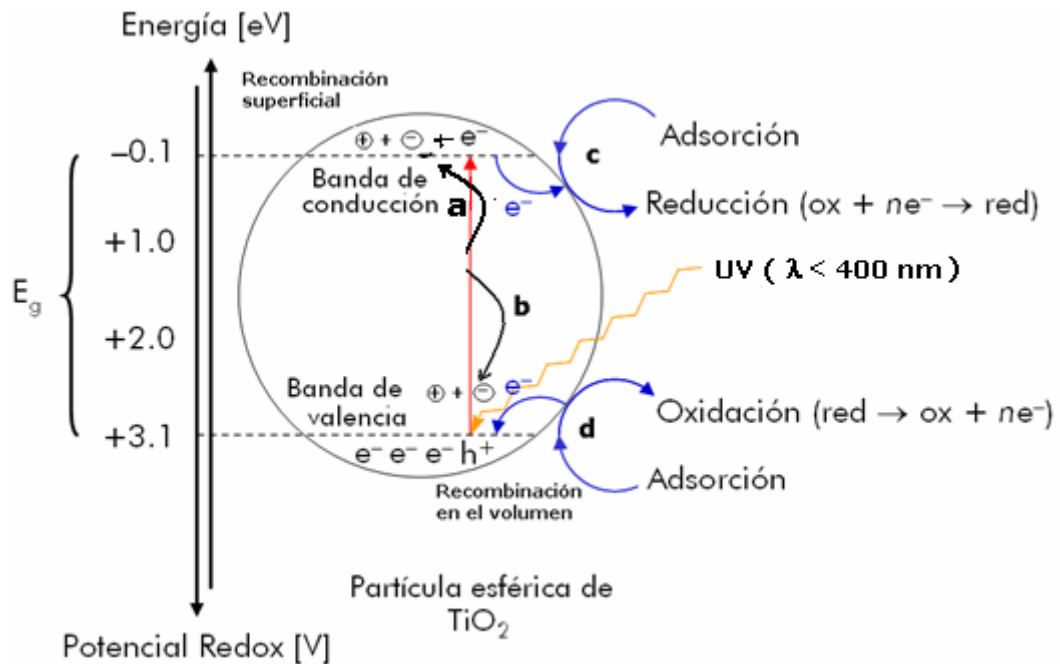
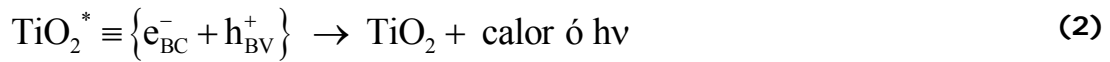


Figura 10. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación con su respectivo diagrama de bandas de energía para una partícula de TiO_2 en un proceso fotocatalítico [1, 23]

Los pares e^-/h^+ que no alcanzan a separarse y reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa térmicamente, llevándose a cabo ésta recombinación en la superficie y en el seno de la partícula (Figura 10: procesos a y b), reduciéndose de ésta manera la eficiencia del proceso [98], (ecuación 2):



Los h^+ son oxidados en la superficie del fotocatalizador por las sustancias orgánicas adsorbidas $Ox \rightarrow Red$. (ecuación 5) y en presencia de O_2 y agua reaccionan formando radicales hidroxilo, ($\cdot\text{OH}$), y $\cdot\text{HO}_2$, entre otras y los e^- de la banda de conducción inducen la reducción de moléculas oxidantes quimiadsorbidas en la superficie del fotocatalizador, (ecuación 3), que en presencia de O_2 , conducen a la formación de aniones superóxido $O_2^{\cdot-}$, $Red \rightarrow Ox$ [96, 97].

Los semiconductores generalmente presentan bandas de valencia con potencial oxidante (+1 a +3,5 V) y bandas de conducción moderadamente reductoras (+0,5 a -1,5 V) [96, 97].

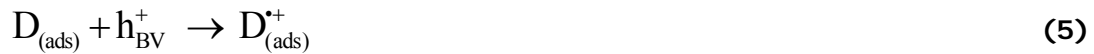
Transferencia de e^- hacia moléculasceptoras (banda de conducción):



En la oxidación fotocatalítica de un compuesto orgánico, el aceptor de e^- es generalmente O_2 disuelto en el medio de reacción: (ecuación 4)



Transferencia de h^+ hacia moléculas donoras (banda de valencia):



Cabe resaltar que la transferencia de h^+ corresponde a la transferencia de e^- desde las moléculas donoras hacia el semiconductor. Posteriormente, cada ión reacciona para formar los intermedios y luego los productos finales.

Es importante resaltar que estas dos semi reacciones deben ocurrir de manera conjugada para garantizar la electroneutralidad del sistema.

1.2.3. Termodinámica de los procesos fotocatalíticos

Los procesos fotocatalíticos que son termodinámicamente posibles en la superficie del TiO_2 están definidos por los potenciales redox de las bandas de conducción y de valencia. Para que se produzca la semi-reacción de reducción el potencial de los e^- de la BC debe ser más negativo que el de la molécula aceptora de electrones y para que se produzca la semi-reacción de oxidación, el potencial de los h^+ de la BV debe ser más positivo que el de la molécula donora de e^- .

Los potenciales redox de las bandas de conducción y de valencia del TiO_2 en fase anatasa se encuentran respectivamente en $-0,05$ V y $+3,2$ V vs. ENH (Electrodo Normal de Hidrógeno) a $pH = 0$ y $25^\circ C$ [99].

1.2.4. *Dióxido de titanio (IV)*

El dióxido de titanio (IV), TiO_2 se ha venido estudiando extensamente los últimos 25 años, debido a su amplia utilidad para la oxidación de compuestos contaminantes orgánicos e inorgánicos en agua y aire, incluyendo hidrocarburos, alcoholes, cloruros de alquilo, aromáticos [100, 101] y grupos cianuro en forma libres y complejos disueltos en agua [102], pesticidas [103], desechos industriales y caseros [104], por esto es el semiconductor más ampliamente usado en fotocatalisis debido a su notable fotoactividad, no toxicidad, estabilidad, bajo costo y gran disponibilidad comercial [20, 75, 94, 98, 105-107].

Es un semiconductor tipo-*n* y presenta tres formas de cristalización: rutilo, anatasa y brookita dependiendo del proceso para su obtención [23, 108] y se puede preparar por metodologías sol-gel, [109] mediante procedimientos oxidativos con tratamiento calorífico, deposición en fase vapor, entre otros [108, 110].

El rutilo es la fase termodinámicamente más estable y por ello la más común. La anatasa es la fase más activa pues presenta una mayor área superficial y una mayor densidad de sitios activos para la adsorción y la catálisis [1].

Existen diferentes marcas comerciales de dióxido de titanio: Aldrich, Degussa P-25, Degussa F387 y Hombikat UV100, etc, [108, 110, 111], pero la forma comercial más empleada en procesos de fotogeneración, separación y transporte de cargas es producida por la compañía Degussa, bajo el nombre P-25, la cual contiene alrededor del 75% anatasa y 25% rutilo, es decir, en una relación 4:1 respectivamente. Esta mezcla exhibe una mayor fotoactividad que cada una de

sus fases puras, [6, 112, 113] reflejando un efecto sinérgico entre ellas en la generación de electrones cuando actúa en la región UV del espectro electromagnético, también sirve como una matriz de referencia para la evaluación de nuevos fotocatalizadores semiconductores [92, 114].

La estructura de la superficie del TiO_2 se muestra en la Figura 11. Luego de su hidroxilación a través de la quimisorción disociativa del H_2O , en ella se forman dos clases de OH:

1. Aquellos en que el oxígeno está unido a un átomo de titanio (grupo A, Figura 11).
2. En donde el oxígeno está unido a dos átomos de titanio (grupo B, Figura 11) [92].

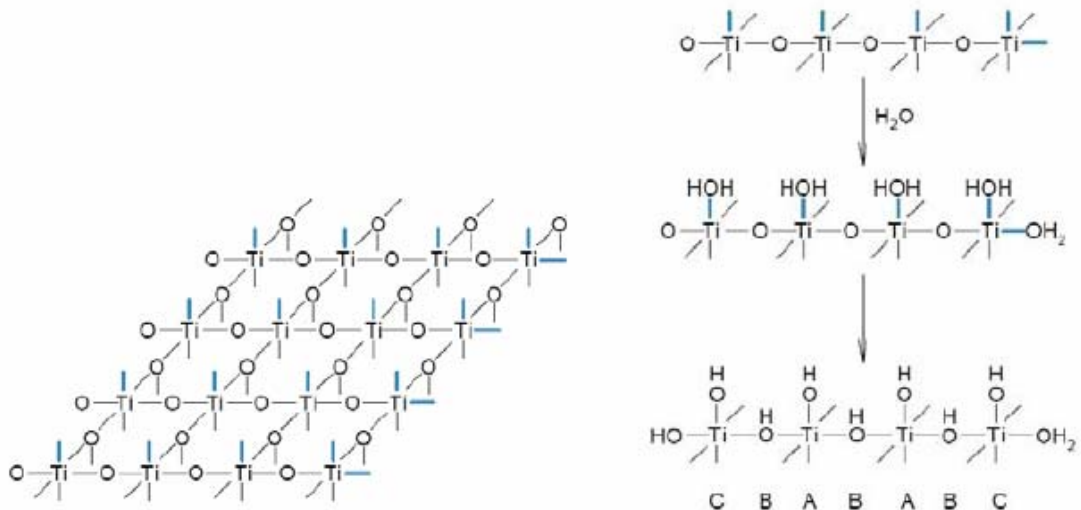


Figura 11. Superficie (001) de dióxido de titanio (IV) y esquema simplificado de su hidroxilación a través de la quimisorción disociativa del agua

El grupo A (grupo titanol) [20], es el que le da a la superficie el carácter anfotérico cuando está en suspensión en el agua.

1.2.5. *Sensibilización*

Buscando el aprovechamiento de la radiación solar con longitudes de onda predominantemente en la región visible e infrarroja (~96%) y la naturaleza química de la superficie del TiO₂, se ha evaluado el anclaje de complejos de coordinación fotoactivos [fotosensibilizadores (FS)] sobre el TiO₂ en el rango visible ($\lambda > 400$ nm) [17, 18].

Aunque la estrategia de **sensibilización** de los semiconductores empezó a estudiarse en los años setenta [115], el concepto generalizado de los **sensibilizadores** inyectando electrones en la banda de conducción del TiO₂ sólo fue introducido por Grätzel y *col* [116] en 1985.

Los **FS** son especies químicas fotosensibles que después de absorber radiación con determinada longitud de onda, pueden emitirla en su proceso de relajación de manera cuantizada para inducir reacciones químicas de óxido reducción, ya que transfieren energía [117] o electrones [118] a las especies químicas circundantes. Entre los FS comunes se tiene: la Rosa bengala, la clorofila, las ftalocianinas, las porfirinas, [11, 18] y otros complejos de coordinación.

La inmovilización de compuestos orgánicos e inorgánicos, sobre la superficie de un sólido, se ha logrado mediante enlaces covalentes, interacciones

electrostáticas, fisisorción, atrapamiento en cavidades e interacciones hidrofóbicas, (Figura 12) [95], demostrándose que el anclaje covalente es el más estable en condiciones oxidativas fuertes (que implica la presencia de radicales) y bajo irradiación UV-vis, (figura 12a).

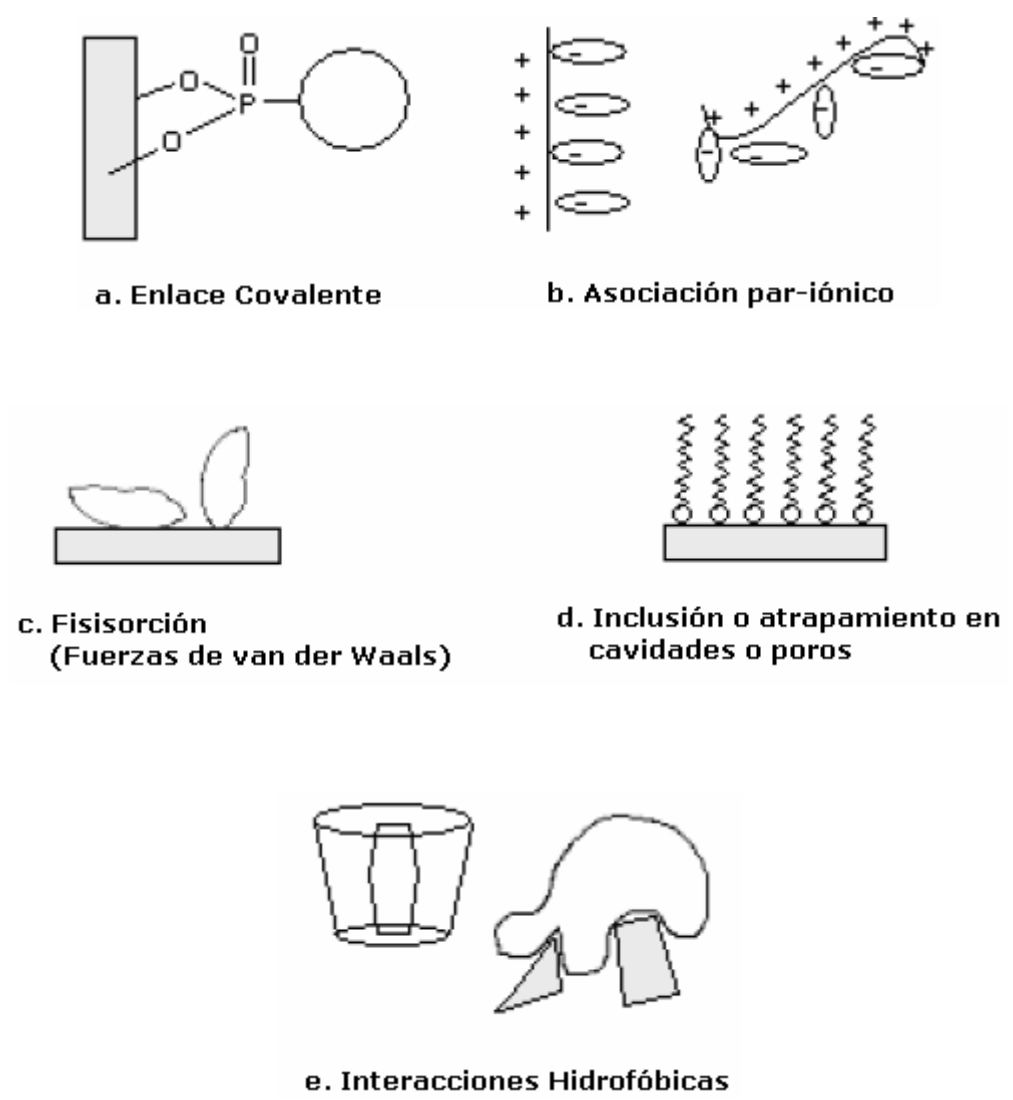


Figura 12. Representación gráfica de las formas en las que se ha soportado un ligando (FS) sobre matrices inorgánicas

Para la funcionalización de la superficie del TiO_2 se han empleado ligandos con sustituyentes fosfatados (Figura 13, A) [119, 120], carboxílicos (Figura 13, B) [121-123], amido (Figura 13, C), grupos silil (Figura 13, D) [124, 125], cloruros de ácido, sales carboxilato, ésteres ... etc.

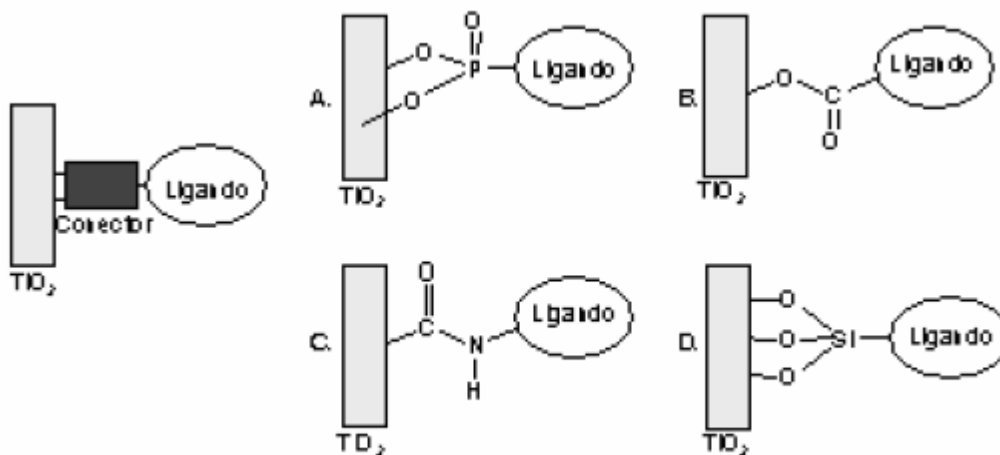


Figura 13. Formas de anclaje covalente empleados para la modificación de la superficie del TiO_2

En la Figura 14 se indican las formas de unión propuestas para el grupo carboxil, [121, 122] la prevalencia de cada uno de ellos depende de la estructura del ligando, el tratamiento sobre la superficie y el pH.

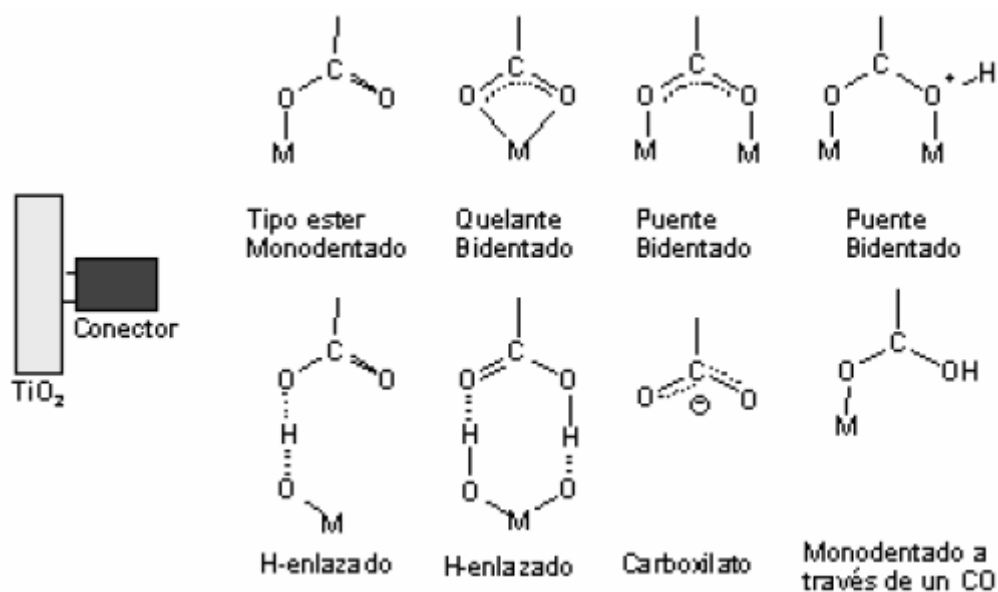


Figura 14. Enlaces típicos observados para los grupos $-\text{COOH}$ sobre la superficie del TiO_2

Se ha observado que la funcionalización de la superficie del TiO_2 con derivados del benceno (ácido benzoico, ácido ftálico, entre otros) acelera la velocidad de transferencia de electrones foto-generados desde la BC hacia electroaceptores tales como el O_2 en solución [20], resaltándose la importancia del anillo aromático en favorecer ésta transferencia.

En este contexto los fotosensibilizadores derivados de la 2,2'-bipiridina (2,2'-bp) son los ligandos más comunes usados en procesos de fototransferencia de electrones hacia el TiO_2 [121, 122, 125]. Son heterociclos conjugados N-donores empleados en la síntesis de catalizadores di, tri, tetra, y en general polinucleares, usados en procesos catalíticos redox [complejos de $\text{Mo}^{(\text{VI})}$, $\text{W}^{(\text{VI})}$, $\text{Ru}^{(\text{II})}$, etc.] [56, 61, 126-129]. La derivatización de la 2,2'-bp permite la selección de un amplio rango de grupos de sustituyentes que pueden servir como conectores del sistema ligando/ TiO_2 .

En la tabla 1 se muestran algunos de los ligandos bipyridínicos usados en la funcionalización de la superficie del TiO₂, con grupos del tipo: -COOH, -P(O)(CH₂CH₃)₂, -P(O)₂(OH)₂ y SiCl₃.

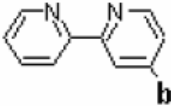
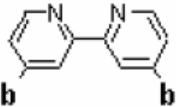
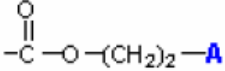
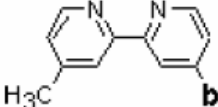
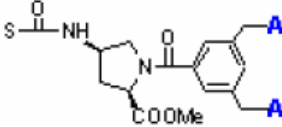
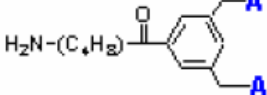
Sensibilizador o ligando	Sustituyente (b)	Conector (A)	MO _n	Ref.
	-CH ₂ CH ₂ -	-SiCl ₃	SnO ₂	[121]
		-SiCl ₃	SiO ₂	[120]
	-(CH ₂) _n -A _{n=1-5}	-COOH	TiO ₂	[130]
	-(CH ₂) _n -A _{n=0,2}	-P(O)(OEt) ₂	TiO ₂	[131]
		-P(O)(OH) ₂	TiO ₂	[134]
		-P(O)(OH) ₂	TiO ₂	[134]
	-P(O)(OH) ₂	TiO ₂	[134]	

Tabla 1. Ligandos bipyridínicos que se han empleado en el anclaje de complejos sensibilizadores

El diácido 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipyridínico es utilizado ampliamente como medio de anclaje (grupo conector) por enlaces tipo éster, mono o bidentado (Figura 15) [125, 127-129].

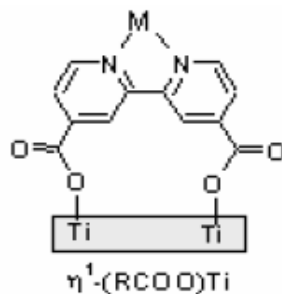


Figura 15. Representación de la unión del TiO_2 con el ligando bipyridínico de tipo bidentado con el conector tipo éster

Se ha logrado que los grupos carboxilato estén directamente coordinados con los titanios de la superficie, por medio de un contacto íntimo entre el complejo y el semiconductor. Un contacto a nivel de orbital molecular que garantiza la estabilidad química y la transferencia electrónica hacia, o desde, la matriz semiconductor. Esta unión hace que el conjunto: Ligando(*bipiridina*)/Conector(*COOH*), cumpla con los requerimientos para el soporte del complejo de Mo(VI) en el semiconductor.

1.2.6. *Proceso de fotosensibilización*

Los principales pasos del proceso de excitación de un típico FS (como las FcM) se muestran en la figura 16. La absorción de radiación promueve a la molécula fotosensibilizadora a un estado excitado (FS^{*+}), la cual se desactiva a un estado de menor energía, mediante la transferencia de energía o electrones a una segunda entidad molecular que pasa a un estado de mayor energía [135].

La banda de conducción del TiO_2 actúa como un mediador de la transferencia de electrones desde el sensibilizador a las moléculas aceptoras de electrones, permaneciendo inafectada su banda de valencia [77, 136, 137].

TiO_2 -Sensibilizado

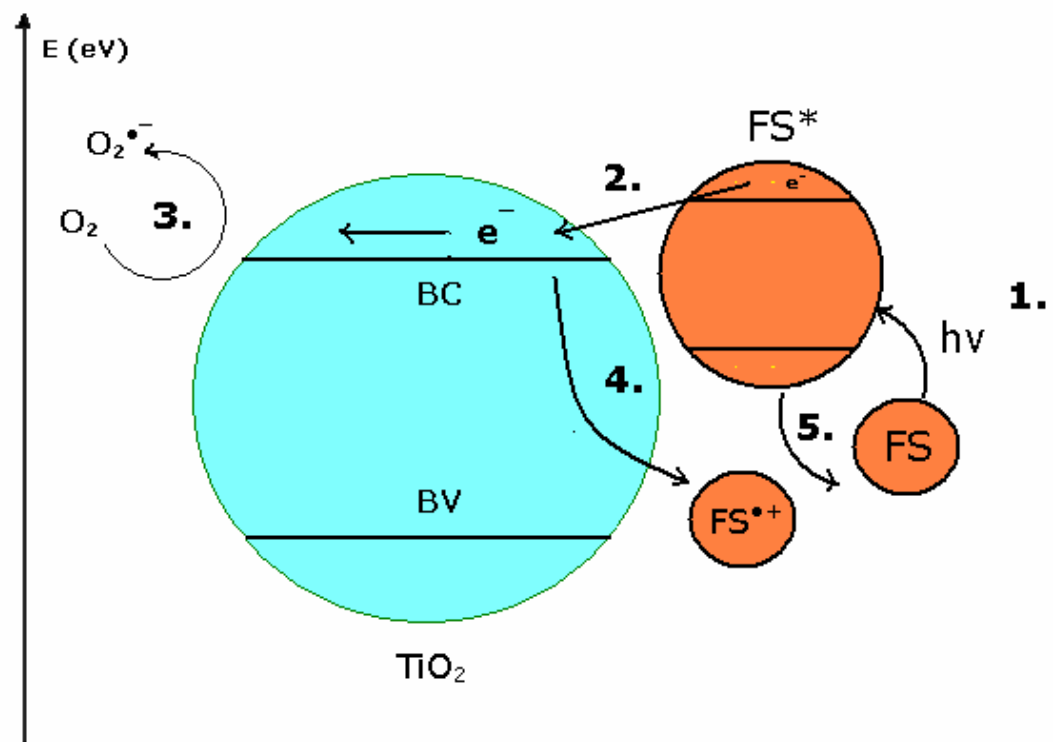


Figura 16. Representación esquemática de la fotosensibilización del TiO_2 con un típico FS

No obstante, la inyección de electrones hacia la BC (Figura 16: proceso 2) compite con la relajación del estado excitado del sensibilizador (Figura 16: proceso 5). Así, para que la inyección de e^- ocurra eficientemente, ésta tiene que ser mucho más rápida que el decaimiento unimolecular del estado excitado del FS.

En este tipo de sistemas híbridos, (TiO₂-sensibilizados) es posible la transferencia interfacial de e⁻ desde el FS hacia la BC del semiconductor los cuales pueden reducir las especies oxidantes quimiadsorbidas en su superficie [138, 139].

Para el caso de los complejos de tipo MoO₂ la transferencia de e⁻ ocurre de manera contraria proceso anteriormente descrito, es decir, los e⁻ fluyen desde el TiO₂ hacia la esfera de coordinación del Mo y esto es lo que favorece la salida del oxígeno de la unidad MoO₂.

1.2.7. *Especies activas oxidantes*

En trabajos anteriores realizados en el Centro de Investigación en Catálisis, CICAT, utilizando catalizadores de TiO₂ sensibilizado con tetracarboxifalocianinas metálicas [M=Co (II), Zn (II), Cu (II), Cd (II)] (TcPcMs/TiO₂) se identificaron especies oxidantes como el anión radical superóxido (O₂^{•-}) y radicales hidroxilo ([•]OH) en atmósfera de oxígeno molecular [140].

La formación de cada especie de oxígeno activo está limitada por el medio de reacción. Así en fase acuosa pueden generarse el anión radical superóxido (O₂^{•-}) (ver ecuación 4) y el radical hidroxilo ([•]OH), (ecuación 6), así [32, 140]:



(1) el anión radical superóxido se genera en la banda de conducción al ser reducido el oxígeno molecular en la superficie del TiO_2 por excitación con radiación UV o por luz visible cuando se encuentra el TiO_2 – sensibilizado. [140].

(2) el radical hidroxilo se genera en los huecos que deja el electrón al ser excitado el TiO_2 con luz UV.

En fase orgánica solamente puede formarse el anión radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) (ecuación 7):



Aunque la formación del oxígeno singulete ($^1\text{O}_2$) es termodinámicamente permitida a través de una segunda transferencia de electrones desde el anión radical superóxido (ecuación 8):



Tal proceso resulta estadísticamente poco probable [32].

El oxígeno molecular (O_2) en su estado electrónico fundamental triplete se denota: $\text{O}_2(^3\Sigma_g^-)$ y $^1\text{O}_2$, denota al oxígeno molecular en su primer estado electrónico singulete representado así: $\text{O}_2(^1\Delta_g)$.

1.2.8. *R*-(+)-limoneno

1.2.8.1. Reacciones de oxidación de *R*-(+)-limoneno

El uso de *R*-(+)-limoneno como producto de partida para obtener compuestos oxigenados de alto valor agregado (terpenos oxigenados) ha sido usado ampliamente [141, 142]. Aunque es necesario aclarar que no se tienen referencias de la literatura sobre el uso de catalizadores de tipo dioxo-Mo^(IV)/TiO₂ en la oxidación selectiva de *R*-(+)-limoneno.

Grandes esfuerzos se han dedicado en la oxidación de *R*-(+)-limoneno dirigida a la producción de isómeros de la carvona (R y S) (figura 17), utilizada comercialmente en la producción de jabones, gomas de mascar, como aromatizante en la industria de alimentos, en perfumería, en preparaciones dentífricas [143], y como precursor quiral en la síntesis de sustancias con actividad biológica tales como: heterociclos nitrogenados, amino-derivados de ciclohexano sustituido y los derivados de la tetrahidrobenzo-[1]-azepina [142].

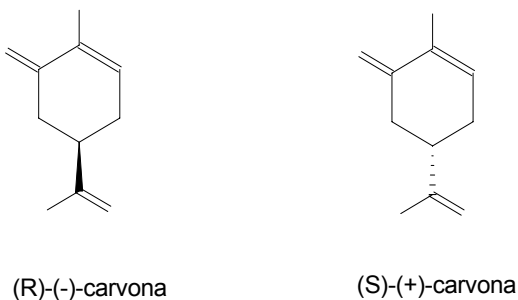


Figura 17. Isómeros de la carvona [144]

Otros productos típicos de la oxidación de *R*-(+)-limoneno es el *cis* y *trans*-carveol, (Figura : 18) el cual se usa en perfumería y como saborizante y los epóxidos de limoneno, (Figuras : 19 y 20) utilizados con frecuencia en rutas sintéticas para la producción de fármacos y cosméticos, también en el tratamiento de rinitis [79].

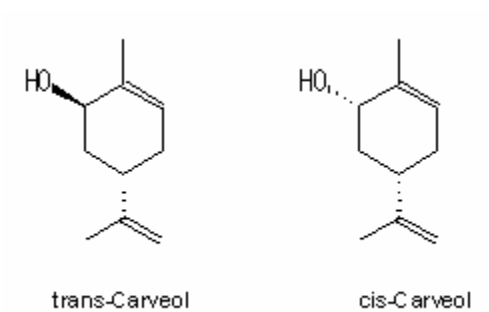


Figura 18. Isómeros del carveol [144]

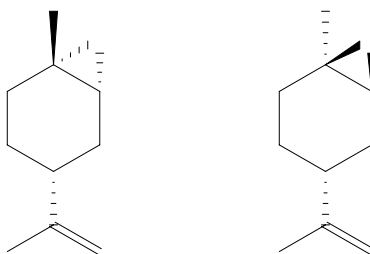


Figura 19. Isómeros *cis* y *trans* -1,2-epoxilimoneno [144]

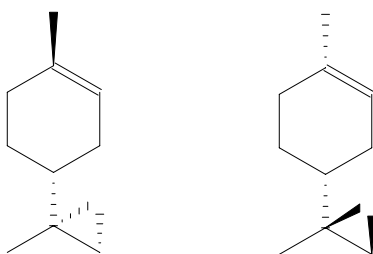


Figura 20. Isómeros *cis* y *trans*-8,9-epoxilimoneno [144]

La conversión de *R*-(+)-limoneno en sus diferentes productos oxigenados, materiales comercialmente importantes en la industria [90], se ha realizado mediante diversas rutas catalíticas empleando reactivos tóxicos (cloruro nitroso, piridina, diclorometano) y catalizadores costosos. Estos procesos convencionales han sido poco selectivos, ineficientes, porque se obtienen productos colaterales de la síntesis y nada amigables con el medio ambiente. Diversos estudios sobre la oxidación de *R*-(+)-limoneno se han reportado desde la década de los 90 [145-152], algunos de ellos son:

Oxidación de R-(+)-limoneno con cloruro de nitrosilo [153]. En este proceso se utilizan reactivos como: solución alcohólica de ácido sulfúrico y nitrosilo de sodio para producir nitrito de etilo gaseoso que luego en presencia de *R*-(+)-limoneno y cloruro de hidrógeno húmedo, genera el cloruro nitroso de *d*-limoneno, ácido clorhídrico y piridina, entre otros. Su producto mayoritario es la carvona, con un rendimiento del 60%.

Oxidación de R-(+)-limoneno con SO₂ como solvente y Urea [154]. En este proceso el producto mayoritario es la carvona, con un rendimiento del 35%.

La principal desventaja de estos procesos para la conversión de limoneno a gran escala, es la utilización de ácidos minerales y solventes, debido a la alta contaminación que generan estos reactivos [155-157].

Oxidación de R-(+)-limoneno con di-terbutilcromato. La oxidación alílica de R-(+)-limoneno se lleva a cabo con una solución de este reactivo (di-terbutilcromato), en un solvente orgánico no polar (por ejemplo: benceno), con anhídrido acético conduciendo a la formación de carvona (21%), isopiperitenona (13%) y piperitenona (3%).

Oxidación de R-(+)-limoneno sobre zeolitas sintéticas. Reacciones de hidratación de d-limoneno en presencia de zeolitas sintéticas (13x, 2020AH, 1010AH y H5Z-10HOA), en presencia de ácido fórmico o agua, donde la d-carvona fue el principal producto [158] y la pirólisis de isolimoneno con zeolitas sintéticas de tipo HSZ-360HUA en presencia de ácido fórmico, donde la carvenona, fue el principal producto [159].

Auto-oxidación Fotosensibilizada de R-(+)-limoneno y Foto-oxidación Catalizada por Rose Bengal. En las cuales ocurrió la formación de 6 hidroperóxidos isómeros por oxidación del doble enlace endocíclico.

1.2.8.2. Características generales de R-(+)-limoneno

El R-(+)-limoneno es un líquido incoloro que pertenece al grupo de los hidrocarburos monoterpenos insaturados, de fórmula molecular (C₁₀H₁₆) [79],

presenta un centro ópticamente activo siendo el isómero *R*-(+)-limoneno el más abundante (en una proporción de 80 a 95%) [81, 82, 160] (Figura 21) [81, 160] y se encuentra de forma natural en los aceites esenciales de las especies cítricas (limón, naranja, mandarina), por lo que es un reactivo de partida económico y de gran disponibilidad [80, 161]. Se usa como sustituto de solventes orgánicos, clorados y clorofluorados.

También se emplea en el proceso de limpieza de metales (limoneno al 30%) antes de aplicarles recubrimientos industriales, para limpieza en las industrias electrónica (limoneno al 50-100%), de impresión (limoneno al 30-100%) y como solvente de pinturas. Se utiliza en la preparación de adhesivos y resinas terpénicas, como disolvente de productos oleoresinosos, como solvente en laboratorios histológicos, como aditivo y saborizante en la industria alimenticia, en productos de limpieza para el hogar y en perfumes. Además se ha usado para disolver cálculos biliares en seres humanos [141, 142].

Si el aceite se almacena en medios ácidos, puede ocurrir la hidratación con formación de α -terpineol. Sin embargo se ha encontrado que el *R*-(+)-limoneno almacenado en ambiente fríos y oscuros, requiere un período de inducción de un año para iniciar su auto-oxidación [162]; pero se puede evitar este proceso degradativo si se adiciona algún antioxidante.

En el anexo 2 se reporta información adicional sobre el sustrato empleado en este trabajo [141].

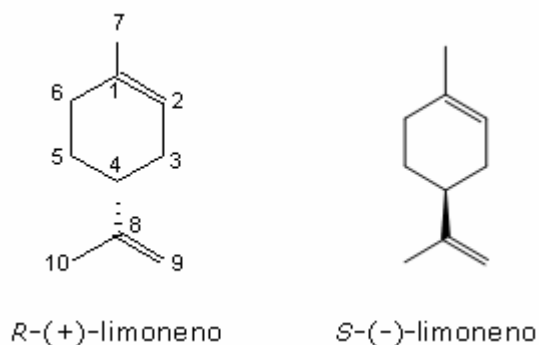


Figura 21. Isómeros ópticos de R -(+)-limoneno [144]

En la figura 21 se observa que la estructura del isómero (R)-(+)-limoneno, posee dos dobles enlaces: uno endo y otro exocíclico por lo que lo hace un sustrato altamente reactivo y atractivo para el estudio de la selectividad catalítica ya que estas insaturaciones son susceptibles a la degradación oxidativa y son sensibles a la luz y a la temperatura [163].

Otros nombres con los que se conoce el R -(+)-limoneno son [144]:

- R-1-metil-4-(1-metiletetil) ciclohexeno
- R-4-isopropenil-1-metil-1-ciclohexeno
- R-(+)-p-menta-1,8-dieno
- Carveno

A continuación se muestra los posibles sitios de R -(+)-limoneno susceptibles de un ataque oxidativo (Figura 22):

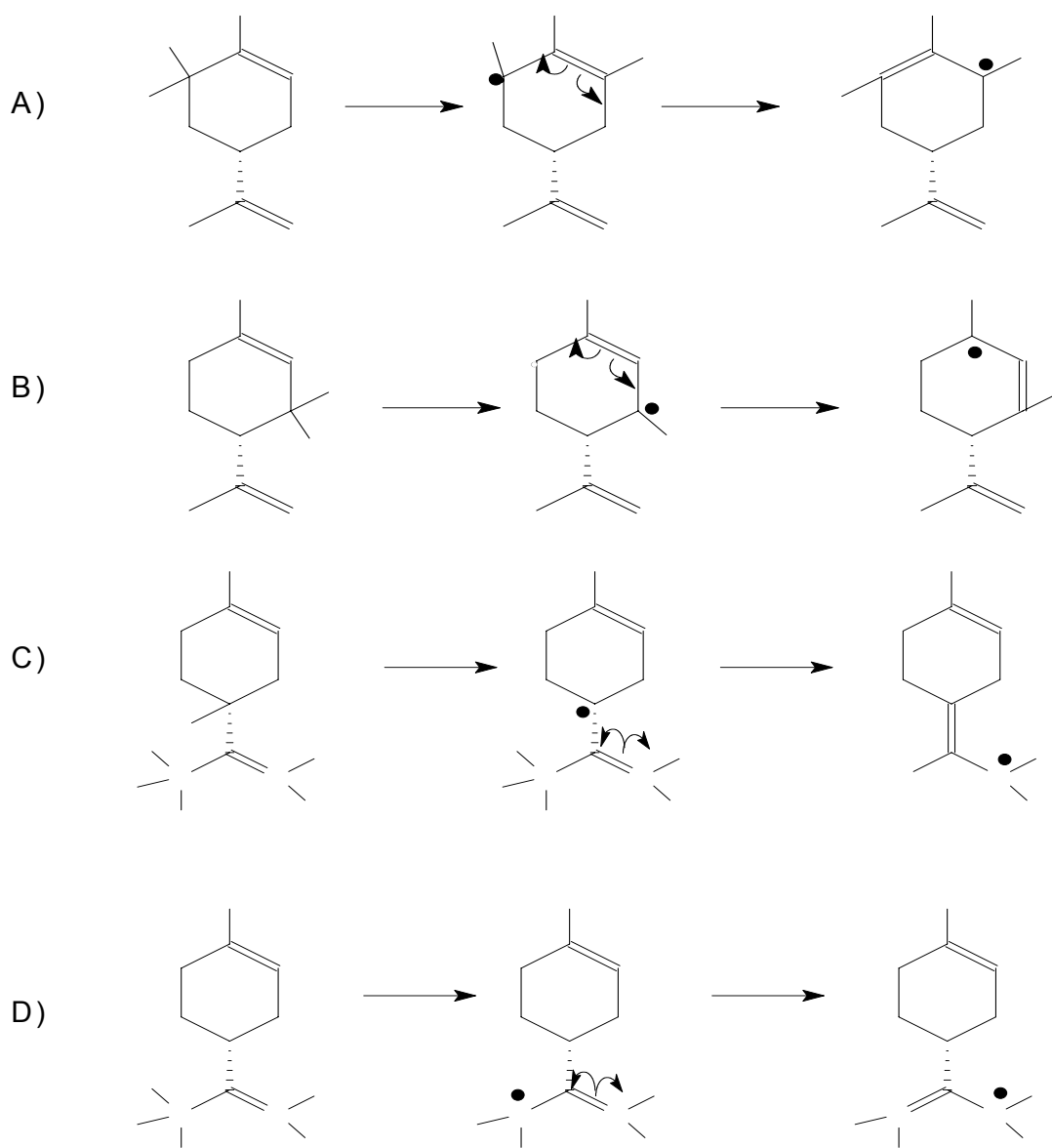


Figura 22. Sitios de *R*-(+)-limoneno susceptibles de un ataque oxidativo

1.2.9. Técnica analítica usada para la caracterización de los productos de las reacciones fotocatalíticas

1.2.9.1. Cromatografía

Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, **(IUPAC)**, la cromatografía se define, como un método físico de separación, en el cual, los componentes, para ser separados, se distribuyen entre dos fases, una de las cuales es estacionaria, mientras que la otra, fase móvil, se mueve en una dirección definida.

De acuerdo al estado físico de la fase móvil, se puede hacer una clasificación de la cromatografía: Cromatografía Líquida **(LC)** y Cromatografía de Gases **(GC)**.

Es posible encontrar una subclasificación de acuerdo con el estado físico de la fase estacionaria **[164]**.

1.2.9.2. Cromatografía de gases

En esta técnica los analitos se eluyen por el flujo de una fase móvil de gas inerte. Los analitos para cromatografía de gases, deben tener puntos de ebullición menores de 350 °C y no descomponerse por debajo de ésta temperatura, estas muestras pueden ser gases, líquidos o sólidos (estos

últimos deben ser vaporizados). Las muestras de compuestos volátiles extraídos de las plantas que pueden ser ciertamente complejas, requieren métodos de separación de alta resolución; considerando esto, cromatografía de gases es la técnica de separación más apropiada [164, 165].

Con el propósito de realizar una identificación de los diferentes compuestos, se emplean los *índices de retención de Kováts*, los cuales se utilizan para determinar la retención de un compuesto, comparándolo con los tiempos de retención de *n*-alcanos analizados bajo las mismas condiciones operacionales [166].

1.2.9.3. Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

Para la plena identificación de los compuestos presentes en una mezcla compleja de sustancias volátiles, es conveniente acoplar la cromatografía de gases con una técnica espectroscópica, como la espectrometría de masas, que es considerada como la técnica de análisis químico más funcional e importante [161, 167, 168].

Así pues, los analitos se separan en el cromatógrafo e ingresan al detector de masas que proporciona el espectro, conjunto de las señales producidas por las especies generadas durante la ionización y la fragmentación de cada sustancia.

1.2.10. Gráficas de calibración en análisis instrumental

Estas gráficas se utilizan para manejar un intervalo amplio de concentraciones de analito. La recta de regresión calculada se utiliza para estimar la concentración de las muestras problema por interpolación y para estimar el límite de detección *LDD* y cuantificación *LOQ* del procedimiento analítico.

Los errores aleatorios en los valores de la pendiente y de la ordenada se calculan de la siguiente forma, (ecuación 9) [169].

Ecuación 9:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad \% \text{ C.V.} = \frac{S}{\bar{X}} * 100$$
$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-2}} \quad S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}} \quad S_a = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n C_i^2}{N \sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}}$$

Límite de Detección, *LDD*: $y = 3S_{y/x} + a$

Límite de Cuantificación *LOQ*: $y = 10S_{y/x} + a$

Intervalo de confianza para la pendiente: $b \pm tS_b$

Intervalo de confianza para la ordenada: $a \pm tS_a$

Intervalo de confianza para el promedio calculado (áreas y t_R): $\bar{X} \pm (S/\sqrt{n})$

Donde:

\bar{X} = Valor promedio de la variable X (tiempos de retención o áreas).

X_i = Valor "iésimo", para la variable X.

% C.V. = Coeficiente de variación.

S = Desviación estándar absoluta.

$S_{y/x}$ = Desviación estándar de la serie de mediciones repetidas.

Y_i = Valor "iésimo", para la variable Y (área en pA*s).

\hat{y}_i = Valor "iésimo", para la variable Y (área en pA*s), (correspondiente a los valores individuales de x (concentración, ppm), es decir los valores de Y "ajustados" o calculados mediante las ecuaciones para cada curva de calibración.

S_b = Desviación estándar de la pendiente.

S_a = Desviación estándar para la ordenada en el origen.

n = Número de mediciones repetidas.

N = Número de concentraciones preparadas.

C_i = Valor "iésimo" de la concentración preparada.

\bar{C} = Valor promedio de las concentraciones preparadas.

a = el punto de corte correspondiente para cada línea recta con el eje de la ordenada en las curvas de calibración.

Una vez establecida la gráfica de calibración, se puede obtener la concentración de cada compuesto por interpolación para cada una de las reacciones realizadas. Para determinar el ajuste de los puntos experimentales a la línea recta, se determina el coeficiente de correlación momento-producto, r , para cada curva de calibración mediante regresión lineal.

Finalmente, el presente trabajo consistió en evaluar la foto-oxidación catalítica de R-(+)-limoneno por $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ en presencia de luz visible ($\lambda > 520 \text{ nm}$) y O_2 ambiental.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Reactivos, Materiales y Equipos de Laboratorio

2.1.1. Reactivos y solventes

El reactivo empleado para la evaluación de los fotocatalizadores fue: **R-(+)-limoneno** ($C_{10}H_{16}$) $\geq 94\%$, obtenido de Merck (Hohenbrunn, Alemania) y los patrones utilizados para la determinación cualitativa y cuantitativa fueron: **(+)-óxido de limoneno (mezcla de isómeros *cis* y *trans*)** o 1,2-epóxido de **R-(+)-limoneno** ($C_{10}H_{16}O$) (mezcla de isómeros *cis* y *trans*) **97%** y **R-(-)-carvona** ($C_{10}H_{14}O$) $\geq 98\%$, obtenidos de Sigma-Aldrich (Steinheim, Suiza).

Los solventes: **acetonitrilo** (CH_3CN), de Mallinckrodt Chemicals, USA y **acetona** (CH_3COCH_3), de Merck (Darmstadt, Alemania) y los gases de alta pureza empleados en cromatografía: **oxígeno industrial** (O_2), de Oxígenos de Colombia (Bogotá, Colombia), **nitrógeno** (N_2), **hidrógeno** (H_2) de AGA-fano (Bucaramanga, Colombia), **helio** (He) y **aire** comprimidos de Oxígenos de Colombia (Bogotá, Colombia). El fotocatalizador dióxido de titanio comercial (**TiO₂**) se obtuvo de Merck **98-100,5%**, solución de **dicromato de potasio** ($K_2Cr_2O_7$) de concentración **1M** preparada en el laboratorio (ver anexo 1).

Por último el fotocatalizador utilizado, dioxo-dibromo(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de Mo^(VI) soportado en dióxido de titanio (Degussa P-25), MoO₂/TiO₂, fue preparado por el Dr. en Química Carlos A. Páez (Tesis doctoral UIS-2007).

Todos los reactivos se emplearon tal y como fueron recibidos, sin ningún tratamiento de purificación posterior.

2.1.2. Materiales

- Tubos de ensayo de 14 y 5 mL (*Physis*)
- Pipetas *Pasteur* de vidrio de 230 mm de longitud (*BRAND GMBH + CO KG Postfach 11 55 D-97861 Wertheim-Alemania*)
- Balones aforados de 5, 10, 25, 50, 100 y 500 mL. (*Physis* y *SCHOTT DURAN, Hersteller-Prufzertifikat-Alemania*)
- Transferpipetas de 0-100 y 100-1000 μ L (*BRAND GMBH + CO KG Postfach 11 55 D-97861 Wertheim-Alemania*).
- Frascos para envasar de 10 mL.
- Consumibles cromatográficos (septas, jeringa de 10 μ L *Agilent Technologies–Australia*).
- Papel filtro (*Schleicher & Schuell GmbH, Dassel-Alemania*)
- Vasos de precipitado de 50 y 100 mL (*SCHOTT DURAN Hersteller-Prufzertifikat-Alemania*).
- Pipeteador (*BRAND GMBH + CO KG Postfach 11 55 D-97861 Wertheim-Alemania*).
- Pipetas de 1, 2, 5 y 25 mL (*BRAND Silber GMBH + CO KG Postfach 11 55 D-97861 Wertheim-Alemania, Physis* y *HBG-Alemania*)
- Microtubos (*BRAND GMBH + CO KG Postfach 11 55 D-97861 Wertheim-Alemania*).

2.1.3. Equipos de laboratorio

Tabla 2. Equipos de laboratorio utilizados para el desarrollo de este trabajo

Equipo	Aplicación
Microfotoreactor <i>batch</i> de 10 mL (Ace-Glass modelo T-121m, Figura 23, equipado con una lámpara halógena de inmersión (Phoenix 220 V) para las fotoreacciones en el espectro visible	Evaluación de los fotocatalizadores
Cromatógrafo de gases Hewlett Packard HP 6890 Series GC System, USA	Identificación y cuantificación de los productos
Espectrómetro de Fibra Óptica de alta Resolución Ocean Optics HR 4000CG-UV-NIR	Determinación de la longitud de onda de la radiación incidente en el fotoreactor
Baño Termostático de agua recirculante Julabo F25	Refrigeración del fotoreactor

Equipos menores

- Plancha de calentamiento con agitación magnética (Lab-Line Instruments, Inc. Melrose, Park, Ill. Tj Lassco)
- Balanza digital (*Sartorius AG Gottinging-Alemania*)

2.2. Descripción del Fotoreactor

Las reacciones de foto-oxidación se llevaron a cabo usando un micro-reactor tipo *batch* de 10 mL (Ace-Glass modelo T-121m, figura 23) con una lámpara halógena de inmersión (Phoenix, 220 V). Esta lámpara se colocó dentro de un vaso cilíndrico de vidrio pyrex rodeado por una chaqueta con una solución de dicromato de potasio 1M para homogenizar la intensidad y remover trazas de luz UV (filtro químico). Se realizaron experimentos de foto-oxidación con luz visible ($\lambda > 520$ nm). Se empleó O₂ y N₂ en las reacciones, los cuales se burbujearon a intervalos de tiempo dentro del medio de reacción. La temperatura se mantuvo en 20 °C \pm 5, empleando un baño termostatado.



Figura 23. Microreactor tipo Batch.

Los cromatogramas y espectros de masas de las pruebas de fotooxidación de *R*-(+)-limoneno con 10 mg de catalizador de $\text{Mo}^{(\text{VI})}\text{O}_2/\text{TiO}_2$, luz visible ($\lambda > 520 \text{ nm}$), en atmósfera de O_2 y N_2 se reportan en el anexo 6.

2.3. Caracterización Espectral de la Fuente de Luz

Se realizó una caracterización por espectrometría de emisión molecular de la lámpara utilizada con el fin de establecer la longitud de onda de la radiación incidente en el fotoreactor. Esta caracterización buscó establecer el tipo de radiación emitida por la lámpara y la cantidad (de manera cualitativa) de radiación absorbida o retirada por el filtro químico. Para tal fin se tomaron 2 espectros de emisión (Figuras: 26 y 27): uno directamente y el otro después que la radiación había atravesado el filtro y el fotoreactor. El filtro químico constó de una solución de dicromato de potasio 1M ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) la cual se colocó dentro de la celda pyrex con el fin de mejorar la homogeneidad de la intensidad de la luz y remover trazas de luz UV, asegurando que los experimentos de foto-oxidación se llevaran a cabo solo por luz visible ($\lambda > 520 \text{ nm}$).

2.3.1. Determinación del flujo fotónico incidente

El flujo fotónico incidente, I_0 (flujo de fotones por unidad de volumen) se determinó por actinometría química, una técnica utilizada para la cuantificación de la luz, usando la sal de Reinecke, $\text{K}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_4]$ como lo sugieren Adamson y Wegner [170] y Cornet y Marty [171]. Este método consiste en determinar el cambio fotoquímico que sufre una solución de rendimiento cuántico conocido (Φ), (anexo 1).

2.4. Análisis Cromatográfico

2.4.1. Análisis de los productos de la foto-oxidación de R-(+)-limoneno por GC-MS en columna polar

El monitoreo de las reacciones se realizó mediante la técnica de Cromatografía Gaseosa, GC bajo las siguientes condiciones:

2.4.1.1. Condiciones

El análisis de los compuestos se llevó a cabo por cromatografía de gases en un equipo Hewlett Packard HP 6890 Series GC System (Paloalto, CA, USA), equipado con un detector FID, inyector *split-splitless* y sistema de datos HP ChemStations Agilent 6890P (Figura 23). Para la separación de los compuestos se empleó una columna (polar) capilar de sílice fundida, HP INNOWAX de 30 m x 0,32 mm de diámetro interno, recubierta con una fase estacionaria entrecruzada e inmobilizada de poli(etilenglicol) de 0,25 µm de espesor, 260 °C máx.

Las condiciones cromatográficas del horno fueron las siguientes: temperatura sostenida en 70 °C por 6 min luego de la inyección e incrementada a una velocidad de 40 °C/min hasta 180 °C y sostenida durante 6 min en 180 °C. Finalmente se incrementó a una velocidad de 20 °C/min hasta llegar a 200 °C y sostenida por 2 min en 200 °C. La relación de *split-splitless* fue de 21,6:1, el inyector fue mantenido en 250 °C y el detector FID en 250 °C. Como gas de

arrastre se empleó helio (99.995%), con una presión de entrada en la cabeza de la columna de 5,21 psi y un flujo inicial de 0,9 mL min⁻¹.

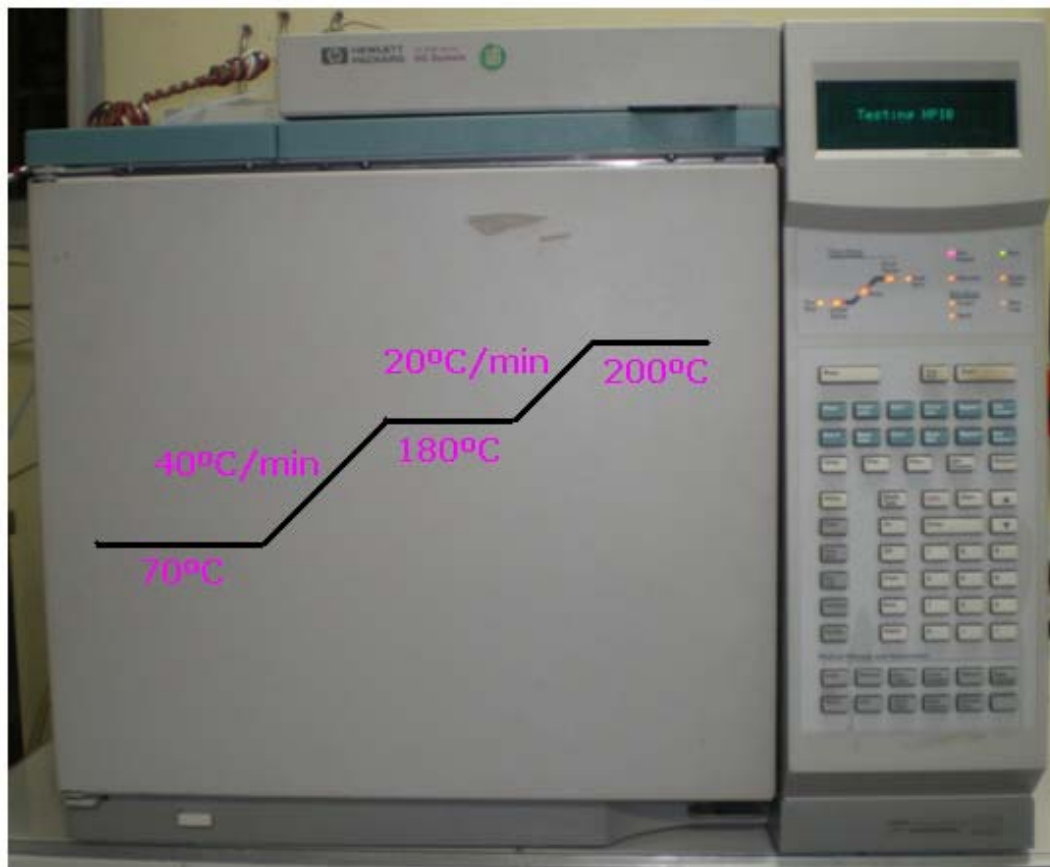


Figura 24. Cromatógrafo de gases Hewlett Packard HP 6890 Series GC System (Paloalto, CA, USA)

También se utilizó un cromatógrafo de gases de alta resolución modelo *Agilent Technologies 6890 Plus Network Serie GC* (Paloalto, CA, USA) acoplado a un detector selectivo de masas *MSD Agilent Technologies 5973N* (Paloalto, CA, USA) con sistema de ionización por impacto de electrones (70 eV) y analizador de masas cuadrupolar operado en modo de barrido automático de radiofrecuencia completo (*full scan*) en un rango de masas, (*m/z*) de 40 hasta 350 Dalton. Para la separación de los compuestos se empleó una columna (polar) capilar de sílice

fundida *DB-WAX* (*J & W Scientific, Folsom, CA, EE.UU.*) de 60 m x 0,25 mm de diámetro interno, recubierta con una fase estacionaria entrecruzada e inmobilizada de poli(etilenglicol) de 0,25 μm de espesor. Como gas de arrastre se empleó helio (99.995%, AGA-fano S.A.).

La programación de temperatura fue desde 45 °C mantenidos por 7 min, con velocidad de calentamiento de 3 °C/min hasta 170 °C y mantenida por 6 min a 170 °C seguidamente se aumentó la velocidad de calentamiento a 4 °C/min hasta 220 °C mantenida por 3 min más. La relación *split* fue de 20:1 y se usó un inyector automático modelo *Agilent Technologies HP 7683B Series* (Figura 24). La identificación de los compuestos se realizó empleando el sistema de datos *HP Enhanced Chemstation G1701BA* y comparando los patrones de fragmentación representados en los espectros de masas de los compuestos con aquellos obtenidos en las bases de datos espectrales Adams, NBS 75K, NIST 05 y WYLEY 138 administradas en el software *Data Analysis Chemstation* de *Agilent Technologies*.

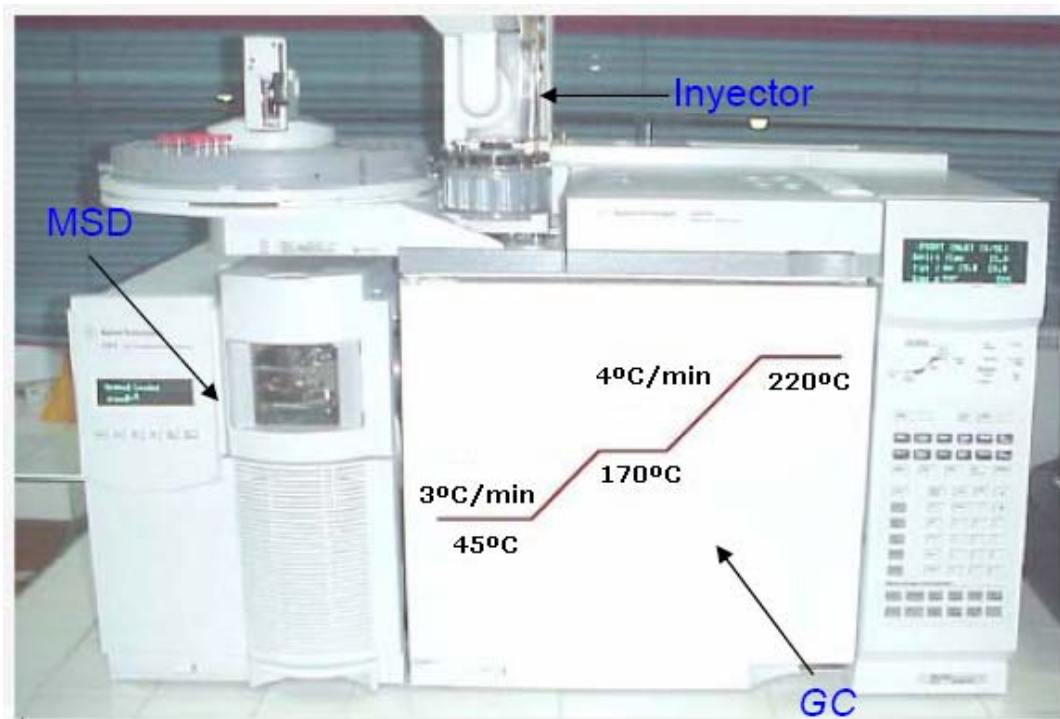


Figura 25. Cromatógrafo de gases *Agilent Technologies 6890N Network Serie GC* acoplado a un detector selectivo de masas (*MSD Agilent Technologies 5975C*) y un inyector automático *Agilent Technologies HP 7683B Series*

2.4.1.2. Parámetros que permitieron identificar los analitos por GC

La identificación de los compuestos se realizó mediante la comparación de los tiempos de retención (t_R) de las muestras, con los t_R de patrones certificados de *R*-(+)-limoneno, (+)-óxido de limoneno (mezcla de isómeros *cis* y *trans*) y *R*-(-)-cavona, sometidos para su análisis a las mismas condiciones cromatográficas operacionales y se calcularon los índices de *Kovàts*, con base en los tiempos de retención de un patrón de hidrocarburos C_{10} - C_{25} (anexo 3) analizados bajo las mismas condiciones que las muestras obtenidas en los diferentes ensayos [186]. Los *índices de Kovàts* experimentales se calcularon de la siguiente forma (ecuación 10):

$$I_K = 100 \times n + 100 \left(\frac{t_{R_x} - t_{R_n}}{t_{R_N} - t_{R_n}} \right) \quad (10)$$

Donde:

I_K : Índice de retención del compuesto de interés, x.

n : Número de átomos de carbono del n -alcano que eluye antes del compuesto de interés, x.

t_{R_x} : Tiempo de retención del compuesto de interés, x, (min).

t_{R_n} y t_{R_N} : Tiempo de retención del n -alcano que eluye antes y después del compuesto de interés, x, (min), respectivamente.

2.4.1.3. Cuantificación de los productos

La cuantificación de los compuestos identificados se llevó a cabo mediante la preparación de patrones, interpolación en gráficas de calibración y validando el método de análisis.

2.4.1.3.1. Preparación de patrones y calibración

Para los análisis GC-FID/MS se prepararon soluciones *stock* de R -(+)-limoneno de concentraciones que van desde 0,84 a 13440 ppm ($6,16 \times 10^{-6}$ a $9,86 \times 10^{-2}$ M),

(+)-óxido de limoneno (mezcla de isómeros *cis* y *trans*) de concentraciones que van desde 0,93 hasta 1860 ppm

($6,12 \times 10^{-6}$ a $1,22 \times 10^{-2}$ M) y *R*-(-)-carvona de concentraciones que van desde 0,96 a 960 ppm ($6,39 \times 10^{-6}$ a $6,4 \times 10^{-3}$ M) en acetonitrilo, las cuales se emplearon para realizar cada curva de calibración, inyectando 1 μ L bajo las condiciones descritas de análisis (**sección 2.4.1.1**).

Las áreas relativas y las concentraciones relativas se ajustaron mediante regresión lineal, estableciéndose así el factor de respuesta relativo del detector para cada sustancia patrón.

2.4.1.3.2. Validación del método

2.4.1.3.2.1. Determinación de las figuras analíticas de mérito

Se inyectaron por triplicado al cromatógrafo de gases bajo las condiciones descritas en la **sección 2.4.1.1** las soluciones *stock* de los compuestos de referencia certificados de *R*-(+)-limoneno, (+)-óxido de limoneno (mezcla de isómeros *cis* y *trans*) y *R*-(-)-carvona, empleados para cada curva de calibración. Se realizó el estudio estadístico para evaluar: la repetitividad, la linealidad de cada curva de calibración y los niveles mínimos de detección y cuantificación (*LOD* y *LOQ*) para cada una.

La fiabilidad de los datos obtenidos para la construcción de las curvas de calibración para cada uno de los compuestos se expresó en términos de precisión y exactitud.

2.4.1.3.3. Determinación de la actividad de los fotocatalizadores TiO_2 Degussa P-25 y dioxo-dibromo-(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de $Mo^{(VI)}$ soportado en dióxido de titanio (Degussa P-25)

La *actividad* de los fotocatalizadores se estableció con base en la cuantificación del sustrato (*R*-(+)-limoneno) y de los productos oxigenados [(+)-óxido de limoneno (mezcla de isómeros *cis* y *trans*) y *R*-(-) carvona)], ésta se expresó en términos de:

% de Conversión:

$$\% C = \left[\frac{\text{moles iniciales de sustrato} - \text{moles finales de sustrato}}{\text{moles iniciales de sustrato}} \right] * 100 \quad (11)$$

% de Selectividad:

$$\% S = \left[\frac{\text{moles de producto}}{\text{moles iniciales de sustrato} - \text{moles finales de sustrato}} \right] * 100 \quad (12)$$

% de Rendimiento:

$$\% R = \left[\frac{\text{moles de producto}}{\text{moles iniciales de sustrato}} \right] * 100 \quad (13)$$

2.5. Reacciones de Foto-oxidación

2.5.1. Evaluación de los fotocatalizadores TiO_2 y MoO_2/TiO_2 en la foto-oxidación de *R-(+)*-limoneno bajo irradiación visible ($\lambda > 520 \text{ nm}$)

2.5.1.1. Pruebas preliminares fotocatalíticas

2.5.1.1.1. Descripción de los experimentos

En el fotoreactor se inyectaron 10 mL de *R-(+)*-limoneno y una cantidad determinada de fotocatalizador, TiO_2 o $Mo^{(VI)}/TiO_2$. La mezcla fue agitada a velocidad constante para garantizar la suspensión homogénea del fotocatalizador y la saturación de la solución con oxígeno. La agitación se mantuvo por 1h en la oscuridad, buscando minimizar los efectos difusionales de los reactivos antes de iniciar la reacción. La lámpara se encendió 15 min antes de iluminar el fotoreactor para lograr previamente su estabilización. La reacción fotocatalítica se siguió por 3h a una temperatura de 25°C. El control de la temperatura se realizó con la chaqueta refrigerante, mediante la continua circulación de agua a temperatura ambiente.

Para las pruebas preliminares se hicieron ensayos con el fotocatalizador TiO_2 (Degussa P-25), tomado como referencia, variando las condiciones de trabajo tales como: el tiempo de reacción, tiempo de adsorción del fotocatalizador, carga de catalizador y concentración del sustrato, en condiciones ambientales de presión y temperatura. Estas pruebas preliminares de oxidación fotocatalítica de *R*-(+)-limoneno permitieron comprobar la fotoactividad de los catalizadores evaluados, asegurar el correcto funcionamiento del fotoreactor utilizado, garantizar la reproducibilidad y la confiabilidad de los resultados.

2.5.1.2. Foto-oxidación de *R*-(+)-limoneno catalizada por el dioxo-dibromo-(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de $\text{Mo}^{(\text{VI})}$ soportado en TiO_2 Degussa P-25

Después de determinar las condiciones de trabajo se prosiguió a evaluar el fotocatalizador dioxo-dibromo(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de $\text{Mo}^{(\text{VI})}$ soportado en dióxido de titanio (Degussa P-25) con las condiciones previamente encontradas con el TiO_2 , en condiciones ambientales de presión y temperatura.

Estos ensayos permitieron analizar la influencia de la luz visible y sobre todo la influencia oxidativa del complejo dioxo- $\text{Mo}^{(\text{VI})}$ anclado al TiO_2 .

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los fotocatalizadores TiO_2 (Degussa P-25) y dioxo-dibromo-(4,4'-(dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de $\text{Mo}^{(\text{VI})}$ soportado en dióxido de titanio TiO_2 (Degussa P-25), fueron totalmente caracterizados por Carlos Alberto Páez y *Col.* [41, 78].

3.1. Caracterización Espectral de la Fuente de Luz

Las figuras 26 y 27 muestran los espectros de la lámpara utilizada en los experimentos (Phoenix 220 V):

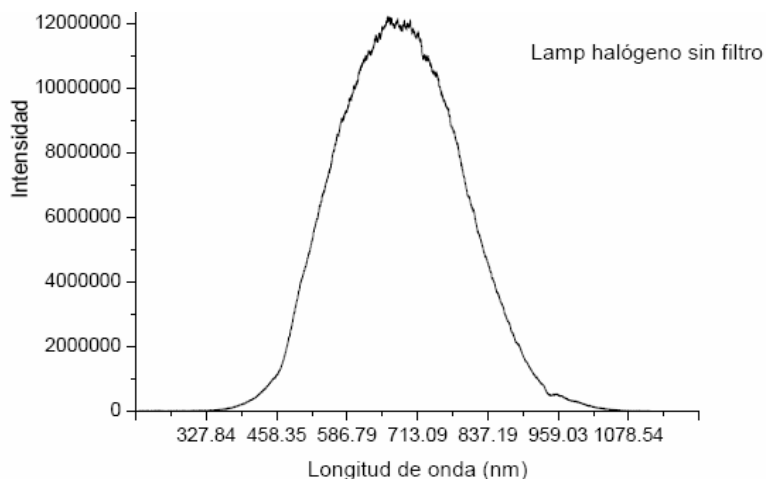


Figura 26. Espectro continuo para la lámpara de luz halógena (visible) sin filtro químico. (Phoenix 220 V), $\lambda > 380$ nm

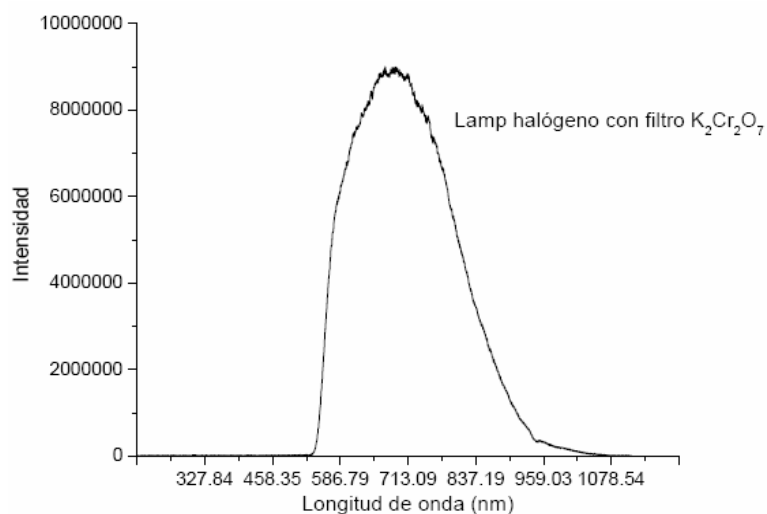


Figura 27. Espectro continuo para la lámpara de luz halógena (visible) (Phoenix 220 V) con filtro químico ($K_2Cr_2O_7$ 1M), $\lambda > 520$ nm

En la figura 27 se observa el corte de la radiación con longitud de onda inferior a 520 nm, debido al filtro UV.

La literatura reporta también que el vidrio pyrex presenta un límite de transmisión entre 280 y 310 nm dependiendo de las especificaciones del material [172].

Todas las lámparas de luz halógena tienen un espectro continuo y entre ellas sólo varía en intensidad. La región espectral de su emisión comienza en 400 nm (azul) y sobrepasa los 800 nm (rojo); ésta radiación puede ser aprovechada por el dioxo-complejo de $Mo^{(VI)}$ pero no por el TiO_2 .

3.1.1. Determinación del flujo fotónico incidente

La determinación del flujo fotónico (I_0) se llevó a cabo empleando la técnica de *Actinometría Química*, mediante la determinación del cambio fotoquímico que experimentó una solución de sal de Reinecke, la cual presenta un rendimiento cuántico conocido (Φ). (Ver anexo 1).

La figura 28 muestra la concentración del producto generado a partir de la fotólisis del actinómetro químico en función del tiempo. El valor del flujo fotónico obtenido fue de $64,31 \mu\text{EinsteinL}^{-1}\text{s}^{-1}$ y $\lambda > 520 \text{ nm}$, para la lámpara halógena con filtro químico, y para la lámpara halógena sin filtro químico, el valor del flujo fotónico obtenido fue de $160,77 \mu\text{EinsteinL}^{-1}\text{s}^{-1}$.

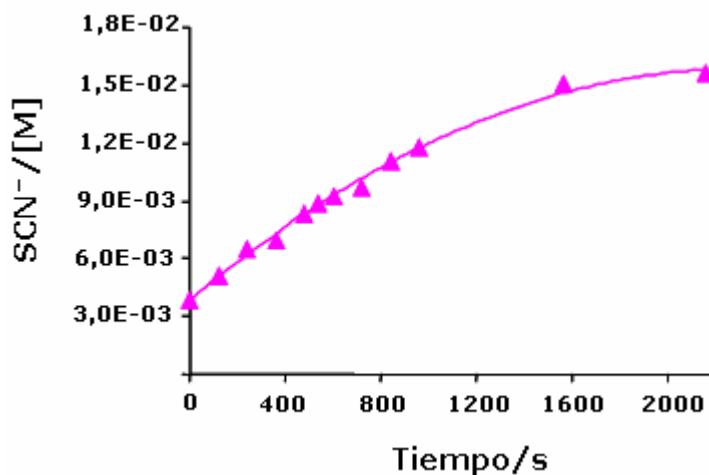


Figura 28. Concentración del producto generado a partir de la fotólisis del actinómetro químico (Sal de Reinecke)

3.2. Análisis Cromatográfico

3.2.1. Análisis de los productos de foto-oxidación de R-(+)-limoneno por GC-MS en columna polar

3.2.1.1. Parámetros que permitieron identificar los analitos por GC

A partir de los cromatogramas de las pruebas realizadas, patrones certificados (anexo 6) y el patrón de hidrocarburos (anexo 3) se obtuvieron los tiempos de retención para cada uno de los analitos y patrones certificados y con base en ellos se calcularon los *Índices de Kovàts* así: (ecuación 10) **sección 2.4.1.2.**

$$I_K \text{ R-(+)-limoneno} = 100 \times 10 + 100 \left(\frac{9,459 - 9,301}{12,05 - 9,301} \right)$$

$$I_K \text{ R-(+)-limoneno} = 1005,75$$

$$I_K \text{ cis-(+)-óxido de limoneno} = 100 \times 11 + 100 \left(\frac{12,080 - 12,05}{14,52 - 12,05} \right)$$

$$I_K \text{ cis-(+)-óxido de limoneno} = 1101,21$$

$$I_K \text{ trans-(+)-óxido de limoneno} = 100 \times 11 + 100 \left(\frac{12,170 - 12,05}{14,52 - 12,05} \right)$$

$$I_K \text{ trans-(+)-óxido de limoneno} = 1104$$

$$I_K R(-)\text{-carvona} = 100 \times 12 + 100 \left(\frac{15,020 - 14,52}{16,88 - 14,52} \right)$$

$$I_K R(-)\text{-carvona} = 1221$$

3.2.1.1.1. *Rutas de fragmentación de los compuestos identificados*

A continuación se muestran las rutas de fragmentación de los principales compuestos identificados en las pruebas de foto-oxidación de *R-(+)*-limoneno.

3.2.1.2.1.1. *Posibles rutas de fragmentación de R-(+)-limoneno*

Su espectro de masas aparece en la figura 29. Las rutas de ionización disociativa se presentan en el esquema 1, las cuales ya han sido reportadas por múltiples tesis desarrolladas en CENIVAM [173, 174].

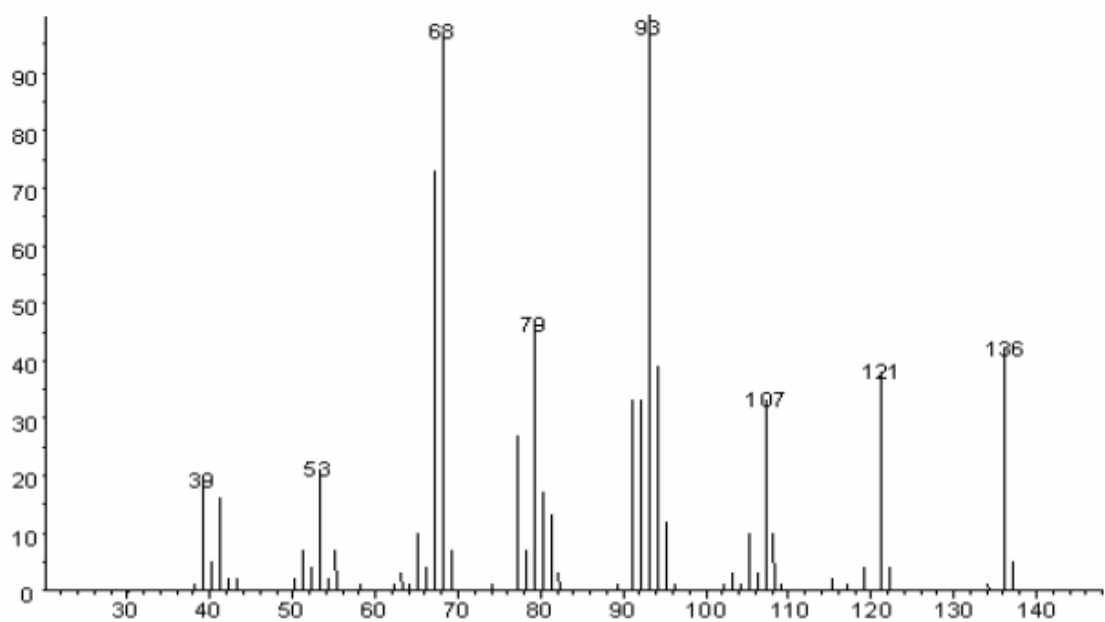
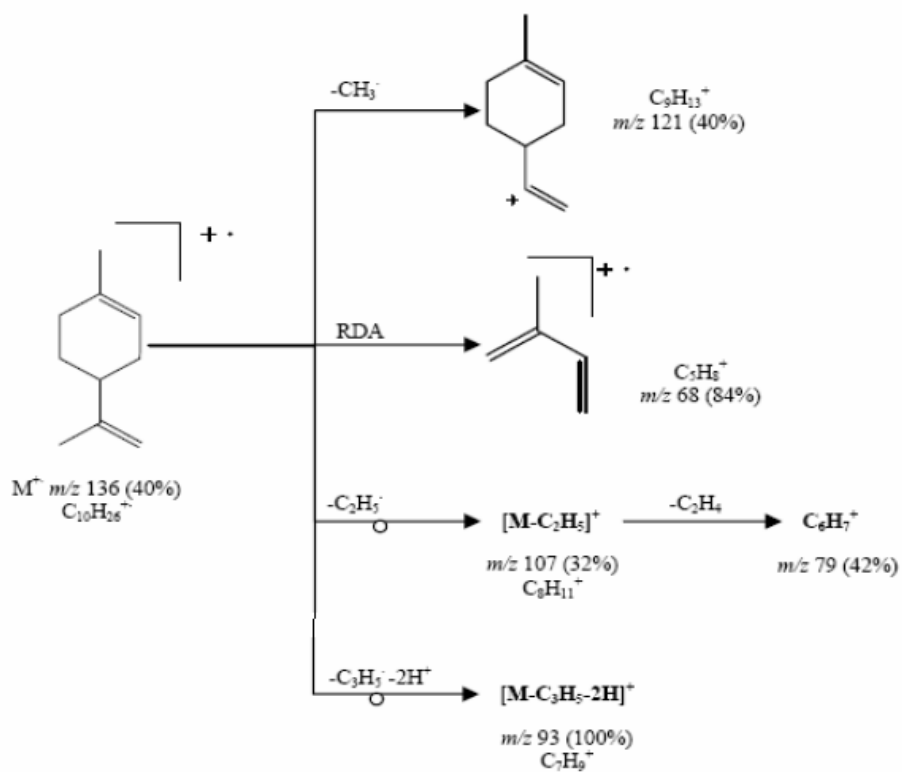


Figura 29. Espectro de masas de R-(+)-limoneno (EI, 70eV)



Esquema 1. Posibles rutas de fragmentación de R-(+)-limoneno

Se observa el ión molecular M^{++} (m/z 136) con una intensidad media (40%). Su fragmentación se caracteriza por una ruptura tipo retro-*Diels-Alder* (RDA) acompañada de la formación de un fragmento en m/z 68. Los iones $(C_9H_{13})^+$ y $(M-C_3H_5-2H)^+$ en m/z 121 (40%) y m/z 93 (100%), respectivamente se producen a partir del ión M^{++} , por pérdida del radical CH_3^\bullet y del grupo isopropenílico, seguido de la eliminación de dos átomos de hidrógeno. Los iones de intensidad media en m/z 107 y 79 provienen de la pérdida del radical $C_2H_5^\bullet$ y de una molécula de etileno, respectivamente, a partir del ión molecular.

3.2.1.2.1.2. Posibles rutas de fragmentación de los isómeros *cis* y *trans*- (+)-óxido de limoneno

Su espectro de masas aparece en la figura 30. Las rutas de ionización disociativa se presentan en el esquema 2.

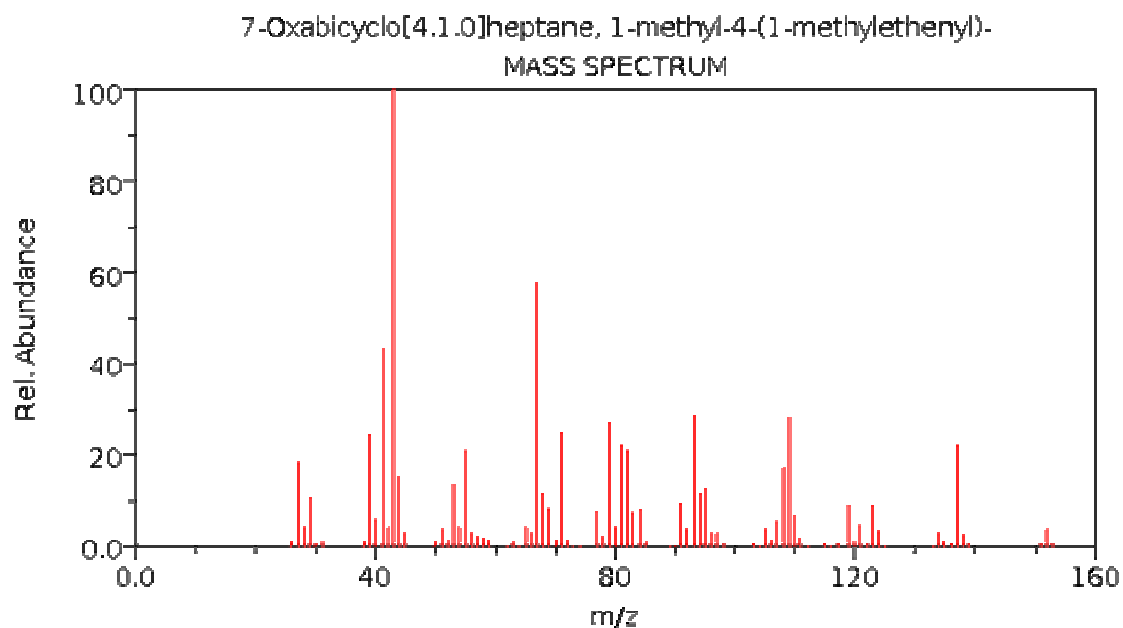
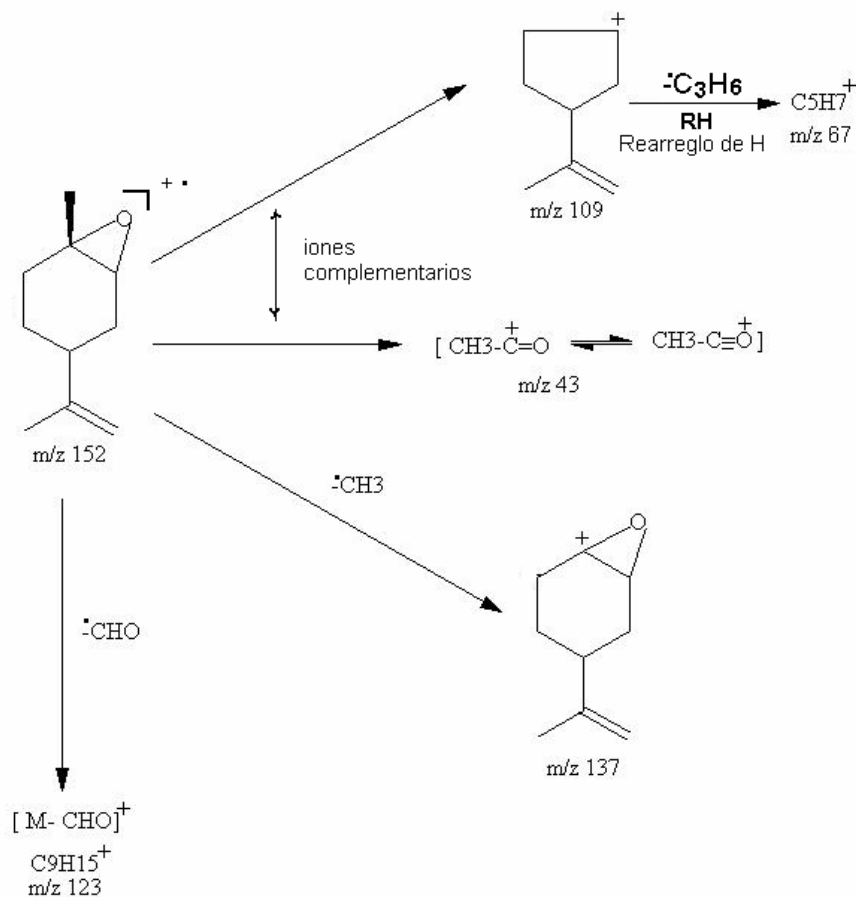


Figura 30. Espectro de masas de *cis* y *trans*- (+)-óxido de limoneno (EI, 70eV)



Esquema 2. Posibles rutas de fragmentación de los isómeros *cis* y *trans*- (+)-óxido de limoneno

Se observa el ión molecular M^+ (m/z 152) con una intensidad baja (1-2%). Su fragmentación se caracteriza por la formación de un fragmento en m/z 43 (100%) que se produce a partir del ión M^+ , por pérdida del catión CH_3CO^+ . El ión de intensidad baja en m/z 109 (25%) proviene de la pérdida del catión CH_3CO^+ a partir del ión molecular, el m/z 137 (20%) y 123 (1-2%) provienen de la pérdida del radical $\cdot\text{CH}_3$ y del radical $\cdot\text{CHO}$, respectivamente, a partir del M^+ .

3.2.1.2.1.3. Posibles rutas de fragmentación de la *R*-(-)-carvona

Su espectro de masas aparece en la figura 31. Las rutas de ionización disociativa se presentan en el esquema 3.

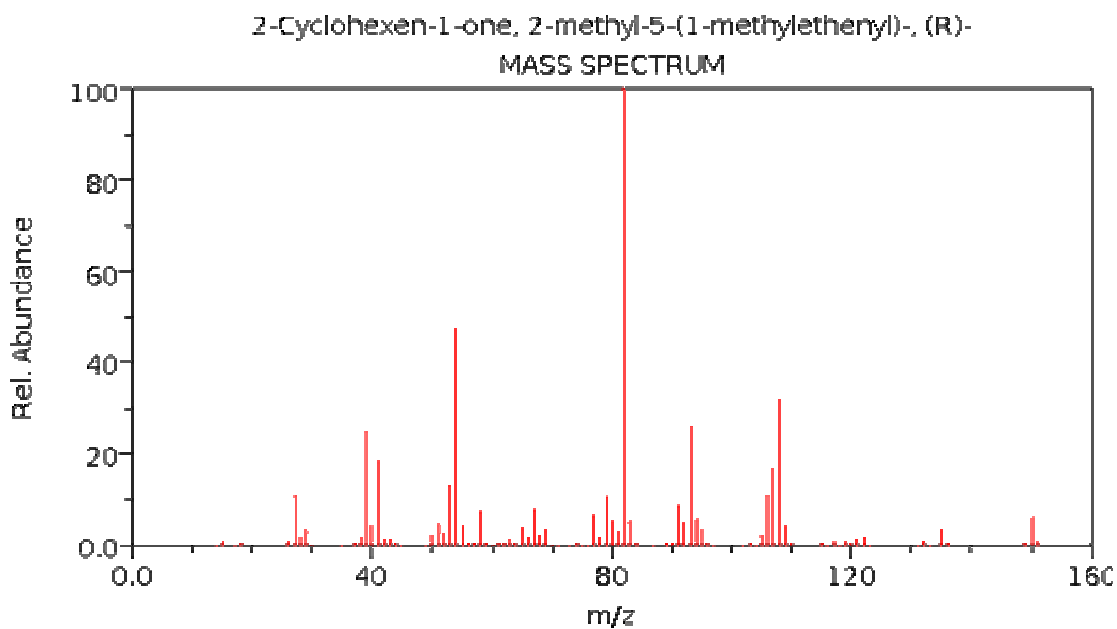
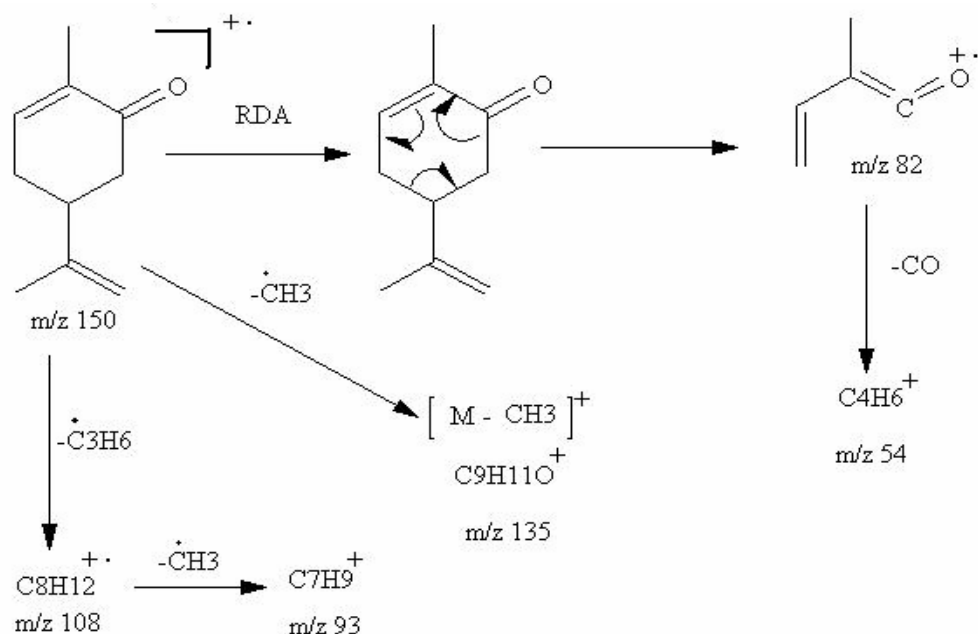


Figura 31. Espectro de masas de *R*-(-)-carvona (EI, 70eV)



Esquema 3. Posibles rutas de fragmentación de *R*-(-)-carvona

Se observa el ión molecular M⁺ (m/z 150) con una intensidad baja (4%). Su fragmentación se caracteriza por una ruptura tipo retro-*Diels-Alder* (RDA) para dar el fragmento en m/z 82 (100%), seguido de la eliminación de una molécula carbonílica -CO para dar lugar a la formación del fragmento en m/z 54 con una intensidad media del 50%. El ión en m/z 108 (30%) se forma por la pérdida de un radical [•]C₃H₆ seguido de la eliminación de un radical [•]CH₃ para dar lugar al fragmento en m/z 93 (27%). El fragmento en m/z 135 (1-2%) se forma por la eliminación de un radical [•]CH₃.

3.2.1.2. Cuantificación de los productos

3.2.1.2.1. Validación del método

Precisión:

Para evaluar la precisión o grado de repetitividad, cada medida se realizó por triplicado y se le hizo el tratamiento estadístico utilizado para errores aleatorios.

3.2.1.2.1.1. Determinación de las figuras analíticas de mérito (Parámetros de calidad del instrumento analítico)

3.2.1.2.1.1.1. Repetitividad (R) del método para tiempos de retención (t_R) y áreas para cada uno de los compuestos: R-(+)-limoneno, (+)-óxido de limoneno (mezcla de isómeros *cis* y *trans*) y R-(-)-carvona

Los valores correspondientes a los tiempos de retención (t_R) y áreas de R-(+)-limoneno, óxidos de R-(+)-limoneno (mezcla de isómeros *cis* y *trans*) y R-(-)-carvona en los niveles bajo, medio y altos de concentraciones en la curva de calibración, se muestran en las **Tablas 3-10**. Los datos aleatoriamente distribuidos se analizaron mediante las siguientes técnicas estadísticas: cálculo del valor promedio (o media), grado de variabilidad o desviación estándar absoluta (**S**), coeficiente de variación (**C.V.%**) e intervalos o límites de confianza para el valor promedio calculado donde la **t de Student = 4,30** se obtuvo para el nivel de

confianza del 95 % y (n-1) grados de libertad donde n = 3 para las diferentes concentraciones preparadas.

Tabla 3. Evaluación de la repetitividad (precisión dentro de las rachas) en los tiempos de retención de *R*-(+)-limoneno.

Concentración /ppm	Tiempo de Retención/min			\bar{X}	S	C.V. %	Límites de confianza $\bar{X} \pm t(S/\sqrt{n})$
	t ₁	t ₂	t ₃				
1,68	7,413	7,413	7,415	7,413	0,0011	0,015	7,413± 0,0028
13,44	7,42	7,421	7,42	7,420	0,00057	0,0077	7,420± 0,0014
53,76	7,426	7,425	7,424	7,425	0,001	0,013	7,425± 0,0025
840	7,432	7,432	7,434	7,432	0,0011	0,015	7,432± 0,0028
6720	7,45	7,45	7,452	7,450	0,0011	0,015	7,450± 0,0028
13440	7,468	7,469	7,467	7,468	0,001	0,013	7,468± 0,0024

Tabla 4. Evaluación de la repetitividad (precisión dentro de las rachas) en las áreas de los picos cromatográficos de *R*-(+)-limoneno.

Concentración /ppm	Área /pA*s			\bar{X}	S	C.V. %	Límites de confianza $\bar{X} \pm t(S/\sqrt{n})$
	A ₁	A ₂	A ₃				
1,68	0,66	0,72	0,80	0,72	0,071	9,80	0,72 ± 0,17
13,44	5,21	5,68	6,20	5,69	0,49	8,67	5,69 ± 1,22
53,76	22,99	22,86	26,09	23,98	1,83	7,63	23,98 ± 4,54
840	339,13	347,14	334,42	340,23	6,43	1,89	340,23 ± 15,96
6720	2613,24	2933,17	2755,27	2767,23	160,30	5,79	2767,23 ± 397,96
13440	6256,15	6152,03	5996,24	6134,81	130,80	2,13	6134,81 ± 324,74

Tabla 5. Evaluación de la repetitividad (precisión dentro de las rachas) en los tiempos de retención de *R*-(-)-carvona.

Concentración /ppm	Tiempo de Retención /min			\bar{X}	S	C.V. %	Límites de confianza $\bar{X} \pm t(S/\sqrt{n})$
	t ₁	t ₂	t ₃				
1,92	11,848	11,849	11,851	11,849	0,0015	0,012	11,849 ± 0,00379
11,52	11,841	11,84	11,843	11,841	0,0015	0,012	11,841 ± 0,0037
61,44	11,837	11,836	11,836	11,836	0,00057	0,0048	11,836 ± 0,0014
240	11,835	11,835	11,834	11,834	0,00057	0,0048	11,834 ± 0,0014
480	11,834	11,837	11,834	11,835	0,0017	0,014	11,835 ± 0,0043
960	11,829	11,832	11,836	11,832	0,0035	0,029	11,832 ± 0,0087

Tabla 6. Evaluación de la repetitividad (precisión dentro de las rachas) en las áreas de los picos cromatográficos de la *R*-(-)-carvona.

Concentración /ppm	Área /pA*s			\bar{X}	S	C.V. %	Límites de confianza $\bar{X} \pm t(S/\sqrt{n})$
	A ₁	A ₂	A ₃				
1,92	0,87	0,78	0,82	0,82	0,044	5,41	0,82 ± 0,11
11,52	5,11	5,16	5,23	5,17	0,061	1,18	5,17 ± 0,15
61,44	24,03	29,15	26,20	26,46	2,56	9,70	26,46 ± 6,37
240	125,48	96,40	109,45	110,44	14,56	13,18	110,44 ± 36,16
480	229,80	198,13	217,46	215,13	15,96	7,41	215,13 ± 39,62
960	388,14	409,65	421,12	406,30	16,74	4,12	406,30 ± 41,56

Tabla 7. Evaluación de la repetitividad (precisión dentro de las rachas) en los tiempos de retención de (+)-*cis*-óxido de limoneno.

Concentración /ppm	Tiempo de Retención /min			\bar{X}	S	C.V. %	Límites de confianza $\bar{X} \pm t(S/\sqrt{n})$
	t ₁	t ₂	t ₃				
1,85	9,799	9,799	9,801	9,799	0,0011	0,011	9,799 ± 0,0028
11,14	9,796	9,797	9,798	9,797	0,001	0,010	9,797 ± 0,0024
59,45	9,794	9,793	9,795	9,794	0,001	0,010	9,794 ± 0,0024
464,50	9,786	9,787	9,788	9,787	0,001	0,010	9,787 ± 0,0024
929	9,786	9,787	9,786	9,786	0,00057	0,0058	9,786 ± 0,0014

1858	9,785	9,785	9,787	9,785	0,0011	0,011	9,785 ± 0,0028
------	-------	-------	-------	-------	--------	-------	----------------

Tabla 8. Evaluación de la repetitividad (precisión dentro de las rachas) en las áreas de los picos cromatográficos de (+)-*cis*-óxido de limoneno.

Concentración /ppm	Área /pA*s			\bar{X}	S	C.V. %	Límites de confianza $\bar{X} \pm t(S/\sqrt{n})$
	A ₁	A ₂	A ₃				
1,85	0,42	0,49	0,55	0,48	0,066	13,51	0,48 ± 0,16
11,14	2,62	2,52	2,25	2,46	0,18	7,64	2,46 ± 0,46
59,45	14,29	13,99	12,89	13,72	0,73	5,36	13,72 ± 1,82
464,50	78,63	89,91	98,82	89,12	10,11	11,35	89,12 ± 25,11
929	220,25	195,19	177,23	197,56	21,61	10,93	197,56 ± 53,64
1858	401,13	367,26	348,24	372,21	26,79	7,19	372,21 ± 66,50

Tabla 9. Evaluación de la repetitividad (precisión dentro de las rachas) en los tiempos de retención de (+)-*trans*-óxido de limoneno.

Concentración /ppm	Tiempo de Retención /min			\bar{X}	S	C.V. %	Límites de confianza $\bar{X} \pm t(S/\sqrt{n})$
	t ₁	t ₂	t ₃				
1,85	9,895	9,896	9,894	9,895	0,001	0,010	9,895 ± 0,0024
11,14	9,893	9,891	9,892	9,892	0,001	0,010	9,892 ± 0,0024
59,45	9,891	9,89	9,889	9,89	0,001	0,010	9,890 ± 0,0024
464,50	9,882	9,881	9,882	9,881	0,00057	0,0058	9,881 ± 0,0014
929	9,88	9,88	9,881	9,880	0,00057	0,0058	9,880 ± 0,0014
1858	9,879	9,878	9,881	9,879	0,0015	0,015	9,879 ± 0,0037

Tabla 10. Evaluación de la repetitividad (precisión dentro de las rachas) en las áreas de los picos cromatográficos de (+)-*trans*-óxido de limoneno.

Concentración /ppm	Área /pA*s			\bar{X}	S	C.V. %	Límites de confianza $\bar{X} \pm t(S/\sqrt{n})$
	A ₁	A ₂	A ₃				
1,85	0,61	0,59	0,50	0,57	0,061	10,69	0,57 ± 0,15
11,14	3,49	3,89	3,35	3,57	0,28	7,88	3,57 ± 0,70
59,45	17,92	20,59	23,51	20,67	2,79	13,52	20,67 ± 6,94
464,50	139,55	149,57	169,33	152,82	15,15	9,91	152,82 ± 37,62
929	290,72	282,72	314,12	295,86	16,31	5,51	295,86 ± 40,50
1858	619,13	559,28	504,11	560,84	57,52	10,25	560,84 ± 142,81

Los % **C.V.** menores del 1% y del 20%, para los tiempos de retención y áreas de los picos para cada uno de los compuestos de las tablas 3-10, muestran, que la precisión del método, según las Buenas Prácticas del Laboratorio (*GLP*), para las condiciones cromatográficas establecidas, fue alta.

Exactitud:

La exactitud para cada una de las medidas se expresó en términos de errores aleatorios, absolutos, relativos.

Tabla 11. Evaluación de la exactitud en los tiempos de retención de *R-(+)*-limoneno.

Donde E_i = Error aleatorio para la *i*ésima medida individual t_i .

Concentración /ppm	t_1	$E_1 = t_1 - \bar{X}$	t_2	$E_2 = t_2 - \bar{X}$	t_3	$E_3 = t_3 - \bar{X}$
1,68	7,413	-0,00066	7,413	-0,00066	7,415	0,0013
13,44	7,42	-0,00033	7,421	0,00066	7,42	-0,00033
53,76	7,426	0,001	7,425	0	7,424	-0,001
840	7,432	-0,00066	7,432	-0,00066	7,434	0,0013
6720	7,45	-0,00066	7,45	-0,00066	7,452	0,0013
13440	7,468	0	7,469	0,001	7,467	-0,001

Tabla 12. Evaluación de la exactitud en las áreas de los picos cromatográficos de *R-(+)*-limoneno.

Donde A_i = Error aleatorio para la *i*ésima medida individual A_i .

Concentración /ppm	A_1	$E_1 = A_1 - \bar{X}$	A_2	$E_2 = A_2 - \bar{X}$	A_3	$E_3 = A_3 - \bar{X}$
1,68	0,66	-0,066	0,72	-0,0097	0,80	0,075
13,44	5,21	-0,48	5,68	-0,017	6,20	0,50
53,76	22,99	-0,99	22,86	-1,11	26,09	2,11
840	339,13	-1,09	347,14	6,91	334,42	-5,81
6720	2613,24	-153,98	2933,17	165,94	2755,27	-11,96
13440	6256,15	121,34	6152,03	17,22	5996,24	-138,56

Tabla 13. Evaluación de la exactitud en los tiempos de retención de la *R-(-)*-carvona.

Concentración /ppm	t_1	$E_1 = t_1 - \bar{X}$	t_2	$E_2 = t_2 - \bar{X}$	t_3	$E_3 = t_3 - \bar{X}$
1,92	11,848	-0,0013	11,849	-0,00033	11,851	0,0016
11,52	11,841	-0,00033	11,84	-0,0013	11,843	0,0016
61,44	11,837	0,00066	11,836	-0,00033	11,836	-0,00033
240	11,835	0,00033	11,835	0,00033	11,834	-0,00066
480	11,834	-0,001	11,837	0,002	11,834	-0,001
960	11,829	-0,0033	11,832	-0,00033	11,836	0,0036

Tabla 14. Evaluación de la exactitud en las áreas de los picos cromatográficos de la *R*-(-)-carvona.

Concentración /ppm	A_1	$E_1 = A_1 - \bar{X}$	A_2	$E_2 = A_2 - \bar{X}$	A_3	$E_3 = A_3 - \bar{X}$
1,92	0,87	0,045	0,78	-0,044	0,82	-0,0014
11,52	5,11	-0,058	5,16	-0,0052	5,23	0,063
61,44	24,03	-2,42	29,15	2,68	26,20	-0,26
240	125,48	15,04	96,40	-14,04	109,45	-0,99
480	229,80	14,66	198,13	-16,99	217,46	2,33
960	388,14	-18,16	409,65	3,34	421,12	14,81

Tabla 15. Evaluación de la exactitud en los tiempos de retención de (+)-*cis*-óxido de limoneno.

Concentración /ppm	t_1	$E_1 = t_1 - \bar{X}$	t_2	$E_2 = t_2 - \bar{X}$	t_3	$E_3 = t_3 - \bar{X}$
1,85	9,799	-0,00066	9,799	0,0013	9,801	-0,00066
11,14	9,796	-0,001	9,797	1,77636E-15	9,798	0,001
59,45	9,794	1,77636E-15	9,793	-0,001	9,795	0,001
464,50	9,786	-0,001	9,787	0	9,788	0,001
929	9,786	-0,00033	9,787	0,00066	9,786	-0,00033
1858	9,785	-0,00066	9,785	-0,00066	9,787	0,0013

Tabla 16. Evaluación de la exactitud en los tiempos de retención de (+)-*trans*-óxido de limoneno.

Concentración /ppm	t_1	$E_1 = t_1 - \bar{X}$	t_2	$E_2 = t_2 - \bar{X}$	t_3	$E_3 = t_3 - \bar{X}$
1,85	9,895	-1,77636E-15	9,896	0,001	9,894	-0,001
11,14	9,893	0,001	9,891	-0,001	9,892	0
59,45	9,891	0,001	9,890	1,77636E-15	9,889	-0,001
464,50	9,882	0,00033	9,881	-0,00066	9,882	0,00033
929	9,880	-0,00033	9,880	-0,00033	9,881	0,00066
1858	9,879	-0,00033	9,878	0,0013	9,881	0,0016

Tabla 17. Evaluación de la exactitud en las áreas de los picos cromatográficos de (+)-*cis*-óxido de limoneno.

Concentración /ppm	A_1	$E_1 = A_1 - \bar{X}$	A_2	$E_2 = A_2 - \bar{X}$	A_3	$E_3 = A_3 - \bar{X}$
1,85	0,42	-0,067	0,49	0,0038	0,55	0,064
11,14	2,62	0,15	2,52	0,059	2,25	-0,21
59,45	14,29	0,56	13,99	0,26	12,89	-0,83
464,50	78,63	-10,48	89,91	0,79	98,82	9,69
929	220,25	22,69	195,19	-2,37	177,23	-20,32
1858	401,13	28,92	367,26	-4,95	348,24	-23,96

Tabla 18. Evaluación de la exactitud en las áreas de los picos cromatográficos de (+)-*trans*-óxido de limoneno.

Concentración /ppm	A_1	$E_1 = A_1 - \bar{X}$	A_2	$E_2 = A_2 - \bar{X}$	A_3	$E_3 = A_3 - \bar{X}$
1,85	0,61	0,042	0,59	0,027	0,50	-0,070
11,14	3,49	-0,088	3,89	0,31	3,35	-0,22
59,45	17,92	-2,75	20,59	-0,080	23,51	2,83
464,50	139,55	-13,26	149,57	-3,24	169,33	16,51
929	290,72	-5,13	282,72	-13,13	314,12	18,26
1858	619,13	58,29	559,28	-1,55	504,11	-56,73

Tabla 19. Evaluación de la exactitud en las áreas de los picos cromatográficos de *R*-(+)-limoneno.

Donde:

E_a = Error absoluto de la media del área

\bar{X}_{exp} = Área promedio o media experimental

$X_{teórico}$ = Área calculada teóricamente mediante las curvas de calibración.

E_r = Error relativo de la media del área.

Concentración /ppm	\bar{X} /pA*s	$E_a = \bar{X}_{exp} - X_{teórico}$	$E_r = [\bar{X}_{exp} - X_{teórico} / X_{teórico}] * 100$
1,68	0,72	-0,021	-2,88
13,44	5,69	-0,30	-5,00
53,76	23,98	-0,013	-0,054
840	340,23	-34,74	-9,26
6720	2767,23	-232,57	-7,75
13440	6134,81	135,19	2,25

Tabla 20. Evaluación de la exactitud en las áreas de los picos cromatográficos de la *R*-(-)- carvona.

Concentración /ppm	\bar{X} /pA*s	$E_a = \bar{X}_{exp} - X_{teórico}$	$E_r = [\bar{X}_{exp} - X_{teórico} / X_{teórico}] * 100$
1,92	0,82	0,0041	0,50
11,52	5,17	0,22	4,53
61,44	26,46	0,081	0,30
240	110,44	7,39	7,17
480	215,13	9,02	4,37
960	406,30	-5,91	-1,43

Tabla 21. Evaluación de la exactitud en las áreas de los picos cromatográficos de (+)-*cis*-óxido de limoneno.

Concentración /ppm	\bar{X} /pA*s	$E_a = \bar{X}_{exp} - X_{teórico}$	$E_r = [\bar{X}_{exp} - X_{teórico} / X_{teórico}] * 100$
1,85	0,48	0,11	29,89
11,14	2,46	0,21	9,24
59,45	13,72	1,67	13,84
464,50	89,12	-5,07	-5,38
929	197,56	9,16	4,86
1858	372,21	-4,59	-1,21

Tabla 22. Evaluación de la exactitud en las áreas de los picos cromatográficos de (+)-*trans*-óxido de limoneno.

Concentración /ppm	\bar{X} /pA*s	$E_a = \bar{X}_{exp} - X_{teórico}$	$E_r = [\bar{X}_{exp} - X_{teórico} / X_{teórico}] * 100$
1,85	0,57	0,00080	0,14
11,14	3,57	0,15	4,56
59,45	20,67	2,42	13,24
464,50	152,82	10,17	7,13
929	295,86	10,56	3,70
1858	560,84	-9,74	-1,70

De las tablas 11-22, ambos signos, positivo y negativo en los errores absoluto y relativo, indican que el resultado medido es mayor que el valor verdadero (o aceptado) y el signo negativo es para indicar lo contrario.

Para poder reducir el error aleatorio de un análisis es necesario analizar 20 o más medidas, con 2 o 3 medidas es de esperar un error aleatorio significativo en la media.

3.2.1.2.1.1.2. Evaluación de la linealidad y la sensibilidad del método

Se utilizó el método de mínimos cuadrados para relacionar el área de los picos (y) y la concentración del compuesto (x). Los resultados obtenidos a partir de las curvas de calibración para cada compuesto, se muestran en la **tabla 23**.

Tabla 23. Estimación de la linealidad y la sensibilidad del método

Compuesto	Ecuación	Rango lineal, [ppm]	R	Pendiente b	S _b	b ± tS _b
<i>R</i> -(+)-limoneno	Y = 0,4464x	0,84-3440	0,9989	0,4464	0,0055	0,4464±0,011
<i>R</i> -(-)-carvona	Y = 0,4294x	0,96-960	0,9994	0,4294	0,0042	0,4294±0,0093
(+)- <i>cis</i> -óxido de limoneno	Y = 0,2028x	0,930-860	0,9992	0,2028	0,0022	0,2028±0,0048
(+)- <i>trans</i> -óxido de limoneno	Y = 0,3071x	0,930-860	0,9992	0,3071	0,0033	0,3071±0,0072

De la tabla anterior se observa que se tiene una correlación positiva casi perfecta para el coeficiente de correlación momento-producto, r , debido al número obtenido para éste, superiores a 0,99.

La desviación estándar de la pendiente, (S_b) y los límites de confianza para la pendiente se calcularon de acuerdo con la **ecuación 9** (sección 1.2.10.), donde la ***t* de Student** = 2,14; 2,21; 2,18 y 2,18 se obtuvieron para un nivel de confianza del 95% respectivamente y (n-2) grados de libertad donde n = número de concentraciones preparadas.

Las desviaciones de las pendientes en las curvas de calibración permiten apreciar una buena sensibilidad. Las curvas de calibración para cada uno de los compuestos se muestran en el anexo 4.

3.2.1.2.1.1.3. *Linealidad del método evaluada en función de los C.V. % de los factores de respuesta (R_f) en las curvas de calibración para cada compuesto*

$$R_f = A_p / C_p$$

Donde:

A_p = área del pico del patrón.

C_p = concentración del patrón.

Tabla 24. Linealidad del método evaluada en función de los C.V. % de los factores de respuesta, R_f en la curva de calibración para *R*-(+)-limoneno.

Concentración /ppm	Área del pico /pA*s	R_f
0,84	0,39	0,46
1,68	0,72	0,43
3,36	1,32	0,39
6,72	2,82	0,42
10,08	4,48	0,44
13,44	5,69	0,42
26,88	11,26	0,42
53,76	23,98	0,44
105	49,35	0,47
210	86,89	0,41
420	182,43	0,43
840	340,23	0,40
1680	652,82	0,38
3360	1483,22	0,44
6720	2767,23	0,41
13440	6134,81	0,45

Tabla 25. Continuación de la tabla 24.

Media	0,43
S	0,024
C.V. %	5,63

Tabla 26. Linealidad del método evaluada en función de los C.V. % de los factores de respuesta, R_f en la curva de calibración para *R*-(-)-carvona.

Concentración /ppm	Área del pico /pA*s	R_f
0,96	0,40	0,42
1,92	0,82	0,43
3,84	1,81	0,47
5,76	2,50	0,43
7,68	3,52	0,46
11,52	5,17	0,44
15,36	7,17	0,46
30,72	14,10	0,46
61,44	26,46	0,43
120	47,31	0,39
240	110,44	0,46
480	215,13	0,44
960	406,30	0,42

Tabla 27. Continuación de la tabla 26.

Media	0,44
S	0,022
C.V. %	4,99

Tabla 28. Linealidad del método evaluada en función de los C.V. % de los factores de respuesta, R_f en la curva de calibración para (+)-*cis*-óxido de limoneno.

Concentración /ppm	Área del pico /pA*s	R_f
0,93	0,21	0,23
1,85	0,49	0,26
3,71	0,87	0,23
5,57	1,16	0,21
7,43	1,59	0,21
11,14	2,47	0,22
14,86	2,98	0,20
29,72	6,28	0,21
59,45	13,72	0,23
116,12	25,80	0,22
232,25	55,75	0,24
464,5	89,12	0,19
929	197,56	0,21
1858	372,21	0,20

Tabla 29. Continuación de la tabla 28.

Media	0,22
S	0,019
C.V. %	8,62

Tabla 30. Linealidad del método evaluada en función de los C.V. % de los factores de respuesta, R_f en la curva de calibración para (+)-*trans*-óxido de limoneno

Concentración /ppm	Área del pico /pA*s	R_f
0,93	0,36	0,39
1,85	0,57	0,30
3,71	1,25	0,33
5,57	1,88	0,33
7,43	2,31	0,31
11,14	3,58	0,32
14,86	4,73	0,31
29,72	9,51	0,32
59,45	20,67	0,34
116,12	37,76	0,32
232,25	84,01	0,36
464,5	152,82	0,32
929	295,86	0,31
1858	560,84	0,30

Tabla 31. Continuación

Media	0,33
S	0,024
C.V. %	7,42

Los coeficientes de variación, C.V.% de los factores de respuesta menores que el máximo permisible, *i.e.* 10% (tablas 25, 27, 29 y 31), indica que los datos fueron linealmente relacionados en el rango de concentraciones bajo estudio.

3.2.1.2.1.1.4. Determinación de los límites de detección (LDD) y cuantificación (LOQ) de R-(+)-limoneno, (+)-óxido de limoneno (mezcla de isómeros cis y trans) y R-(-)-carvona

Los *LOD* y *LOQ* se calcularon utilizando la calibración para cada compuesto en la zona cercana al origen (**Anexo 2**). Los valores para los *LOD* y *LOQ*, se presentan en la **tabla 32** con sus correspondientes valores de concentración.

Tabla 32. Límites de detección y cuantificación para R-(+)-limoneno, R-(-)-carvona, (+)-*cis*-óxido de limoneno y (+)-*trans*-óxido de limoneno

Compuesto	Rango lineal /ppm	r	LDD	Concentración mínima que se puede detectar /ppm	LOQ	Concentración mínima que se puede cuantificar /ppm
R-(+)-limoneno	0,84-3440	0,9989	0,33	0,77	1,11	2,48
R-(-)-carvona	0,96-960	0,9994	0,22	0,50	0,76	1,68
(+)- <i>cis</i> -óxido de limoneno	0,930-1860	0,9992	0,18	0,84	0,62	2,82
(+)- <i>trans</i> -óxido de limoneno	0,930-1860	0,9992	0,22	0,70	0,75	2,35

La concentración obtenida para cada compuesto correspondiente al límite de detección, indica la alta sensibilidad del detector FID empleado.

3.3. Reacciones de Foto-oxidación

3.3.1. Evaluación de los fotocatalizadores TiO_2 y MoO_2/TiO_2 en la foto-oxidación de R-(+)-limoneno bajo irradiación visible $\lambda > 520\text{ nm}$

3.3.1.1. Foto-oxidación de R-(+)-limoneno catalizada por el TiO_2 Degussa P-25 (Pruebas preliminares fotocatalíticas)

Se observó una transformación fotoquímica poco significativa con luz visible en presencia de O_2 y ausencia de TiO_2 . Tampoco se detectó una transformación en presencia de TiO_2 , sin irradiación, y totalmente inactiva en atmósfera de N_2 y luz visible. Se concluye por tanto que la reacción es netamente fotocatalítica.

El ajuste de las condiciones de operación incluyó las pruebas preliminares para establecer las mejores condiciones de reacción que permitieron un amplio control de las variables y por tanto un mínimo error experimental.

El control de la evaporación requirió atención especial debido principalmente a la volatilidad del solvente (acetonitrilo), para ello fue necesario controlar la temperatura, la velocidad de agitación, el tiempo de reacción y el flujo de O_2 . Los cambios de masa en el sistema reaccionante, por evaporación de cualquiera de sus componentes, ocasionan errores significativos en el cálculo del rendimiento de la reacción.

La temperatura del sistema pudo ser convenientemente controlada y mantenida a condiciones ambientales con la ayuda del termostato.

La cuantificación de los productos de foto-oxidación de R-(+)-limoneno y consecuentemente la evaluación de la actividad de los fotocatalizadores se basó en el análisis cromatográfico y las curvas de calibración para el sustrato y para algunos productos oxigenados. En el anexo 4 y 5 se reporta esta información.

Los parámetros como el tiempo de reacción, el tiempo de adsorción del fotocatalizador, la carga de catalizador y concentración del sustrato, fueron analizados en condiciones ambientales de presión y temperatura. Como solvente se utilizó acetonitrilo debido a su estabilidad fotoquímica [175].

3.3.1.1.1. *Determinación del tiempo de reacción*

El tiempo de reacción, factor determinante para el control de la reacción, fue determinado mediante un seguimiento por GC de la composición de la carga.

En las figuras 33 y 34 se muestran los productos de la foto-oxidación de R-(+)-limoneno. Se estima una conversión del 14,39% (Figura 32) después de 3 horas de reacción y del 17,50% (Figura 32) después de 4 horas de reacción.

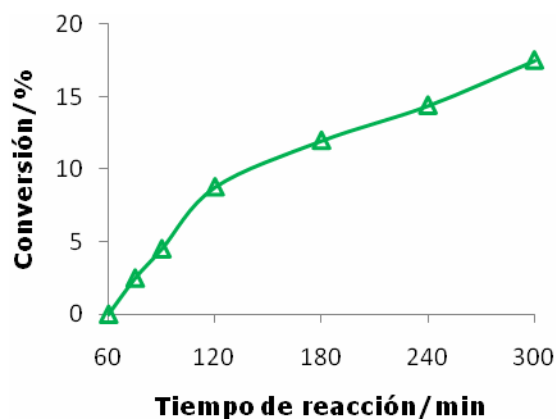


Figura 32. Conversión de *R*-(+)-limoneno empleando luz visible ($\lambda > 520$ nm), 10 mg de TiO_2 y O_2

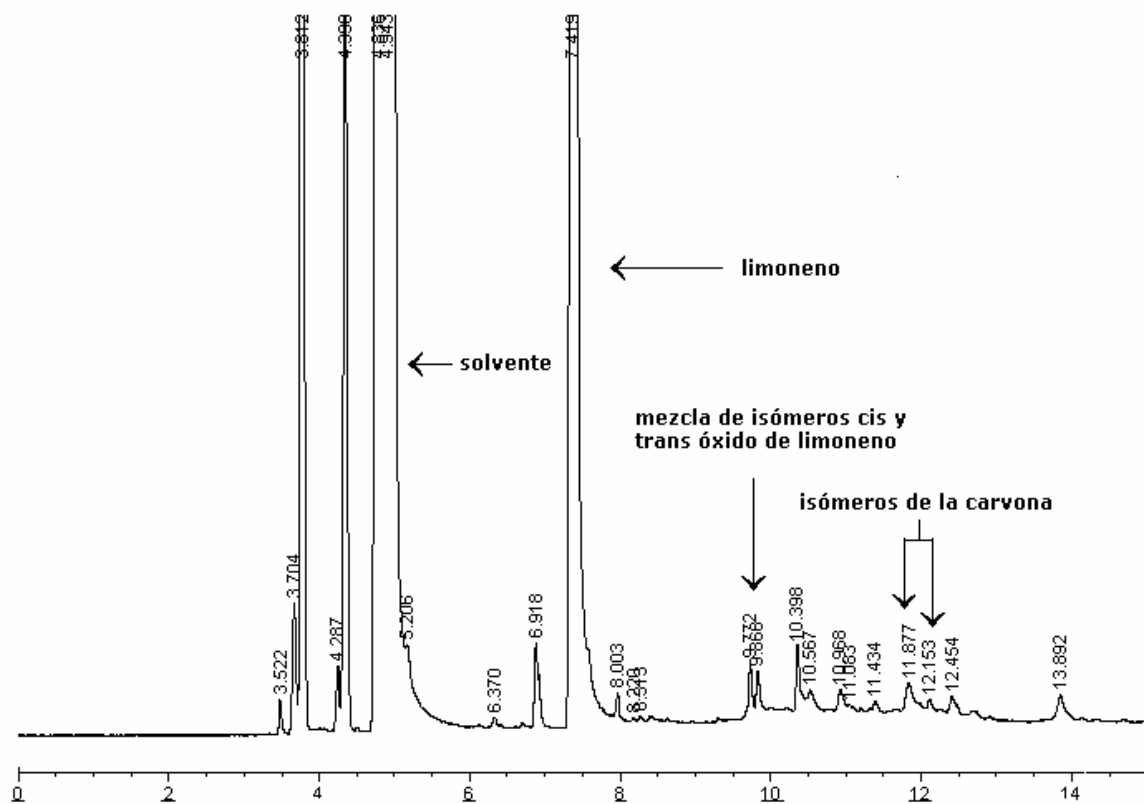


Figura 33. Cromatograma de los productos de foto-oxidación de *R*-(+)-limoneno con 10,5 mg de TiO_2 , luz visible ($\lambda > 520$ nm) y O_2 después de 3 horas de reacción

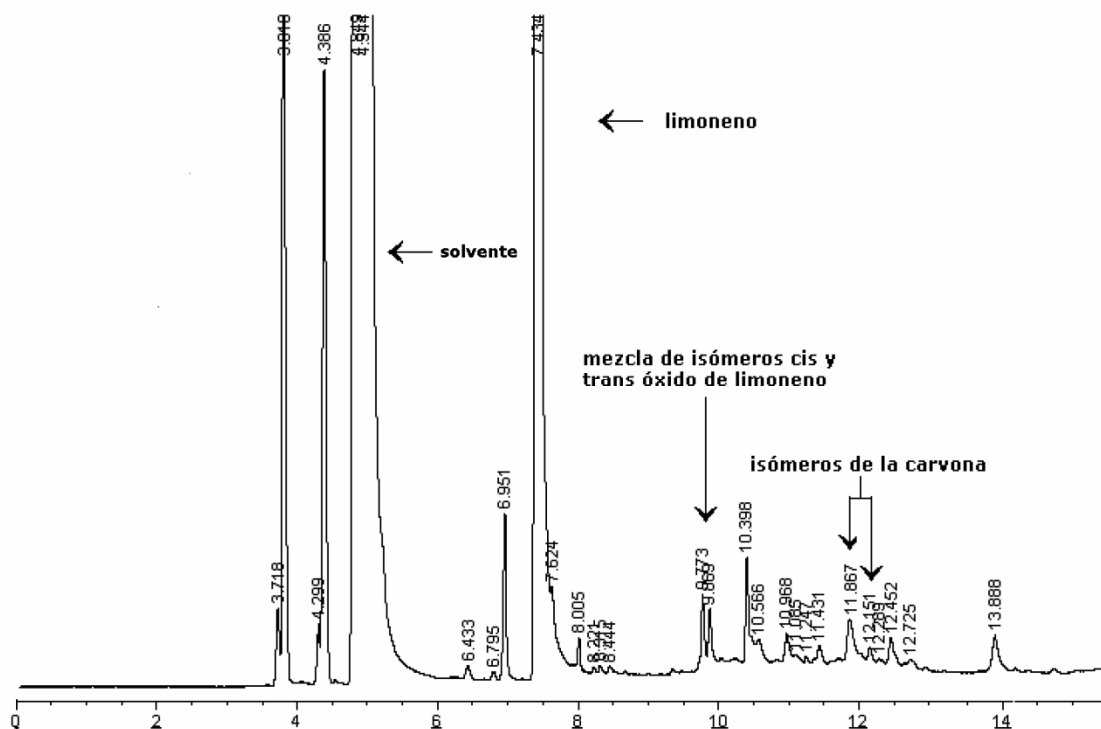


Figura 34. Cromatograma de los productos de foto-oxidación de *R*-(+)-limoneno con 10,5 mg de TiO₂, luz visible ($\lambda > 520$ nm) y O₂ después de 4 horas de reacción

Se observa que *R*-(-)-carvona y el (+)-óxido de limoneno (mezcla de isómeros *cis* y *trans*) se producen en mayor proporción a las 3 h de reacción a pesar de su menor conversión (14,39%) con relación a las 4 h. En la tabla 33 se indica la distribución de porcentajes de productos obtenidos con el fotocatalizador TiO₂. Se observa que se llega a un máximo en selectividad y rendimiento a las 3 h de reacción, por tanto se decidió tomar el tiempo de reacción en 3 h ya que el sustrato se convierte más a productos indeseados a las 4 h de reacción.

Tabla 33: Resultados cuantitativos de los productos de foto-oxidación de *R*-(+)-limoneno con el fotocatalizador TiO₂ (10 mg), luz visible ($\lambda > 520$ nm) y O₂

Tiempo de reacción [min]	Conversión %	Actividad					
		(+)- <i>cis</i> -óxido de limoneno		(+)- <i>trans</i> -óxido de limoneno		<i>R</i> -(-)-carvona	
		S %	R %	S %	R %	S %	R %
60	0						
75	2,49	6,48	0,16	2,05	0,051	8,19	0,20
90	4,51	8,82	0,39	3,52	0,15	10,06	0,45
120	8,77	9,42	0,82	4,49	0,39	9,55	0,83
180	11,98	10,69	1,28	4,58	0,54	10,62	1,27
240	14,39	11,72	1,687	7,15	1,03	15,00	2,16
300	17,50	9,06	1,58	5,50	0,96	12,18	2,13

Donde:

S % = porcentaje de selectividad y **R %** = porcentaje de rendimiento

3.3.1.1.2. *Influencia de la concentración de R-(+)-limoneno*

Para determinar la concentración de *R*-(+)-limoneno apropiada para la obtención de productos de oxidación selectiva, se varió la concentración de *R*-(+)-limoneno en la carga reaccionante y después de 3 h de reacción se determinó la selectividad y rendimiento.

Para los ensayos se utilizaron soluciones de *R*-(+)-limoneno entre 4200 y 42000 ppm ($3,083 \times 10^{-2}$ a $3,083 \times 10^{-1}$ M) donde se utilizó una segunda curva de calibración (ver anexo 5) para cuantificar el *R*-(+)-limoneno al final de cada reacción.

En la figura 35 se muestra los % de conversión del sustrato (*R*-(+)-Limoneno) y en la tabla 34 los % de selectividad y rendimiento para los productos oxigenados en función de la concentración de sustrato, en donde se observa que a medida que aumenta la concentración de sustrato, aumenta también el grado de conversión después de 3 horas de reacción.

A la concentración de 8370 ppm ($6,129 \times 10^{-2}$ M) y 3 h de reacción la *R*-(-)-carvona y el (+)-óxido de limoneno (mezcla de isómeros *cis* y *trans*) son producidos en mayor proporción.

Se concluye por tanto que la concentración de sustrato es de 8370 ppm ($6,129 \times 10^{-2}$ M).

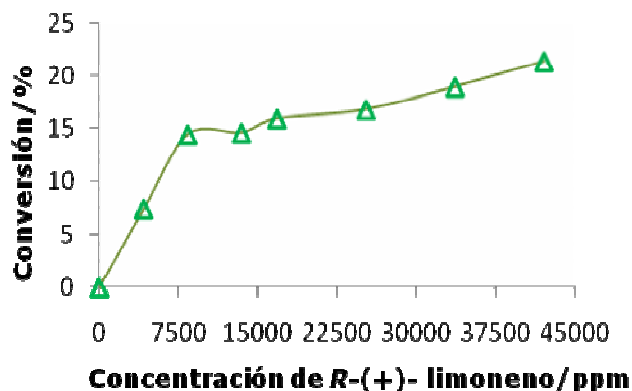


Figura 35. Conversión de *R-(+)*-limoneno en función de su concentración empleando luz visible ($\lambda > 520$ nm), 10 mg de TiO_2 y O_2

Tabla 34: Resultados cuantitativos de los productos de foto-oxidación de *R-(+)*-limoneno con el fotocatalizador TiO_2 (10 mg), 3 h de reacción, luz visible ($\lambda > 520$ nm) y O_2

Sustrato [ppm]	Conversión %	Actividad					
		(+)- <i>cis</i> -óxido de limoneno		(+)- <i>trans</i> -óxido de limoneno		<i>R(-)</i> -carvona	
		S %	R %	S %	R %	S %	R %
0	0						
4200	7,39	10,31	0,76	5,96	0,44	14,75	1,09
8370	14,39	11,72	1,68	7,15	1,03	15,00	2,16
13440	14,56	10,77	1,56	5,73	0,83	12,85	1,87
16800	15,90	9,79	1,55	6,06	0,96	13,20	2,10
25200	16,78	8,80	1,47	5,17	0,86	10,64	1,78
33600	18,92	7,19	1,36	4,21	0,79	8,49	1,60
42000	21,34	7,40	1,58	4,28	0,91	7,62	1,62

De aquí en adelante todos los experimentos están referidos a soluciones de *R-(+)*-limoneno de 8370 ppm ($6,129 \times 10^{-2}$ M), debido a que su conversión varía lentamente para mayores concentraciones.

3.3.1.1.3. Influencia de la masa de fotocatalizador TiO_2

Para determinar la cantidad de fotocatalizador más adecuada para la reacción se varió la masa de TiO_2 entre 0 y 120 mg, en un volumen constante de carga de 10 mL de *R*-(+)-limoneno y se cuantificó la conversión (figura 36), la selectividad y el rendimiento (tabla 35) al cabo de 3 h de reacción.

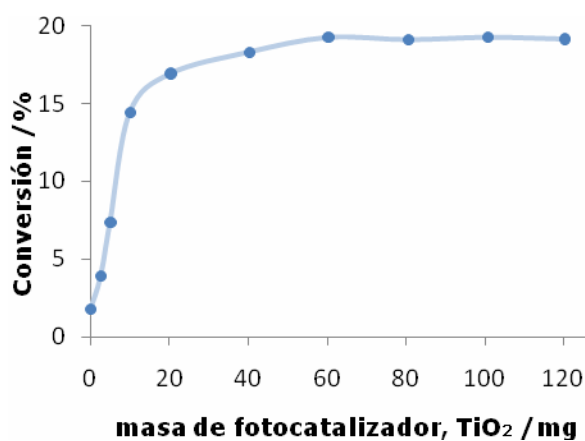


Figura 36. Influencia de la masa de fotocatalizador en la conversión inicial de *R*-(+)-limoneno en los ensayos fotocatalíticos con luz visible ($\lambda > 520$ nm), y O_2

Se observa que no aumenta la actividad para masas mayores de 60 mg (efecto sombra), en este punto la absorción de luz por el sólido es máxima. En este punto el % de conversión fue 19,23%.

Tabla 35: Resultados cuantitativos de los productos de foto-oxidación de *R*-(+)-limoneno con el fotocatalizador TiO₂, 3 h de reacción, luz visible ($\lambda > 520$ nm) y O₂

TiO ₂ [mg]	Conversión %	Actividad					
		(+)- <i>cis</i> -óxido de limoneno		(+)- <i>trans</i> -óxido de limoneno		<i>R</i> -(-)-carvona	
		S %	R %	S %	R %	S %	R %
0	1,75	4,81	0,084	0,64	0,011	0	0
2,6	3,87	6,75	0,26	2,56	0,099	7,84	0,30
5	7,35	9,17	0,67	3,19	0,23	9,43	0,69
10	14,39	11,72	1,68	7,15	1,03	15,00	2,16
20,3	16,91	13,15	2,22	8,21	1,38	15,93	2,69
40,3	18,30	20,21	3,69	10,88	1,99	21,18	3,87
60,3	19,23	20,32	3,91	10,73	2,06	20,65	3,97
80,7	19,09	20,36	3,88	10,50	2,00	20,76	3,96
100,8	19,24	20,61	3,96	10,83	2,08	20,82	4,00
120,3	19,13	20,55	3,93	10,82	2,07	20,64	3,94

Se observa desde el punto de vista de la selectividad de los productos, que la masa de TiO₂ conveniente es 40 mg.

Desde el punto de vista experimental se observó que la corriente de O₂ evaporó una parte de la carga, con el fin de evitar este problema, se trató de controlar la agitación de la mezcla de reacción, la temperatura y por supuesto el flujo de O₂, burbujeándolo a intervalos determinados de tiempo, para mantener el sistema de reacción saturado. Este fenómeno dificultó, en algunos casos, la cuantificación de los compuestos de interés.

3.3.1.1.4. *Influencia de la longitud de la radiación incidente*

Con el fin de comparar la actividad de 10 mg de TiO₂, cuando éste es iluminado con radiación visible o UV-vis, se suprimió el filtro químico UV utilizado en los experimentos anteriores. No se detectaron cambios apreciables en la conversión, pero se observaron variaciones importantes en la selectividad de los productos debido a que se observó un aumento en la producción de los isómeros *cis* y *trans* de (+)-óxido de limoneno y disminuyó para la *R*-(-)-carvona: (+)-*cis*-óxido de limoneno (S = 28,25%), (+)-*trans*-óxido de limoneno (S = 16,64%) y *R*-(-)-carvona (S = 7,37%), ver Tabla 37.

3.3.1.2. *Foto-oxidación de R-(+)-limoneno catalizada por el dioxo-dibromo 4,4'-(dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de Mo^(VI) soportado en TiO₂ Degussa P-25*

A diferencia del TiO₂, con el complejo anclado se evaluó la capacidad de oxotransferencia del dioxo-Mo^(VI) en la foto-oxidación de *R*-(+)-limoneno usando condiciones de reacción determinadas con el TiO₂. En la tabla 36 se muestran los resultados de la actividad de éste fotocatalizador.

Tabla 36: Resultados cuantitativos de los productos de foto-oxidación de *R*-(+)-limoneno (3 h de reacción) con el fotocatalizador dioxo-dibromo(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de Mo^(VI)/TiO₂ (10 mg) con relación a la actividad del TiO₂ (10 mg) empleando luz visible ($\lambda > 520$ nm) y O₂

Catalizador	Conversión %	Actividad					
		(+)- <i>cis</i> -óxido de limoneno		(+)- <i>trans</i> -óxido de limoneno		<i>R</i> -(-)-carvona	
		S %	R %	S %	R %	S %	R %
MoO ₂ (VI)/TiO ₂	23,97	18,76	4,49	11,22	2,69	53,12	12,73
TiO ₂	14,39	11,72	1,68	7,15	1,03	15,00	2,16

Para el sistema MoO₂/TiO₂ se observó principalmente la formación de 3 productos de oxidación (ver figura 37) y un aumento de la actividad catalítica: *R*-(+)-limoneno, (+)-óxido de limoneno (mezcla de isómeros *cis* y *trans*) y *R*-(-)-carvona. El cuarto producto según la base de datos fue el terpinoleno, un compuesto no oxigenado, aunque realmente se cree que es otro producto oxigenado que no se encuentra en la base de datos ya que no se explica la formación de este mismo debido a que en las pruebas fotocatalíticas preliminares realizadas, este compuesto no se forma y tampoco se contó con un patrón certificado para poder descartarlo con seguridad.

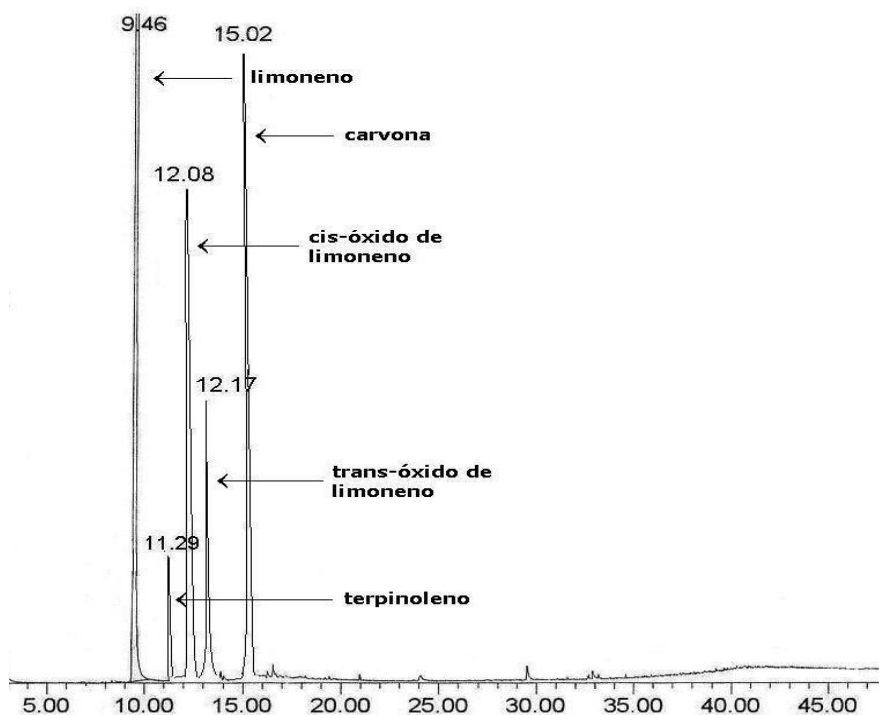


Figura 37. Cromatograma de los productos obtenidos en la foto-oxidación de *R*-(+)-limoneno empleando 10 mg de dioxo-dibromo (4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de Mo^(VI)/TiO₂, luz visible ($\lambda > 520$ nm) y O₂

Para el TiO₂ la formación de varios productos de oxidación (Figura 33) es una indicación de una **reacción no selectiva**, originada posiblemente por la generación de especies radicales, a diferencia de emplear el fotocatalizador Mo^(VI)O₂/TiO₂, con el cual se observa principalmente la formación de 4 productos (Figura 37) lo que indica que estaría en concordancia con un **proceso de oxo-transferencia**. Además, estos resultados estarían de acuerdo con las conclusiones obtenidas por la tesis doctoral de Carlos Páez M., es decir el anclaje del dioxo-Mo evita la dimerización y se da un efecto sinérgico entre el complejo y el TiO₂, en presencia de la luz visible.

CONCLUSIONES

❖ La foto-oxidación de *R*(+)-limoneno con el TiO₂ no es una reacción selectiva, ya que se observaron varios productos diferentes de los 3 productos de interés: **(+)-*cis*-óxido de limoneno**, **(+)-*trans*-óxido de limoneno** y ***R*(-)-carvona**. En cambio el fotocatalizador dioxo-dibromo-(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de Mo^(VI)/TiO₂, mostró ser totalmente selectivo hacia estos 3 productos, con una buena selectividad hacia la *R*(-)-carvona (53,12%), empleando luz visible ($\lambda > 520$ nm) y O₂ en condiciones ambientales de presión y temperatura.

❖ Resumen de los resultados:

Tabla 37. Resumen de los resultados cuantitativos de los productos de foto-oxidación de *R*(+)- limoneno (3 h de reacción) con el fotocatalizador dioxo-dibromo(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de Mo^(VI)/TiO₂ (10 mg) con relación a la actividad del TiO₂ (10 mg) empleando luz visible ($\lambda > 520$ nm) y UV-vis ($\lambda > 380$ nm) y O₂

Radiación	Fotocatalizador	Conversión %	Actividad					
			(+)- <i>cis</i> -óxido de limoneno		(+)- <i>trans</i> -óxido de limoneno		<i>R</i> (-)-carvona	
			S %	R %	S %	R %	S %	R %
Vis	TiO ₂	14,39	11,72	1,68	7,15	1,03	15,00	2,16
UV-Vis	TiO ₂	13,07	28,25	3,69	16,64	2,17	7,37	0,96
Vis	MoO ₂ (VI)/TiO ₂	23,97	18,76	4,49	11,22	2,69	53,12	12,73

La conversión se incrementa notablemente al sensibilizar TiO_2 con el dioxo- $\text{Mo}^{(\text{VI})}$. No se observan cambios apreciables en la conversión al suprimir el filtro químico UV, pero si se presentan variaciones importantes en la selectividad de los productos debido a que existió un aumento en la producción de los isómeros *cis* y *trans* de (+)-óxido de limoneno y disminuyó para la *R*-(-)-carvona.

❖ **Tabla 38.** Resumen de resultados obtenidos en la oxidación de limoneno con diferentes catalizadores y donores de O_2

Catalizador	Catalizador r [mg]	R-(+)- limoneno [mL]	Donor de O ₂	T [°C]	Tiempo de Reacción /h	%C	Actividad		
							(+)- <i>cis</i> - óxido de limoneno	(+)- <i>trans</i> - óxido de limoneno	R-(-)- carvona
							%S	%S	%S
NaCoY	147	0,03	PhIO/CH ₂ Cl ₂	25	6	80,97	0,28	0,09	0,05
NaCo ₄ Y	94	0,03	PhIO/CH ₂ Cl ₂	25	6	79,33	0,73	0,14	0,07
NaCo ₄ Y	48	0,03	PhIO/CH ₂ Cl ₂	25	6	39,53	0,79	0,20	0,14
NaCo ₄ Y	10	0,03	PhIO/CH ₂ Cl ₂	25	6	10,26	19,46	9,29	7,93
NaFeY	175	0,03	PhIO/CH ₂ Cl ₂	25	6	70,27	0,51	0,15	0,05
NaFe ₄ Y	98	0,03	PhIO/CH ₂ Cl ₂	25	6	70,11	0,52	0,18	0,09
NaFe ₄ Y	48	0,03	PhIO/CH ₂ Cl ₂	25	6	39,93	1,46	0,84	0,30
NaFe ₄ Y	10	0,03	PhIO/CH ₂ Cl ₂	25	6	12,65	19,76	8,77	8,98
NaMnY	156	0,03	PhIO/CH ₂ Cl ₂	25	6	78,26	0,79	0,08	0,05
NaMn ₄ Y	78	0,03	PhIO/CH ₂ Cl ₂	25	6	43,70	0,50	0,31	0,11
NaMn ₄ Y	41	0,03	PhIO/CH ₂ Cl ₂	25	6	11,86	1,81	1,12	1,86
NaMn ₄ Y	8	0,03	PhIO/CH ₂ Cl ₂	25	6	15,98	20,85	9,07	9
NaMoY	90	0,03	PhIO/CH ₂ Cl ₂	25	6	76,45	0,21	0,07	0,03
NaCoMoY**	130	0,03	PhIO/CH ₂ Cl ₂	25	6	48,14	0,23	0,19	0,16
NaCoMoY**	65	0,03	PhIO/CH ₂ Cl ₂	25	6	17,75	0,67	0,47	0,36
NaCoMoY**	13	0,03	PhIO/CH ₂ Cl ₂	25	6	13,84	21,86	9,98	9,24
NaCoMoY***	57	0,03	PhIO/CH ₂ Cl ₂	25	6	100	0,72	0,87	0,47
NaCoMoY***	30	0,03	PhIO/CH ₂ Cl ₂	25	6	18,21	20,81	10,15	7,34
NaCoMoY***	6	0,03	PhIO/CH ₂ Cl ₂	25	6	19,66	24,71	11,83	8,71
NaCoY	100	3	O ₂ /butanal	50	6	26,28	24,33	10,4	22,95
NaFeY	100	3	O ₂ /butanal	50	6	27,20	28,85	14,03	25,58
NaMnY	100	3	O ₂ /butanal	50	6	23,15	19,58	9,8	21,13
NaMoY	100	3	O ₂ /butanal	50	6	23,00	2,7	2,4	2,2
NaCoMoY	100	3	O ₂ /butanal	50	6	56,96	32,63	20,2	15,13
NaMnY**	100	3	O ₂ /butanal	50	6	2,36	1,73	0,18	3,28
NaY	100	3	O ₂ /butanal	50	6	17,59	2,58	2,48	5,03
MnSALEN-Y*	100	3	O ₂ /butanal	50	6	9,1	1,0	0,7	0,3

FeSALEN-Y	100	3	O ₂ /butanal	50	6	39,5	9,9	4,5	5,4
FeSALDIEN-Y	100	3	O ₂ /butanal	50	6	20,7	11,6	5,2	8,3
MnSALEN-Y	100	3	O ₂ /butanal	50	6	15,1	9,2	4,2	6,3
MnSALDIEN-Y	100	3	O ₂ /butanal	50	6	27,4	9,2	4,1	5,8
FeSALEN-Y	100	puro	O ₂ /butanal	25-100	6	11,1	6,1	2,5	17,2
FeSALDIEN-Y	100	puro	O ₂ /butanal	25-100	6	12,4	5,9	2,4	17,1
MnSALDIEN-Y	100	puro	O ₂ /butanal	25-100	6	11,9	5,1	2,2	16,9
FeSALEN-Y	40	3	PhIO/CH ₂ Cl ₂	25	6	23,3	12,8	6,3	3,6
MnSALEN-Y	40	3	PhIO/CH ₂ Cl ₂	25	6	31,0	7,0	3,4	1,9
FeSALDIEN-Y	40	3	PhIO/CH ₂ Cl ₂	25	6	32,7	7,1	3,4	1,7
MnSALDIEN-Y	40	3	PhIO/CH ₂ Cl ₂	25	6	34,5	5,3	2,7	1,2
FeSALDIEN-Y*	40	3	PhIO/CH ₂ Cl ₂	25	6	26,1	3,7	1,7	1,8
MnSALDIEN-Y+	160	3	PhIO/CH ₂ Cl ₂	25	6	25,5	2,1	0,9	0,8
SalenMe ₂ Fe ₈ Y	50		O ₂ /butanal	50	6		29,6	15,0	3,3
SalenMe ₂ Fe ₈ Y-r	50		O ₂ /butanal	50	6	12,6-16,2	29,5	15,5	3,7
SalenMeFeY-r	50		O ₂ /butanal	50	6		37,3	24,4	1,4
SalenMe ₂ FeY-r	50		O ₂ /butanal	50	6	28,6	30,6	18,4	2,2
SalenFe ₈ Y	50		O ₂ /butanal	50	6	12,6-16,2	32,8	18,5	2,1
SalenFe ₈ Y-r	50		O ₂ /butanal	50	6	1,8	35,3	22,2	1,1
MoO₂^(VI)/TiO₂	10	10	O₂/luz visible	25	3	23,97	18,76	11,22	53,12

*Zeolita con proporciones aproximadamente iguales de Co y Mo

** Zeolita con mayor proporción de Co

NaMnY** Sin deshidratar la zeolita

NaCoMoY** Zeolita bimetalica con proporciones aproximadamente iguales de Co y Mo

NaCoMoY*** Zeolita bimetalica con mayor proporción de Co

MnSALEN-Y* Sin deshidratar

FeSALDIEN-Y* Se disminuyó a la mitad el PhIO = 34 mg.

MnSALDIEN-Y+ Se aumentó 4 veces la cantidad de catalizador.

Comparando los resultados anteriores de la tabla 38, el foto-catalizador dioxo-Mo^(VI)/TiO₂ es altamente selectivo hacia la *R*-(-)-carvona en condiciones ambientales de presión y temperatura, lo que indica que se abre una puerta para seguir con la investigación en la evaluación y estudio de la actividad catalítica de este tipo de fotocatalizador en sustratos de alto valor agregado.

RECOMENDACIONES

Estudiar por qué la reacción de foto-oxidación de *R*-(+)-limoneno con el $\text{Mo}^{(\text{VI})}\text{O}_2$ / TiO_2 es selectiva y si es afectada por un efecto de sinergismo entre el TiO_2 y el dioxo- $\text{Mo}^{(\text{VI})}$.

Evaluar la reproducibilidad de la foto-oxidación de *R*-(+)-limoneno con el dioxo- $\text{Mo}^{(\text{VI})}$ libre y anclado al TiO_2 .

Estudiar la reacción en ciclos sucesivos en atmósfera de N_2 y O_2 para observar si se manifiesta la misma actividad y regeneración del centro activo MoO_2 tal como se da en la reacción de oxidación de etilbenceno [176].

BIBLIOGRAFIA

1. HERRMANN, J. M. Heterogeneous Photocatalysis: *Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants*. *Catal. Today* **53 (1999)** p. 115-129.
2. HERRMANN, J. M. Heterogeneous Photocatalysis: *State of the Art and Present Applications*. *Top. Catal.* **34 (2005)** p. 49.
3. NARGIELLO, María; HERZ, Ted Physical Chemical Characteristics of P-25 Making It Extremely Suited as the Catalyst in Photodegradation of Organic Compounds, en: OLLIS, D. F.; AL EKABI, H. (Editors). *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Proceedings of the 1st International Conference on TiO₂ Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. London (Ontario), Canadá, 8-13 November **(1992)**. Amsterdam: *Elsevier*, **(1993)** p. 801-807.
4. OHNO, T.; SARUKAWA, K.; TOKIEDA, K.; MATSUMURA, M. Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *J. Catal.* **203 (2001)** p. 82.
5. RODRÍGUEZ, J.; CANDAL, R. J.; SOLÍS, J.; ESTRADA, W.; BLESA, M. A. El Fotocatalizador: *Síntesis, Propiedades y Limitaciones*, en: BLESA, M. A.; BLANCO GÁLVEZ, J. (Eds). *Tecnologías Solares para la desinfección y Descontaminación del Agua*. Buenos Aires: Editorial Escuela de Postgrado UNSAM **(2005)**. Cap.9 p. 129-146.

6. CHOI, W.; TERMIN, A.; HOFFMANN, M. R. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum Sized TiO₂ Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *J. Phys. Chem.* **98** (1994) p. 13669.
7. YAN, Y.; LI, X. J.; CHEN, J. T.; WANG, L. Y. Effect of Doping Mode on the Photocatalytic Activities of Mo/TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, **163** (2004) p. 517.
8. LITTER, M. I.; Heterogeneous Photocatalysis: *Transition Metal Ions in Photocatalytic Systems. Appl. Catal. B: Environ.* **23** (1999) p. 89.
9. CANDAL, R. J.; RODRÍGUEZ, J.; COLÓN, G.; GELOVER, S.; VIGIL SANTOS, E.; JIMENEZ GONZÁLEZ, A.; BLESA, M. A. Materiales para Fotocatálisis y Electrofotocatálisis, en: BLESA, M. A.; SÁNCHEZ CABRERO, B. (Ed.). *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, 2 ed. Madrid: CIEMAT, (2004) Cap. 7 p. 143-163.
10. BILMES, S. A.; CANDAL, R. J.; ARANCIBIA, A.; LOEB, B.; RODRÍGUEZ, J. Fotocatálisis Asistida por Potencial, en: BLESA, M. A.; SÁNCHEZ CABRERO, B. (Ed.). *Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea*, 2 ed. Madrid: CIEMAT, (2004). Cap. 8. p. 165-188.
11. MAO, H.; DENG, H.; LI, H.; SHEN, Y.; LU, Z.; XU, H.; Photosensitization of TiO₂ Semiconductor with Porphyrin. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **114** (1998) p. 209.
12. YANG, M.; THOMPSON, D. W.; MEYER, G. J. Dual Pathways for TiO₂ Sensitization by Na₂[Fe(bpy)(CN)₄]. *Inorg. Chem.* **39** (2000) p. 3738.

13. HIRANO, K.; SUZUKI, E.; ISHIKAWA, A.; MOROI, T.; SHIROISHI, H.; KANEKO, M.; Sensitization of TiO₂ Particles by Dyes to Achieve H₂ Evolution by Visible Light *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 136 (2000) p. 157.
14. DAI, Q.; RABANI, J. Photosensitization of Nanocrystalline TiO₂ Films by Anthocyanin Dyes. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148 (2002) p. 17.
15. FILLINGER, A.; SOLTZ, D.; PARKINSON, B. A. Dye Sensitization of Natural Anatase Crystals with a Ruthenium Based Dye. *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A p. 1146.
16. PEDRAZA AVELLA, Julio. Andrés. Oxidación Fotocatalítica de Ciclohexeno con Oxígeno Ambiental por Óxido de Titanio (IV) Sensibilizado con Tetrasulfoftalocianinas Metálicas. Trabajo de pregrado en Química, Director: PÁEZ MOZO, Edgar A.; Codirector: MARTÍNEZ ORTEGA, F. UIS, Bucaramanga, (2002).
17. PEDRAZA AVELLA, Julio Andrés. Estudio de la Sensibilización del Dióxido de Titanio con Tetrasulfoftalocianinas Metálicas (TiO₂-TSPcM, M = Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II)) en la Oxidación Fotocatalítica de Ciclohexeno. Trabajo de Investigación de Maestría en Química, Director: PÁEZ MOZO, Edgar A. Codirector: MARTÍNEZ ORTEGA, Fernando. Universidad Industrial de Santander, UIS, Bucaramanga, (2005).
18. GRANADOS, Gilma. Degradación Fotocatalítica de Fenol por TiO₂ y TiO₂/Pt sensibilizado con Ftalocianinas Metálicas. Trabajo de investigación de Maestría en Química, Directores: PÁEZ MOZO, Edgar A. y MARTÍNEZ ORTEGA, Fernando, UIS, Bucaramanga, (2004).
19. FOX, Marie Anne; DULAY. M. T. Heterogeneous Photocatalysis. *Chem. Rev.* 93 (1993) p. 83 y 341-357.

20. HOFFMANN, Michael R.; MARTIN, Scot T.; CHOI, Wonyong; BAHNEMANN, Detlef W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* **95** (1995) p. 69-96.

21. 4350 artículos publicados en revistas internacionales. Resultado encontrado con el buscador "Scirus - for scientific information" <http://www.scirus.com> (Accesado 28/08/2007). Basic Search: (photocatalysis OR photocatalyst) AND (TiO₂) Journal sources Preferred Web sources Other Web sources Exact phrase.

22. LEGRINI, O.; OLIVEROS E.; BRAUN, A. M. Photochemical Processes for Water Treatment. *Chem. Rev.* **93** (1993) p. 671.

23. BLESA, M. A.; SÁNCHEZ CABRERO, B. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, 2 ed. Madrid: CIEMAT, (2004) p. 316.

24. BLESA, M. A.; BLANCO GÁLVEZ, J. (Eds). Tecnologías Solares para la Desinfección y Descontaminación del Agua. Buenos Aires: Editorial Escuela de Posgrado UNSAM, (2005) p. 294.

25. BLAKE, Pin Ching Maness; HUANG, Zheng; WOLFRUM, Edward J. and HUANG, Jie. Application of the Photocatalytic Chemistry of Titanium Dioxide to Desinfection and the Killing of Cancer Cells: *Separation and Purification Methods*: **28**(1) (1999) p. 1-50.

26. MOZZANEGA, M. N.; HERRMANN, J. M.; PICHAT, P. Oxydation d'alkyltoluenes en alkylbenzaldehydes au contact de TiO₂ irradié sous UV, *Tetrahedron Lett.* **18** (1977) p. 2965.

27. HERRMANN, J. M.; DISDIER, J.; MOZZANEGA, M. N.; PICHAT, P. Heterogeneous Photocatalysis: *In Situ Photoconductivity Study of TiO₂ During Oxidation of Isobutane into Acetone*. *J. Catal.* **60** (1979) p. 369.
28. KANNO, T.; OGUCHI, T.; SAKURAGI, H.; TOKUMARU, K. Semiconductor Catalyzed Photooxygenation of Aromatic Olefins. *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) p. 467.
29. FUJIHIRA, M.; SATOH, Y.; OSA, T. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Aromatic Compounds on TiO₂. *Nature* **293** (1981) p. 206.
30. PAVLIK, J. W.; TANTAYANON, S. Photocatalytic Oxidations of Lactams and *N*-Acylamines. *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) p. 6755.
31. FOX, M. A.; CHEN, C. C. Mechanistic Features of the Semiconductor Photocatalyzed Olefin to Carbonyl Oxidative Cleavage. *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) p. 6757.
32. FOX, Marie Anne. Organic Heterogeneous Photocatalysis: *Chemical Conversions Sensitized by Irradiated Semiconductors*. *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) p. 314-321.
33. GIANNOTTI, C.; LE GRENEUR, S.; WATTS, O. Photo-oxidation of Alkanes by Metal Oxide Semiconductors. *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) p. 5071.
34. MU, W.; HERRMANN, J. M.; PICHAT, P. Room Temperature Photocatalytic Oxidation of Liquid Cyclohexane into Cyclohexanone over Neat and Modified TiO₂. *Catal. Lett.* **3** (1989) p. 73.

35. HERRMANN, J. M.; MU, W.; PICHAT, P. Mild Oxidation of Cyclic C₆-C₁₀ Hydrocarbons in Liquid Phase at Room Temperature by Heterogeneous Photocatalysis. Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam. *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals II. Stud. Surf. Sci. Catal.* 59 (1991) p. 405-412.
36. OHNO, T.; NAKABEYA, K.; MATSUMURA, M. Epoxidation of Olefins on Photoirradiated Titanium Dioxide Powder using Molecular Oxygen as an Oxidant. *J. Catal.* 176 (1998) p. 76.
37. GONZÁLEZ, M. A.; HOWELL, S. G.; SIKDAR, S. K. Photocatalytic Selective Oxidation of Hydrocarbons in the Aqueous Phase. *J. Catal.* 183 (1999) p. 159.
38. SHIMIZU, K. I.; KANEKO, T.; FUJISHIMA, T.; KODAMA, T.; YOSHIDA, H.; KITAYAMA, Y. Selective Oxidation of Liquid Hydrocarbons over Photoirradiated TiO₂ Pillared Clays. *Appl. Catal. A: General* 225 (2002) p. 185.
39. KLISAKOVA, J.; KLUSON, P.; CERVENY, L. Photocatalytic Oxidation of Cyclohexene on Titanium (IV) Oxide. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 68 (2003) p. 1985.
40. LI, X.; CHEN, G.; POLOCK, Y.; KUTAL, C. Photocatalytic Oxidation of Cyclohexane over TiO₂ Nanoparticles by Molecular Oxygen under Mild Conditions. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78 (2003) p. 1246.
41. PÁEZ MARTÍNEZ, Carlos. Alberto. Reacciones de Foto-oxidación Catalizadas por Complejos del tipo dioxo-Mo (VI) anclados en TiO₂. Trabajo de Investigación de Maestría en Química. Directores: PÁEZ MOZO, Edgar. A. y MARTÍNEZ ORTEGA, F. UIS, Bucaramanga, (2004).

42. MUSGRAVE, K.; DONAHUE, J.; LARBER, C; HOLM, R.; HEDMAN, B. and HODGSON, K. *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) p. 10297-10307.
43. THAPPER, A.; DONAHUE, J.; MUSGRAVE, K.; WILLER, M.; NORDLANDER, E.; HEDMAN, B.; HODGSON, K.; HOLM, R. *Inorg. Chem.* 38 (1999) p. 410.
44. LIM, B.; SUNG, K; HOLM, R. *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) p. 7410-7411.
45. DONAHUE, J.; GOLDSMITH, Christian R.; NADIMINTI, Uma and HOLM, R. *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) p. 12869-12881.
46. TERUEL, N.; SIERRALTA, A. *J. Mol. Cat. A.: Chem.* 107 (1996) p. 379.
47. ENEMARK, J. H.; COOREY, J. A.; WANG, J. J.; HOLM, R. H. *Chem. Rev.* 104 (2004) p. 1175.
48. HOLM, R. H.; KENNEPOHL, P.; SOLOMON, E. I. *Chem. Rev.* 96 (1996) p. 2239.
49. HILLE, R. *Chem. Rev.* 96 (1996) p. 2757-2816.
50. MOISETTE, A.; BATOMEAU, V.; BENARD, C. *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) p. 12325.
51. ARZOUMANIAN, H.; PETRIGNANI, J. F.; PIERROT, M.; RIDOUANE, F.; SÁNCHEZ, J. *Inorg. Chem.* 27 (1988) p. 3377.
52. BERG, J. M.; HOLM, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) p. 3035.
53. ZIESSEL, R. F. Photo-Induced Energy or Electron Transfer in Supramolecular Systems: Applications to Molecular Wires and Light-Harvesting Sensors. an

Advanced Chemistry Project on Kinetics Using Fast Laser Spectroscopy. *J. Chem. Educ.* 74 (1997) p. 673.

54.

55. LIM, B.; DONAHUE, J.; HOLM, R. H.; *Inorg. Chem.* 39 (2000) p. 1275.

56. ARZOUMANIAN, H. *Coord. Chem. Rev.* 178 (1998) p. 191.

57. ARZOUMANIAN, H.; AGRIFOGLIO, G.; KRENTZIEN, H.; CAPARELLI, M. *J. Chem. Soc. Chem Commun* (1995) p. 655.

58. ARZOUMANIAN, H.; AGRIFOGLIO, G.; ATENCIO, R.; CAPARELLI, M.; BRICEÑO, A.; ALVAREZ LARENA, A. *Inor. Chem. Acta* 359 (2006) p. 81.

59. ARZOUMANIAN, H; AGRIFOGLIO, G.; KRENTZIEN, H. *New J. Chem.* 20 (1966) p. 699.

60. ARZOUMANIAN, H; MAURINO, L.; AGRIFOGLIO, G. Thiocyanatodioxomolybdenum (VI) Complexes as Efficient Oxidizing Agents. *J. Mol. Cat. A.: 117* (1997) p. 471-478.

61. ARZOUMANIAN, H.; BAKHTCHADJIAN R.; AGRIFOGLIO, G.; ATENCIO, R.; BRICEÑO, A. *Trans. Metal. Chem.* 31 (2006) p. 681.

62. ARZOUMANIAN, H.; BAKHTCHADJIAN R.; AGRIFOGLIO, G.; KRENTZIEN, H.; DARA, J. C.; EUR, J. *Inor. Chem.* 2255 (1999).

63. ARZOUMANIAN, H.; LÓPEZ, R.; AGRIFOGLIO, G.; *Inorg. Chem.* 33, (1994) p. 3177.

64. ARZOUMANIAN, H.; BAKHTCHADJIAN R.; AGRIFOGLIO, G.; ATENCIO, R.; BRICEÑO, A.; VERDE, G. *J. Mol. Cat. A.: Chem* 260 (2006) 197.
65. MATERI FARAHANI, M.; FARZAREH, F.; GHANDI, M. *J. Mol. Cat. A.: Chem* 248 (2006) p. 53.
66. BRUNO, S. M.; FERNÁNDEZ, J. A.; MARTINS, L. S.; GONCALVES, I. S.; PILLIGER, M.; RIBEIRO CLARO, P.; ROCHA, J.; VALENTE, A. *Cat. Today* 114 (2006) p. 263.
67. TAFURT, G. Síntesis y Caracterización de Hidrotalcita Intercalada por el Complejo Aniónico de N-oxo-diperoxo-Picolinato de Mo^(VI) y Evaluación en Reacciones de Oxidación, Trabajo de Pregrado de Química, Director: PÁEZ MOZO, Edgar. A. UIS, (1999).
68. ASTUDILLO, D. A. Síntesis y Caracterización de Compuestos de Dioxo-Mo^(VI) Intercalados en Hidrotalcita. Trabajo de Investigación de Maestría en Química, Director: PÁEZ MOZO, Edgar. A. UIS, (1999).
69. PÁEZ MARTÍNEZ, Carlos. Alberto.; GRANADOS, G.; PÁEZ MOZO, Edgar. A.; MARTÍNEZ ORTEGA, F.; ARZOUMANIAN, H. Memorias del XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, México (2004).
70. DELMON, B.; RUÍZ, P. New Developments in Selective Oxidation. *Cat. Today* (Ed.) (1987) p. 1.
71. ORTÍZ DE MONTELLAN, P. R. Cytocrome P-450 Structure Mechanism and Biochemistry. Segunda edición, Plenum Press, New York, (1995) p. 20.
72. PÁEZ MOZO, Edgar. A.; NIÑO, María. Eugenia.; GIRALDO, Sonia. A. *J. Mol. Cat. A.: Chem* 175, (2001) p. 139.

73. SANTOS, J. Síntesis y Caracterización de Tetrasulfonatofenilporfirinas de Co, Fe, y Mn Intercaladas en Hidrotalcita y Evaluación de su capacidad Catalítica en la Oxidación de Ciclohexeno. Trabajo de pregrado en Química, Dir. PÁEZ MOZO, Edgar. A. UIS, Bucaramanga, **(1995)**.
74. HERNÁNDEZ, F.; MARTÍNEZ ORTEGA, F.; PÁEZ MOZO, E. A., Memorias del XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis. México, **(2004)**.
75. LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: *Principles, Mechanisms and Selected Results*, *Chem. Rev.* **95 (1995)** p. 735.
76. YANG, M.; THOMPSON, D. W.; MEYER, G. J.; NAZEERUDDIN, M.; GRATZEL, M. *Chem. Commun*, **(1997)** p. 1705.
77. NAZEERUDDIN, M. K.; HUMPHRY-BAKER, R.; MURRER, A.; GRATZEL, M. *B. J. Chem. Soc. Chem. Commun* **(1998)** p. 719.
78. PÁEZ MARTÍNEZ, CARLOS A. Transferencia de Átomos de Oxígeno Fotocatalizada por el Complejo dioxo-dibromo(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de Molibdeno^(VI) anclado sobre TiO₂. Trabajo de Investigación de Doctorado en Química dirigido por los Doctores Fernando Martínez O. y Edgar Páez M. UIS **(2007)**.
79. PUERTAS, M.; STASHENKO, Elena. Análisis mediante Cromatografía de Gases Bidimensional de los Productos de la Oxidación Catalítica de Limoneno. *Actas del XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*. Cartagena, Colombia. **(1998)**. p. 633 – 638.

80. QUIROZ PRADA, Nubia. Zeolitas NaY Intercambiadas con Metales de Transición (Fe^{2+} , Co^{2+} , Mo^{2+} y Mn^{2+}) como Catalizadores para la Oxidación de Limoneno. Trabajo de Investigación de Maestría en Química, Director: PÁEZ, E. A. Codirectores: STASHENKO, E. E. y MARTÍNEZ, J. R. UIS, Bucaramanga, **(1998)**.
81. BLANCO TIRADO, Cristian. Oxidación Catalítica de R-(+)-limoneno y Modelaje Molecular de su Adsorción sobre Zeolitas Y. Trabajo de Investigación de Maestría en Química, Directores: MARTÍNEZ, Jairo René y STASHENKO, Elena E. UIS, Bucaramanga, **(1998)**.
82. SANTOS VARGAS, Juan. C. Oxidación Catalítica de Limoneno por Complejos Bases de Schiff tipo Salen de Fe y Mn Encapsulados en Zeolita Y. Trabajo de Investigación en Maestría en Química, Directores: PÁEZ MOZO, Edgar A. y STASHENKO, Elena E. UIS, Bucaramanga, **(1998)**.
83. CARDENAS, CARDOZO, Nicanor. Evaluación de la Actividad Catalítica de Complejos de Cobalto con Bases de Schiff en la Oxidación de Limoneno. Trabajo de Investigación de Maestría en Química, Director: PÁEZ MOZO, Edgar. A. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, **(1998)**.
84. GUTIÉRREZ GALLEGO, José Carlos. Estudio de la Transformación Catalítica de α -Terpineol y Limoneno sobre Zeolitas HZSM5 y Clinoptilolita. Trabajo de Investigación de Maestría en Química, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, **(1997)**.
85. CASTELLANOS MOLINA, Fabián Enrique. Biotransformación de Limoneno, α -Pineno y Aceites Esenciales de Naranja y Mandarina empleando *Aspergillus Niger*. Trabajo de Maestría en Química. Directora: Janeth Aidé Perea V. Codirectora: Claudia Ortíz L. UIS, **(2007)**.

86. ARIAS MOYANO, Gina Paola. Biotransformación de Limoneno por Medio de la Enzima Cloroperoxidasa del Hongo *Caldariomyces Fumago*. Trabajo de Pregrado en Química. Director: Rodrigo Torres. Codirector: Elena Stashenko. UIS, **(2008)**.
87. TRYTEK, M.; FIEDUREK, J.; POLSKA, K.; RADZKI, S. A Photoexcited Porphyrin System as a Biomimetic Catalyst for D-limonene Biotransformation. *Catal. Lett.* 105 **(2005)** p. 119.
88. SKROBOT, F. C.; VALENTE, A. A.; NEVES, G.; ROSA, I.; ROCHA, J.; CAVALEIRO, J. A. S. Monoterpenes Oxidation in the Presence of Y Zeolite - Entrapped Manganese(III)Tetra(4-N-benzylpyridyl)porphyrin. *J. Mol. Catal. A.* 201 **(2003)** p. 211-222.
89. HERRERO, E.; CASUSCELLI, S.; PIQUERAS, M.; FERNANDEZ, J. Preparación de Catalizadores SiTi-PILCs para la Oxidación Selectiva de Limoneno. *Actas del XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*. Cartagena, Colombia. **(1998)**. p. 769 – 774.
90. SWIFT, K. A. Catalytic Transformations of the Major Terpene Feedstocks. *Topics in Catalysis.* 27 **(2004)** p. 143 – 155.
91. <http://www.ccae.es/ficheros/doc/01312.pdf> (12-06-06).
92. CANDAL, R. J.; BILMES, S. A.; BLESA, M. A. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, CYTED (Ed.), Buenos Aires, Argentina, **(2001)** p. 33.
93. <http://es.wikipedia.org/wiki/Fotocat%C3%A1lisis>.
94. HAGFELDT, A.; GRATZEL, M. Light Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. *Chem. Rev.* 95 **(1995)** p. 49.

95. KALYANASUNDARAM, K.; GRATZEL, M. *Coord. Chem. Rev.* 77 (1998) p. 347.
96. ARAGAZZI, R.; BIGNOZZI, C. A.; HASSELMANN, G.; MEYER, G. J. *Inorg. Chem.* 37 (1998) p. 4533.
97. NAZEERUDDIN, M. K.; PECHY, K. P.; RENOURED, T.; ZAKEERUDDIN, S. M.; HUMPHRY-BAKER, R.; COMTE, P.; CEVEY, L.; COSTA, E.; SHKLOVER, V.; SPICCIA, L.; DEACON, G.; BIGNOZZI, C.; GRATZEL, M. *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) p. 1613.
98. MILLS, A.; LE HUNTE, S. An Overview of Semiconductor Photocatalysis *J. Photochem. Photobiol. A.: Chem.* 108 (1997) p. 1-35.
99. CHEN, D.; RAY, A. K. Removal of Toxic Metal Ions from Wastewater by Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) p. 1561.
100. EINAGA, Hisahiro; FUTAMURA, Shigeru and IBUSUKI, Takashi. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Benzene, Toluene, Cyclohexene and Cyclohexane in Humidified Air: Comparison of Decomposition Behavior on Photoirradiated TiO₂ Catalyst: *Appl. Catal. B: Environ.*, 38 (3), (2002) p. 215-225.
101. SHIMIZU, Ken-Ichi; KANEKO, Toshio; FUJISHIMA, Tomokazu; KODAMA, Tatsuya; YOSHIDA, Hisao and KITAYAMA, Yoshie. Selective Oxidation of Liquid Hydrocarbons Over Photoirradiated TiO₂ 110 Pillared Clays: *Applied Catalysis A: General.* 225, (2002) p. 185–191.
102. AUGUGLIARO, V.; BLANCO GÁLVEZ, J.; CÁCERES VÁZQUEZ, J.; GARCÍA LÓPEZ, E.; LODDO, V.; LÓPEZ MUÑOZ, M. J.; MALATO RODRÍGUEZ, S.; MARCI, G.; PALMISANO, L.; SCHIAVELLO, M. and SORIA RUIZ, J.

Photocatalytic Oxidation of Cyanide in Aqueous TiO₂ Suspensions Irradiated by Sunlight in Mild and Strong Oxidant Conditions. *Catalysis Today*. 54, (1999) p. 245–253.

103. TANAKA, K. and REDDY, K. S. N. Photodegradation of Phenoxyacetic Acid and Carbamate Pesticides on TiO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*. 39, (2002) p. 305–310.

104. RACHEL, Anita; SARAHA, Mohamed; SUBRAHMANYAM, Machiraju and BOULE, Pierre. Comparison of Several Titanium Dioxides for the Photocatalytic Degradation of Benzenesulfonic Acids. *Applied Catalysis B: Environmental* 37, (2002) p. 293–300.

105. KAMAT, P. V. Photochemistry on Nonreactive and Reactive (Semiconductor) Surfaces. *Chem. Rev.* 93 (1993) p. 267.

106. WOLD, A. Photocatalytic Properties of TiO₂. *Chem. Mater.* 5 (1993) p. 280.

107. FUJISHIMA, Akira; RAO, Tata N.; TRYK, Donald A. Titanium Dioxide Photocatalysis. *J. Photochem. And Photobiol. C.: Photochem. Rev.* 1 (2000) p. 1-21.

108. BALSÀ, R. R.; GRATZEL, M. *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1996) p. 2185.

109. HECH, L. L.; WEST, J. K. *Chem. Rev.*, 90 (1990) p. 33.

110. KAVA, L.; GRATZEL, M.; ATHOUSKY, J. R.; ZUKAL, A. *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) p. 394.

111. BARBÉ, C. J.; ARENDSE, F.; COMPTE, P.; JIVOUSEK, M.; SHKLOVER, V.; GRATZEL, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **80** (1997) p. 3157.
112. JIA, J.; OHNO, T.; MATSUMURA, M. *Chem. Lett.* (2000) p. 908.
113. SUN, B.; SMIRNIOTIS, P. G. *Cat. Today*. **88** (2003) p. 49.
114. REGAZZONI, E. A.; MANDELBAUM, P.; MATSUYOSHI, M.; SCHILLER, S.; BILMES, S. A.; BLESÁ, M. A. *Langmuir*, **14** (1998) p. 868.
115. GERISHER, H. Electrochemical Techniques for the Study of Photosensitization. *Photochem. Photobiol.* **16** (1972) p. 243.
116. KÖLLE, U.; MOSER, J.; GRÄTZEL, M. Dynamics of Interfacial Charge Transfer Reactions in Semiconductor Dispersions. *Reduction of Cobaltoceniumdicarboxylate in Colloidal TiO₂*. *Inorg. Chem.* **24** (1985) p. 2253.
117. SCANDOLA, F.; BALZANI, V. Energy Transfer Process of Excited States of Coordination Compounds. *J. Chem. Educ.* **60** (1983) p. 814.
118. BALZANI, V.; BOLLETTA, F.; CIANO, M.; MAESTRI, M. Electron Transfer Reactions Involving Light. *J. Chem. Educ.* **60** (1983) p. 447.
119. ATHANASSOV, Y.; ROTZINGER, F. P.; PECHY, P.; GRATZEL, M. *J. Phys. Chem.* **101 B.** (1997) p. 1558.
120. CHRIST, C. C.; YU, J.; ZHAO, X.; PALMORE, G. I.; WRIGHTON, M. S. *Inorg. Chem.* **32** (1992) p. 4439.
121. LISKA, P.; VLACHOPOULOS, N.; NAZZERUDDIN, M.; COMPTE, P.; GRATZEL, M. *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1998) p. 3686.

122. SPRINTSCHNIK, G.; SPRINTSCHNIK, H. N.; KIRSCH, P. P.; WHITTEN, G. G. *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) p. 4947.
123. DABESTANI, R.; BARD, A. J.; CAMPION, A.; FOX, M. A.; MALLOUK, T. E.; WEBBER, S. E.; WHITE, J. M. *J. Phys. Chem.*, **92** (1998) p. 1872.
124. GHOSH, P. K.; SPIRO, T. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (1980) p. 5543.
125. GALOPPINI, E. *Coord. Chem. Rev.* **248** (2004) p. 1283.
126. WRIGHT, R.; ANDERSON, S.; CONSTABLE, E.; DARE - EDWARDS, M. P.; GOODENOUGH, J. B.; HAMHETT, A.; SEDDON, K., *Nature* **280** (1979) p. 571.
127. KILSA, K.; MAYO, E. I.; BRUNSHWING, B. S.; GRAY, H. B.; LEWIS, N. S.; WIHKLER, J. R. *J. Phys. Chem. B.*, **108** (2004) p. 15640.
128. ARAGAZZI, R.; BIGNOZZI, C. A. *J. Inorg. Chem.* **33** (1994) p. 5741.
129. NAZEERUDDIN, M.; RODICIO, A. K.; HUMPHRY-BAKER, R.; MULLER, E.; LISKA, P.; VLACHOPOULOS, N.; GRATZEL, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) p. 6382.
130. ASHBURY, J. B.; HAO, E.; WANG, Y.; LIAN, T. *J. Phys. Chem. B.* **104** (2000) p. 11957
131. YAN, S. G.; HUPP, J. J. *J. Phys. Chem.* **100** (1996) p. 6867.
132. PENICAUD, V.; ODOBEL, F.; BUJOLI, B. *Tetrah. Lett.* **39** (1998) p. 3689.

133. LAUKONIS, A.; LAY, P.; MAU, A.; SARAGESON, A.; SASSE, W. *Aust. Chem.* 39 (1986) p. 1053.
134. MAKHLE, M. B.; TRAMNELL, S. A.; SIGEL, K. M.; MEYER, T. J.; ERUCKSON, B. W. *Tetrah.* 5 (1999) p. 2835.
135. VERHOEVEN, J. W. Glossary of Terms used in Photochemistry. *Pure Appl. Chem.* 68 (1996) p. 2223.
136. HE, J.; HAGFELDT, A.; LINDQUIST, S. E.; GRENNBERG, H.; KORODI, F.; SU, L.; AKERMARK, B. *Langmuir* 17 (2001) p. 2743.
137. CINNSEALACH, R.; BOSCHLOO, G.; RAO, S. N.; FITZMAURICE, D. Solar Energy Mater. *Solar Cells* 57 (1999) p. 107.
138. HE, J.; HAGFELDT, A.; BENKO, G.; POLIVKA, T.; KORODI, F.; LOMOTH, R.; ÁKERMARK, B.; SU, L. *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) p. 4922.
139. FU, X.; ZELTNER, W. A.; ANDERSON, M. A. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 103, (1996) p. 445.
140. ROJAS, PRADA, Luz Angela; SÁNCHEZ, CONTRERAS, Laura Elvira. Determinación de Especies Activas Generadas con Luz Visible por el TiO₂ Sensibilizado con Ftalocianinas Metálicas. Trabajo de Pregrado en Química. Directores: PÁEZ MOZO, Edgar y MARTÍNEZ ORTEGA, Fernando. UIS, (2006).
141. FALK, A.; BARD, J.; KARLSSON, S. Concise International Chemical Assessment Document N° 5: Limonene, World Health Organization, Geneva, (1998) p. 32.

142. KOUZNETZOV, Vladimir, et. al. *J. of Organic Chemistry* (Russian) 28 (1992) p. 74.
143. ARMSTEAD, D. E. F. A Centenary Synthesis of Carone and Dicarvelone. *J. Chem. Edu.* 72 (1995) p. 550-551.
144. <http://webbook.nist.gov/chemistry>
145. HAMADA, H.; KONDO, Y.; ISHIHARA, K.; NAKAJIMA, N.; HAMADA, H.; KURIHARA, R.; HIRATA, T.; Stereoselective biotransformation of limonene and limonene oxide by cyanobacterium *synechococcus* sp. PCC 7942. *Journal of Bioscience and bioengineering.* 96 (2003) p. 581 – 584.
146. CHANG, H. C.; ORIEL, P. Bioproduction of Perillyl Alcohol and Related Monoterpenes by Insolated of *Bacillus Stearothermophilus*. *Journal of Food Science* 59 (1994) p. 660-662.
147. GROSJEAN, D. et. al. Atmospheric Oxidation of Biogenic Hydrocarbons: Reaction of Ozone with β -Pinene, *d*-Limonene and *trans*-Caryophyllene. *Environ. Sci. Technol.* 27 (13) (1993) p. 2754-2758.
148. NILSON, U. et. al. Analysis of Contact Allergenic Compounds in Oxidized *d*-Limonene. *Chromatographia* 42 (1996) p. 199-205.
149. TEXEIRAS, M. F.; ANTUMES, O. A. C. Oxidation of Limonene Catalyzed by $Mn^{III}(\text{Salen})Cl \cdot H_2O$. *Catalysis Letters* 38 (1996) p. 133-134.
150. WERRMANN, U.; KNORR, D. Biotransformations of Plant Monoterpenes by *Mentha* Cell Lines. *Food Biotechnology* 4 (1990) p. 489.

151. MADHAVA, M.; PUNNIYAMURTHY, T.; IQBAL, J. Cobalt Catalyzed Oxidation of Cyclic Alkenes with Molecular Oxygen: Allylic Oxidation versus Double Bond Attack. *Tetrahedron Letters* 36 (1) (1995) p. 159-162.
152. GONZÁLEZ RODRÍGUEZ, Lina María. Monotepenes Oxyfunctionalization. Trabajo de Maestría en Química. Directora: Aida Luz Villa. Codirectora: Consuelo Montes de C. Universidad de Antioquia, Medellín, (2007).
153. ROYALS, E. E.; HORNE, S. E. Conversion of *d*-Limoneno to *l*-Carvone. *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) p. 5856-5857.
154. BORDENCA, C.; ALLISON, R. K. *l*-Carvone from *d*-Limoneno. *Ing. And Eng. Chem.* 43 (5) (1951) p. 1196-1198.
155. DERFER, J. M.; KANE, B. J.; YOUNG, D. G. Preparation of Carvone. *U.S. Pat.* 3, (1966) 293, 301.
156. DAVEY, P. N.; NEWMAN, C. P.; THIAM, W. A.; TSE, C. L. Preparation of Carvone. *U.S. Pat.* 6, (2002) 500, 989.
157. ROTHENBERGER, O. S.; KRASNOFF, S. B.; ROLLINS, R. B. Conversion of (+)-Limonene to (-)-Carvone. *J. Chem. Educ.* 57 (10) (1980) p. 741-742.
158. NOMURA, M. et. Al. Hydration of Several Sesquiterpene Hydrocarbons with Formic Acido or Water in the Presence of Synthetic Zeolites. *J. Chem. Soc. Japan*, 3 (1989) p. 475-480.

159. NOMURA, M.; FUJIHARA, Y.; TAKATA, H. Pyrolysis Reaction of Δ^2 -Careno Oxide and Isolimonene Oxide with Formic Acid in the Presence of Synthetic Zeolites. *Chemistry Express* 8 (9) (1993) p. 693-696.
160. WILLIAMS, K. R.; PIERCE, R. E. The Analysis of Orange Oil and the Aqueous Solubility of *d*-Limonene. *Two Complementary Gas Chromatography Experiments. J. Chem. Ed.* 75 (1998) p. 223-226.
161. BLANCO TIRADO, Cristian; STASHENKO, Elena E.; COMBARIZA, M. Y.; MARTÍNEZ, Jairo René. Comparative Study of Colombian Citrus Oils by High-Resolution Gas Chromatography and Gas Chromatography-Mass Spectrometry *J. Chromatogr. A* 697 (1995) p. 501-513.
162. KARLBERG, A. et. al. *Annals of Occupational Hygiene*. 38 (1994) p. 199.
163. MATTHEWS, R. F.; BRADDOCK, R. J. Recovery and Applications of Essential Oils from Oranges. *Food Technology* 1 (1987) p. 57-61.
164. McNAIR, H.; MILLER, J. Basic Gas Chromatography. *A Wiley Interscience Publication, New York*, (1998) p. 4.
165. SCHREIER, P. Chromatographic Studies of Biogenesis of Plant Volatiles, Ed. Hüthig-Verlag, (1984), Heidelberg, p. 35, 171.
166. RUBINSON, K.; RUBINSON, J. Análisis Instrumental. Prentice Hall, Madrid, (2000) p. 636, 704-705.
167. STASHENKO, E. E.; CERVANTES, M.; COBARIZA, M. Y.; FUENTES, H.; MARTÍNEZ, J. R. HRGC/FID and HRGC/MSD Analysis of the Secondary Metabolites Obtained by Different Extraction Methods from *Lepechinia scheideana*,

and in vitro Evaluation of Its Antioxidant Activity *J. High. Resolut. Chromatogr* 22 (1999) p. 343-349.

168. STASHENKO, E. E.; JARAMILLO, B. E.; MARTÍNEZ, J. R., Comparison of Different Extraction Methods for the Analysis of Volatile Secondary Metabolites of *Lippia alba* (Mill) N. E. BROWN, Grown in Colombia and Evaluation of Its *in-vitro* Antioxidant Activity *J. Chromatogr. A* 1025 (2004) p. 93-103.

169. MILLER, J. C.; MILLER, J. N. Estadística para Química Analítica. Segunda edición. Editorial Addison-Wesley Iberoamericana S.A. (1993) cap. 2 y 5.

170. WEGNER, E. E.; ADAMSON, A. W. *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) p. 394-404.

171. CORNET, Jean Francois; MARTY, A.; GROS, Jean Bernard. *Biotechnol. Prog.* 13 (1997) p. 408-415.

172. BOOMFIELD, Jordan J.; OWSLEY, Dennis C. Photochemical Technology. Vol 17, New York; Monsanto Company, (1982) p. 540-559.

173. CELIS, C. Estudio Comparativo de la Composición y Actividad Biológica de los Aceites Esenciales Extraídos de *Lippia alba*, *Lippia organoides* y *Phyllanthus lippia* (Lippia) dulcis, Especies de la Familia Verbenaceae. Trabajo de Pregrado en Química, UIS, Bucaramanga, (2007) p. 80-81.

174. GÓMEZ, G. Análisis de la Composición Química y Actividad Biológica de los Aceites Esenciales de dos quimiotipos de *Lippia alba* (Mill) N. E. Br., en función de las condiciones de Extracción y Secado de la Planta. Trabajo de Pregrado en Química, UIS, Bucaramanga, (2007) p. 135-136.

175. ZAMARAIEV, Kirill I.; KHRAMOV, Michail I.; PARMON, Valentín N. Possible Impact of the Heterogeneous Photocatalysis on the Global Chemistry of the Earth's Atmosphere. *Cat. Rev.Sci. Eng.* 36:4 (1994) p. 617-644.

176. PÁEZ, Carlos A.; LOZADA, Oscar. 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 (2009) p. 53-59.

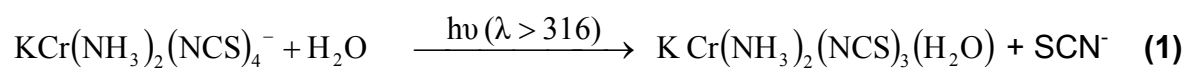
ANEXO 1.

DETERMINACIÓN DEL FLUJO INCIDENTE

Lámpara de Tungsteno - Halógeno $\lambda > 520 \text{ nm}$

La sal de Reinecke de potasio, $\text{K}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_4]$, es un actinómetro químico que puede ser utilizado en la región UV/Vis del espectro, ya que presenta un rendimiento cuántico constante en el rango de 316–750 nm. La determinación del flujo fotónico incidente I_0 , de la lámpara Phoenix de 220 [V], se basa en la liberación del ión tiocianato (SCN^-) a partir de la irradiación de dicha sal, de acuerdo con la reacción (1).

Este ión tiocianato puede medirse fácilmente por métodos espectrofotométricos para determinar la velocidad de la reacción. Se empleó el procedimiento recomendado por Wegner y Adamson [170] y Cornet y Marty [171].



La velocidad de generación de los iones SCN^- (Ms^{-1}) se determina espectrofotométricamente a 452 nm después de formar un complejo coloreado

con un reactivo de hierro preparado de la siguiente forma: 0,1 moles/L de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en una solución 0,5 moles/L de HClO_4 .

Primero se preparó una solución 0,5M de 250 mL de HClO_4 :

El peso molecular (P.M.) del HClO_4 es: 100,5 g/mol y su densidad es de: 1,67 g/mL.

$$(0,5\text{M}) \times (0,25\text{L}) = 0,125 \text{ moles de } \text{HClO}_4$$

$$0,125 \text{ moles de } \text{HClO}_4 \times \left(\frac{100,5 \text{ g}}{1 \text{ mol de } \text{HClO}_4} \right) = 12,56 \text{ g de } \text{HClO}_4$$

Ahora mediante la densidad:

$$d = m/v$$

Despejando el volumen:

$$v = m/d \quad \text{tenemos:}$$

$$v = \frac{12,56 \text{ g de } \text{HClO}_4}{1,67 \text{ g/mL}} = 7,52 \text{ mL}$$

Se tomaron 7,5 mL de HClO_4 y se llevaron a un balón de 250 mL aforado con agua destilada.

El peso molecular (P.M.) del nitrato de hierro nonahidratado (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ es: 403,85 g/mol.

Se preparó una solución 0,1M en los 250 mL de este reactivo así:

$$(0,1M) \times (0,25L) = 0,025 \text{ moles de } Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$$

$$0,025 \text{ moles de } Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \times \left(\frac{403,85 \text{ g}}{1 \text{ mol de } Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O} \right) = 10,09 \text{ g de}$$

$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

Se pesaron aprox. 10,09 g de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y se adicionaron en el balón de 250 mL que contenía el $HClO_4$ 0,5M, se agitó vigorosamente.

En la tabla 39 se dan las concentraciones que absorben toda la luz en $\lambda < 600 \text{ nm}$. Por encima de los 600 nm se necesita hacer correcciones.

Longitud de onda [nm]	Concentración $\text{KCr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4$ [mM]	Rendimiento cuántico [mol formado / Einstein absorbido]
350	3,0	0,388
392	5,0	0,316
416	8,0	0,310
452	10,0	0,311
504	5,0	0,299
520	4,0	0,286
545	5,0	0,282
585	10,0	0,270
600	25,0	0,276
676	45,5	0,271
713	46,0	0,284
735	45,0	0,302
750	48,0	0,273

Tabla 39. Valores de rendimiento cuántico de la formación de SCN^- sugeridos por Wegner y Adamson [170].

Determinación de $[\text{SCN}^-]$. El flujo fotónico incidente se determina posteriormente a la fotólisis de una solución de 10 mL de sal de Reinecke de potasio, $\text{K}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_4]$, 0,01 [M].

A determinados intervalos de tiempo, se analizan alícuotas de 100 μL de la sal de Reinecke, por absorción UV/vis a 452 nm inmediatamente después de agregar 3 volúmenes del reactivo de hierro y 20 volúmenes de agua destilada y desionizada.

La velocidad de producción de SCN^- se determina utilizando una curva de calibración con patrones estándares establecidos. La figura 38 muestra la curva de calibración empleada para la determinación de la concentración de iones SCN^- , empleando soluciones estándar de tiocianato de potasio, KSCN .

Procedimiento:

Síntesis de la Sal Actinométrica $\text{K}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_4]$, 0,01 [M]

1. 25 mL de solución de Sal de Reinecke, 0,01M:

Reinecke Salt $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ del 93% de pureza, SIGMA Aldrich. A.C.S. reagent.

PM = 357,38 g/mol

$$0,01 \left(\frac{\text{moles}}{\text{L}} \right) * 0,025\text{L} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

$$2,5 \times 10^{-4} \text{ moles de sal de Reinecke} * \left(\frac{357,38\text{g}}{1 \text{ mol de sal de Reinecke}} \right) = 89,34 \text{ mg}$$

$$89,34 \text{ mg de la sal de Reinecke} * \left(\frac{100\%}{93\%} \right) = 96,06 \text{ mg}$$

Se pesaron aprox. 96,06 mg de la sal de Reinecke del 93 % de pureza, se llevaron a un balón de 25 mL y se aforaron con agua destilada.

Curva de calibración para la cuantificación de SCN

Preparación de soluciones stock de KSCN:

1. 50 mL de solución stock de KSCN, 4×10^{-3} M:

$$4 \times 10^{-3} \left(\frac{\text{moles}}{\text{L}} \right) * 0,05 \text{ L} = 2 \times 10^{-4} \text{ moles de KSCN}$$

$$2 \times 10^{-4} \text{ moles de KSCN} * \left(\frac{97,166 \text{ g}}{1 \text{ mol de KSCN}} \right) = 19,43 \text{ mg de KSCN}$$

Se pesaron aprox. 19,43 mg de KSCN y se aforaron con agua destilada hasta 50 mL.

Preparación de patrones para la curva de calibración

Se prepararon 6 patrones de 5 mL de menor concentración a 4×10^{-3} [M] de KSCN

a) Patrón 4×10^{-5} [M] de KSCN.

$$V_1C_1 = V_2C_2$$

$$4 \times 10^{-3} \text{ [M]} * V_1 = 4 \times 10^{-5} \text{ [M]} * (0,05 \text{ L})$$

$$V_1 = \frac{4 \times 10^{-5} \text{ [M]} * (0,05 \text{ L})}{4 \times 10^{-3} \text{ [M]}}$$

$$V_1 = 5 \times 10^{-4} \text{ L} = 0,5 \text{ mL}$$

Se tomaron 0,5 mL o 500 μL de la solución stock de KSCN, 4×10^{-3} [M] y se aforaron a 5 mL con agua destilada.

b) Patrón 8×10^{-5} [M] de KSCN.

$$V_1C_1 = V_2C_2$$

$$4 \times 10^{-3} \text{ [M]} * V_1 = 8 \times 10^{-5} \text{ [M]} * (0,05 \text{ L})$$

$$V_1 = \frac{8 \times 10^{-5} \text{ [M]} * (0,05 \text{ L})}{4 \times 10^{-3} \text{ [M]}}$$

$$V_1 = 1 \times 10^{-3} \text{ L} = 1 \text{ mL}$$

Se tomaron 1 mL o 1000 μL de la solución stock de KSCN, 4×10^{-3} [M] y se aforaron a 5 mL con agua destilada.

c) Patrón 1×10^{-4} [M] de KSCN.

$$V_1C_1 = V_2C_2$$

$$4 \times 10^{-3} \text{ [M]} * V_1 = 1 \times 10^{-4} \text{ [M]} * (0,05 \text{ L})$$

$$V_1 = \frac{1 \times 10^{-4} \text{ [M]} * (0,05 \text{ L})}{4 \times 10^{-3} \text{ [M]}}$$

$$V_1 = 1,25 \times 10^{-3} \text{ L} = 1,25 \text{ mL}$$

Se tomaron 1,25 mL o 1250 μL de la solución stock de KSCN, 4×10^{-3} [M] y se aforaron a 5 mL con agua destilada.

d) Patrón $1,5 \times 10^{-4}$ [M] de KSCN.

$$V_1C_1 = V_2C_2$$

$$4 \times 10^{-3} \text{ [M]} * V_1 = 1,5 \times 10^{-4} \text{ [M]} * (0,05 \text{ L})$$

$$V_1 = \frac{1,5 \times 10^{-4} \text{ [M]} * (0,05 \text{ L})}{4 \times 10^{-3} \text{ [M]}}$$

$$V_1 = 1,875 \times 10^{-3} \text{ L} = 1,875 \text{ mL}$$

Se tomaron 1,875 mL o 1875 μL de la solución stock de KSCN, 4×10^{-3} [M] y se aforaron a 5 mL con agua destilada.

e) Patrón 2×10^{-4} [M] de KSCN.

$$V_1C_1 = V_2C_2$$

$$4 \times 10^{-3} \text{ [M]} * V_1 = 2 \times 10^{-4} \text{ [M]} *(0,05 \text{ L})$$

$$V_1 = \frac{2 \times 10^{-4} \text{ [M]} *(0,05 \text{ L})}{4 \times 10^{-3} \text{ [M]}}$$

$$V_1 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ L} = 2,5 \text{ mL}$$

Se tomaron 2,5 mL o 2500 μL de la solución stock de KSCN, 4×10^{-3} [M] y se aforaron a 5 mL con agua destilada.

f) Patrón $2,5 \times 10^{-4}$ [M] de KSCN.

$$V_1C_1 = V_2C_2$$

$$4 \times 10^{-3} \text{ [M]} * V_1 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ [M]} *(0,05 \text{ L})$$

$$V_1 = \frac{2,5 \times 10^{-4} \text{ [M]} *(0,05 \text{ L})}{4 \times 10^{-3} \text{ [M]}}$$

$$V_1 = 3,125 \times 10^{-3} \text{ L} = 3,125 \text{ mL}$$

Se tomaron 3,125 mL o 3125 μL de la solución stock de KSCN, 4×10^{-3} [M] y se aforaron a 5 mL con agua destilada.

2. Se tomaron 1 mL de solución patrón 4×10^{-5} [M] de KSCN y se adicionaron:

- ✓ 3 mL del reactivo de hierro.
- ✓ Aforar con agua destilada hasta 10 mL.
- Se tomaron 1 mL de solución patrón 8×10^{-5} [M] de KSCN y se repitió el procedimiento del numeral 2.
- Se tomaron 1 mL de solución patrón 1×10^{-4} [M] de KSCN y se repitió el procedimiento del numeral 2.
- Se tomaron 1 mL de solución patrón $1,5 \times 10^{-4}$ [M] de KSCN y se repitió el procedimiento del numeral 2.
- Se tomaron 1 mL de solución patrón 2×10^{-4} [M] de KSCN y se repitió el procedimiento del numeral 2.
- Se tomaron 1 mL de solución patrón $2,5 \times 10^{-4}$ [M] de KSCN y se repitió el procedimiento del numeral 2.

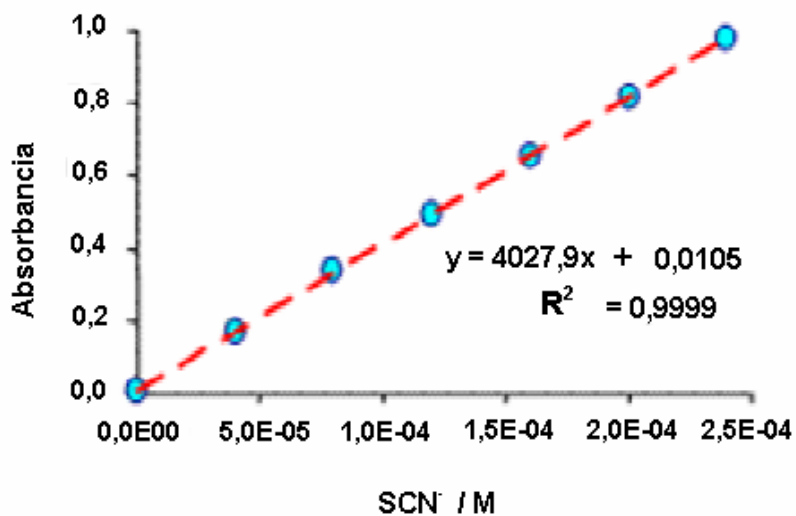


Figura 38. Curva de calibración de SCN⁻

3. Fotólisis de 10 mL de solución de sal de Reinecke de potasio, $K[Cr(NH_3)_2(CNS)_4]$, 0,01 [M], en un reactor tipo Batch, capacidad 10 mL. A determinados intervalos de tiempo (0, 60, 120, 240, 480, 660, y 900 s) se tomaron alícuotas de 100 μ L, se les adicionaron los reactivos mencionados en el numeral 2 e inmediatamente se analizaron por absorción UV/Vis a 452 nm.

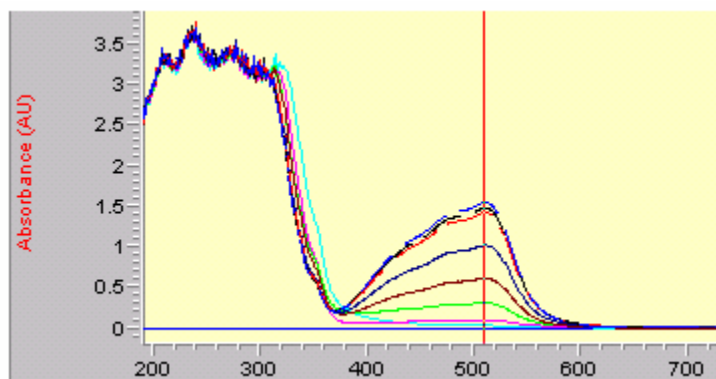


Figura 39. Espectro UV/Vis de SCN^- a diferentes concentraciones; $\lambda_{max} = 452$ nm, para éste tipo de actinometría con filtro

La Figura 40, muestra la concentración molar de SCN^- generado a partir de la fotólisis del actinómetro químico en función del tiempo.

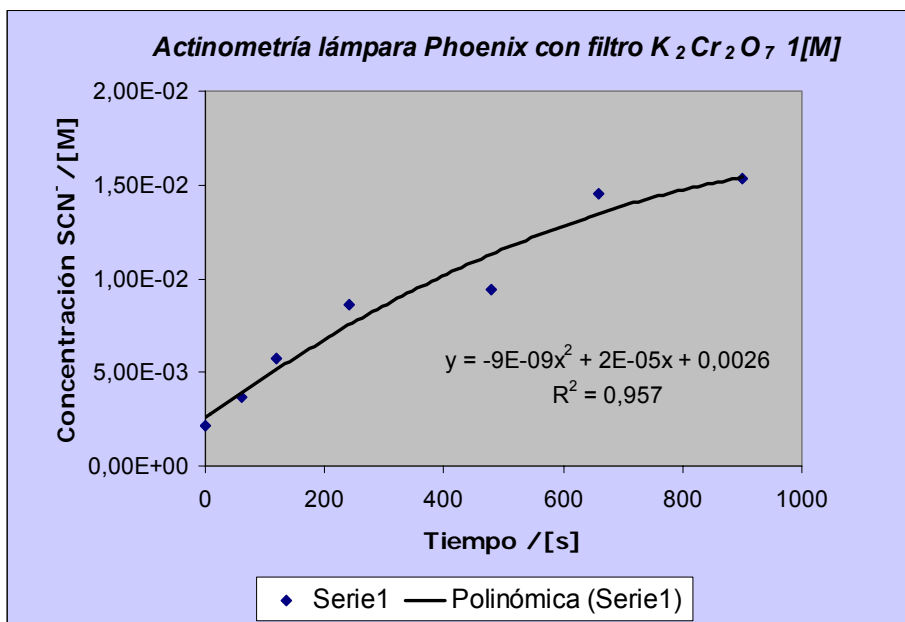


Figura 40. Concentración de SCN^- generado a partir de la fotólisis de la Sal de Reinecke de potasio, $\text{K}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_4]$, 0,01 [M] en función del tiempo.

Determinación del flujo fotónico para la lámpara Phoenix con filtro de $K_2Cr_2O_7$:

El valor del flujo fotónico se obtuvo de la siguiente forma:

$$y = -9 \times 10^{-9}x^2 + 2 \times 10^{-5}x + 0,0026$$

$$\frac{dy}{dx} = -1,8 \times 10^{-8}x + 2 \times 10^{-5}$$

Donde $x = 0$ y $m = 2 \times 10^{-5} = K_0$

$$I_0 = \frac{k_0}{\phi_{SCN^-}}$$

$$I_0 = \frac{2 \times 10^{-5}}{0,311} = 64,31 \mu\text{Einsteins L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Entonces el flujo obtenido es de $64,31 \mu\text{Einsteins L}^{-1}\text{s}^{-1}$ para la lámpara Phoenix con filtro de $K_2Cr_2O_7$

- 4.** Fotólisis de 10 mL de solución de sal de Reinecke de potasio, $K[Cr(NH_3)_2(CNS)_4]$, 0,01 [M], en un reactor tipo Batch, capacidad 10 mL.

A determinados intervalos de tiempo (0, 65, 125, 240, 420, 485, y 600 s) se tomaron alícuotas de 100 μL , se les adicionaron los reactivos mencionados en el numeral 2 e inmediatamente se analizaron por absorción UV/Vis a 452 nm.

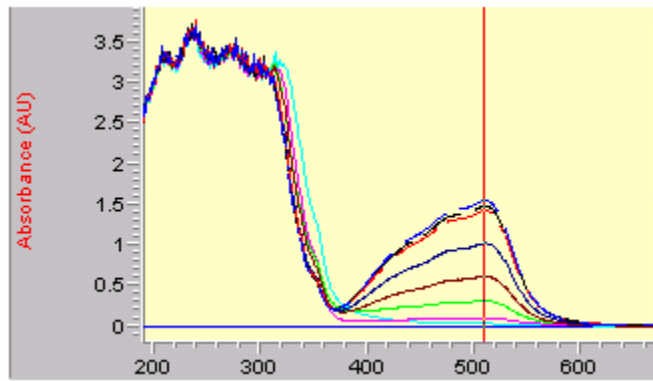


Figura 41. Espectro UV/Vis de SCN⁻ a diferentes concentraciones; $\lambda_{\text{max}} = 452$ nm, para la lámpara Phoenix sin filtro

La Figura 42, muestra la concentración molar de SCN⁻ generado a partir de la fotólisis del actinómetro químico en función del tiempo.

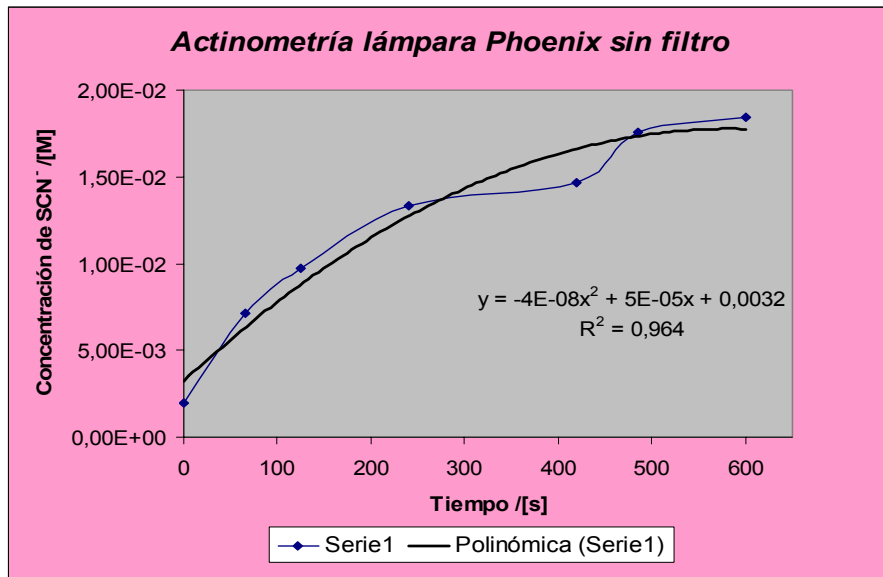


Figura 42. Concentración de SCN⁻ generado a partir de la fotólisis de la Sal de Reinecke de potasio, $\text{K}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_4]$, 0,01 [M] en función del tiempo

Determinación del flujo fotónico para la lámpara Phoenix sin filtro de $K_2Cr_2O_2$

El valor del flujo fotónico se obtuvo de la siguiente forma:

$$y = -4 \times 10^{-8}x^2 + 5 \times 10^{-5}x - 0,0032$$

$$\frac{dy}{dx} = -8 \times 10^{-8}x + 5 \times 10^{-5}$$

Donde $x = 0$ y $m = 5 \times 10^{-5} = K_0$

$$I_0 = \frac{k_0}{\phi_{SCN^-}}$$

$$I_0 = \frac{5 \times 10^{-5}}{0,311} = 160,77 \mu\text{Einsteins L}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Entonces el flujo obtenido es de $160,77 \mu\text{Einsteins L}^{-1}\text{s}^{-1}$ para la lámpara Phoenix sin filtro.

ANEXO 2.

INFORMACIÓN ACERCA DE R-(+)-LIMONENO

El limoneno es un líquido incoloro a temperatura ambiente. Existen dos isómeros de este compuesto *d-limoneno* y *l-limoneno* y la mezcla racémica llamada dipenteno. Sus propiedades químicas y físicas se observan en la tabla 40. La pureza comercial del *d-limoneno* esta entre el 90 y 98%.; las impurezas son principalmente otros monoterpenos, tales como, α -pineno, mirceno, β -pineno, sabineno y careno.

Tabla 40. Propiedades químicas y físicas de limoneno

Propiedades	<i>d</i> -Limoneno	<i>l</i> -Limoneno	Dipenteno
CAS no.	5989-27-5	5989-54-8	138-86-3
Nombre químico	(R)-1metil-4-(1-metiletetil)ciclohexeno	(S)-1-metil-4-(1-metiletetil)ciclohexeno	1-metil-4-(1-metiletetil)ciclohexeno
Formula empírica	C ₁₀ H ₁₈	C ₁₀ H ₁₈	C ₁₀ H ₁₈
Peso molecular	136.23	136.23	136.23
Punto de congelación ^a	-74.35	-74.35	-95.9
Punto de ebullición ^a	175.5-176.0	175.5-176.0	175.5-176.0
Densidad ^b	0.8411	0.8422	0.8402
Presión de vapor ^c	190	190	190
Solubilidad en agua ^d	13.8	-	-

a. (°C)

b. (g/cm³ a 20°C)

c. (Pa a 20°C)

d. (mg a 25°C)

El limoneno tiene acción irritante en la piel en humanos y animales, sin embargo los estudios hechos no indican genotoxicidad, tampoco hay evidencias de teratogenicidad ni embriotoxicidad. En general el *d*-limoneno se puede considerar como un producto químico con baja toxicidad.

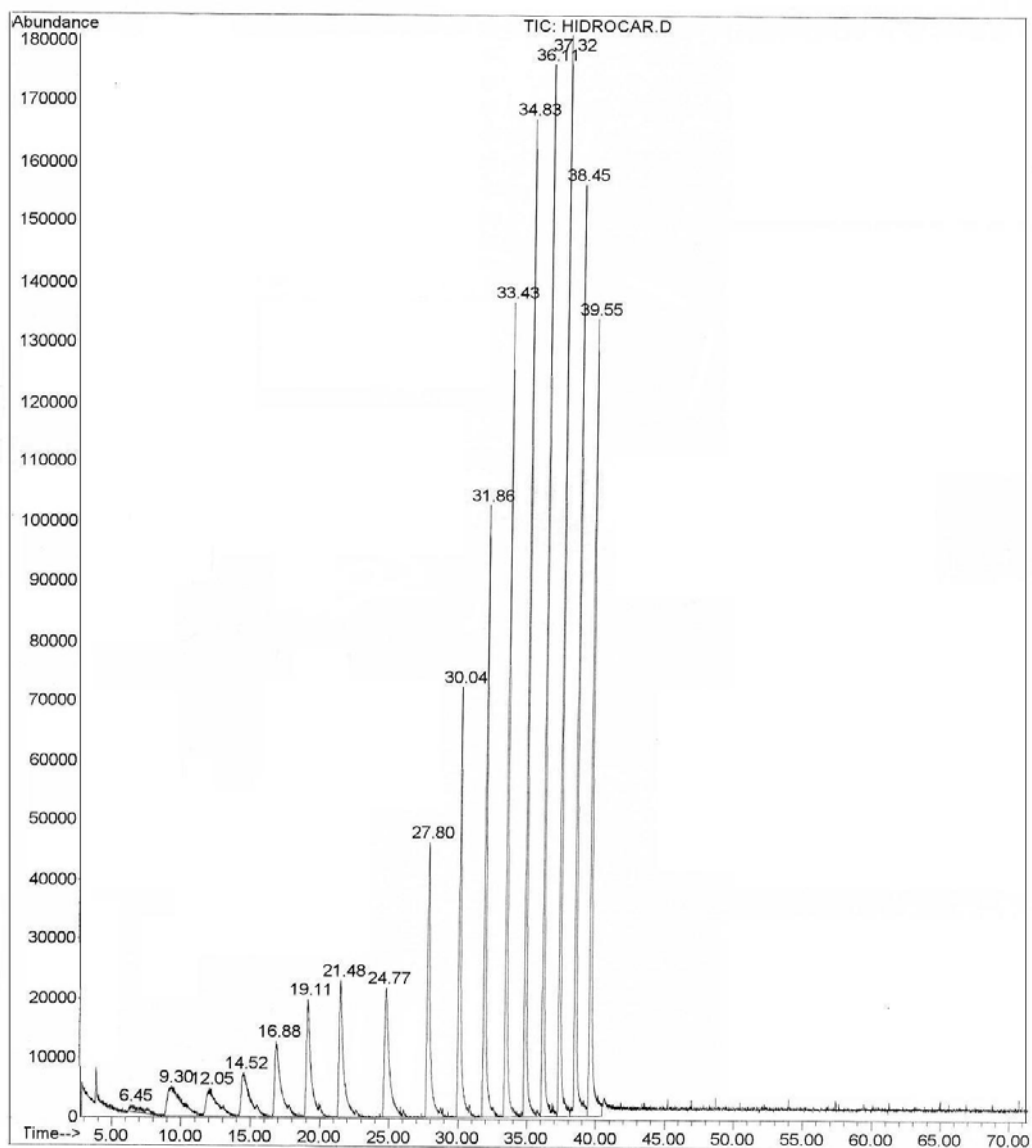
La principal fuente de exposición humana al Limoneno son los alimentos; se ha calculado que en promedio, el consumo de este producto es 0.1 mg/kg de peso corporal diariamente; lo cual aparentemente, no presenta riesgos significativos para la salud humana.

En la atmósfera, el limoneno y otros terpenos reaccionan rápidamente con radicales (hidroxilo y nitrato) y con ozono. En el suelo, este compuesto tiene baja movilidad, en medio acuático se enlaza fuertemente al sedimento. Esta sustancia es resistente a la hidrólisis, su biodegradación ocurre bajo condiciones aerobias.

ANEXO 3.

PATRÓN DE HIDROCARBUROS

File : D:\DATOSGC\1007\24 08 07\HIDROCAR.D
Operator : Elena Stashenko-UIS
Acquired : 24 Aug 2007 8:48 using AcqMethod AESPLIT
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: HIDROCARBUROS
Misc Info :
Vial Number: 18



ANEXO 4.

CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA LOS COMPUESTOS

Se determinaron los factores de respuesta del detector FID para *R*-(+)-limoneno, (+)-óxido de limoneno (mezcla de isómeros *cis* y *trans*) y *R*-(-)-carvona.

***R*-(+)-limoneno**

La curva de calibración de *R*-(+)-limoneno se obtuvo con base en las áreas respectivas para 16 concentraciones (0,84; 1,68; 3,36; 6,72; 10,08; 13,44; 26,88; 53,76; 105; 210; 420; 840; 1680; 3360; 6720 y 13440 ppm). La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran a continuación:

Figura 43. Curva de calibración para *R*-(+)-limoneno en bajas concentraciones

$Y = 0,429x$

Coefficiente de correlación, $r: 0,9991$

Factor de Respuesta: $R_f = 0,43$

Curva de calibración *R*-(+)-limoneno

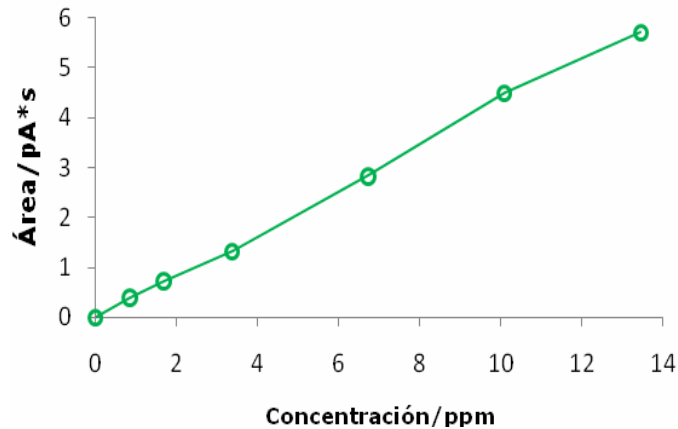


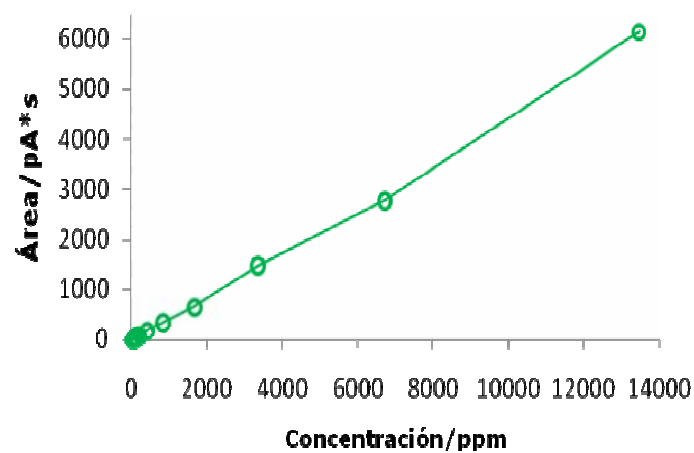
Figura 44. Curva de calibración para *R*-(+)-limoneno en altas concentraciones

$Y = 0,4464x$

Coefficiente de correlación, $r: 0,9987$

Factor de Respuesta: $R_f = 0,43$

Curva de calibración *R*-(+)-limoneno



R-(-)-carvona

La curva de calibración de *R-(-)-carvona* se obtuvo con base en las áreas respectivas para 13 concentraciones (0,96; 1,92; 3,84; 5,76; 7,68; 11,52; 15,36; 30,72; 61,44; 120; 240; 480 y 960 ppm). La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran a continuación:

Figura 45. Curva de calibración para *R*-(-)-carvona en bajas concentraciones

$Y = 0,4504x$

Coefficiente de correlación, $r: 0,9994$

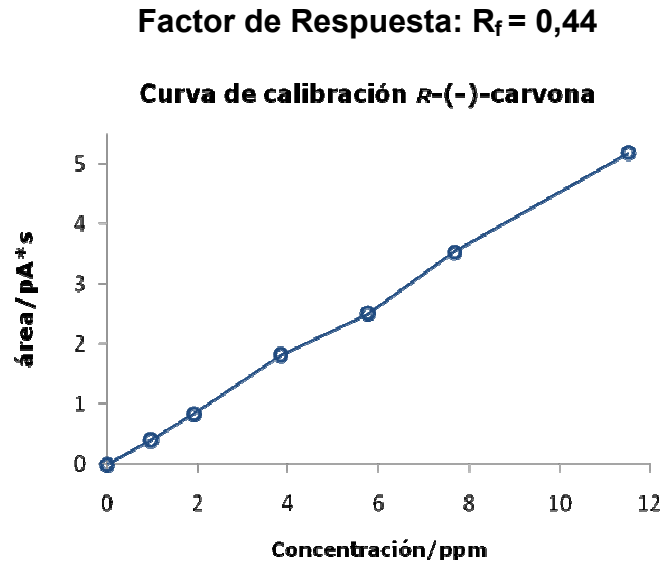
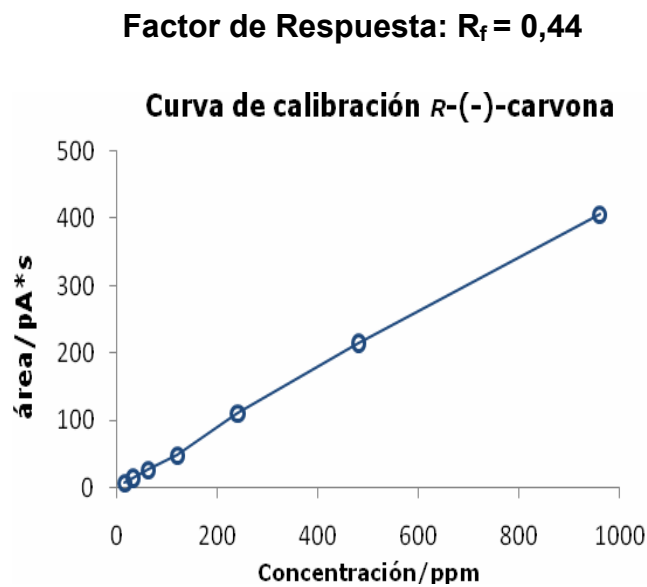


Figura 46. Curva de calibración para *R*-(-)-carvona en altas concentraciones

$Y = 0,4294x$

Coefficiente de correlación, $r: 0,9992$



(+)-*cis*-óxido de limoneno

La curva de calibración de (+)-*cis*-óxido de limoneno se obtuvo con base en las áreas respectivas para 14 concentraciones (0,929; 1,858; 3,716; 5,574; 7,432; 11,148; 14,864; 29,728; 59,456; 116,125; 232,25; 464,5; 929 y 1858 ppm). La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran a continuación:

Figura 47. Curva de calibración para (+)-*cis*-óxido de limoneno en bajas concentraciones.

$Y = 0,2199x$

Coefficiente de correlación, $r: 0,9982$

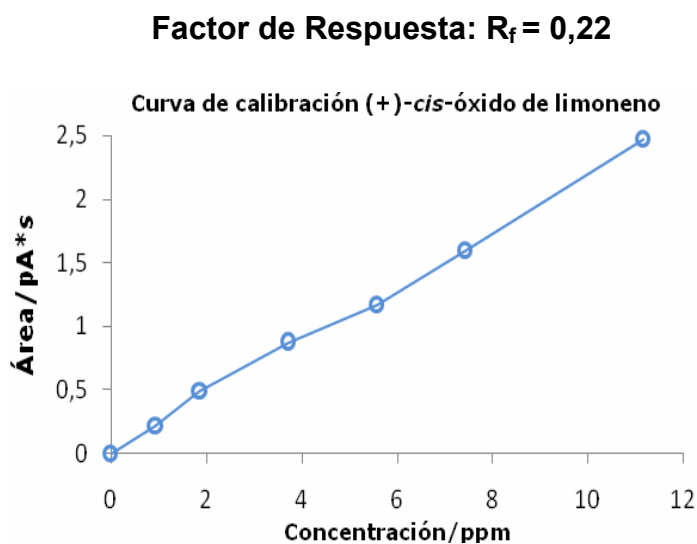
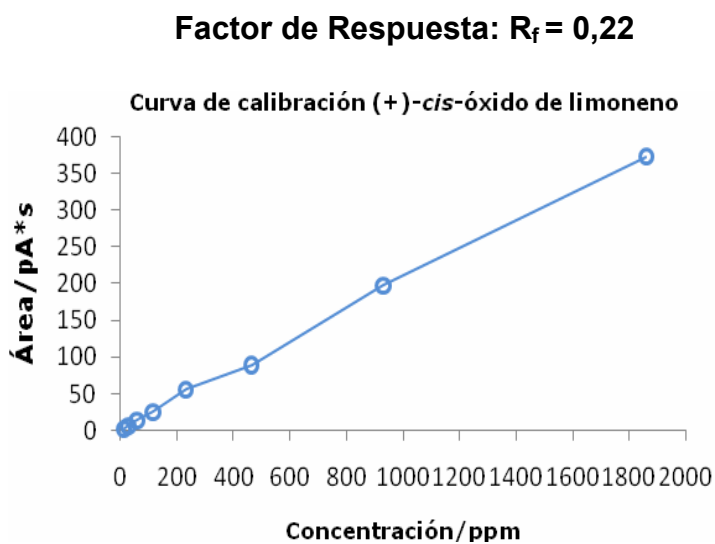


Figura 48. Curva de calibración para (+)-*cis*-óxido de limoneno en altas concentraciones.

$Y = 0,2028x$

Coefficiente de correlación, $r: 0,9990$



(+)-trans-óxido de limoneno

La curva de calibración de (+)-*cis*-óxido de limoneno se obtuvo con base en las áreas respectivas para 14 concentraciones (0,929; 1,858; 3,716; 5,574; 7,432; 11,148; 14,864; 29,728; 59,456; 116,125; 232,25; 464,5; 929 y 1858 ppm). La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran a continuación:

Figura 49. Curva de calibración para (+)-*trans*-óxido de limoneno en bajas concentraciones.

$$y = 0,3219x$$

Coefficiente de correlación, r : 0,9987

Factor de Respuesta: $R_f = 0,33$

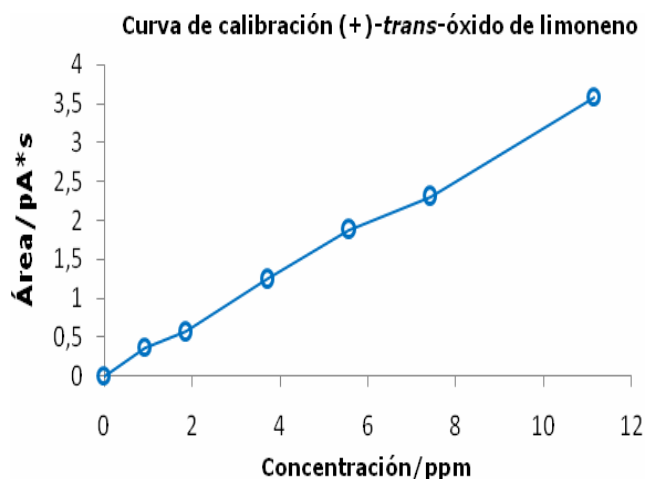
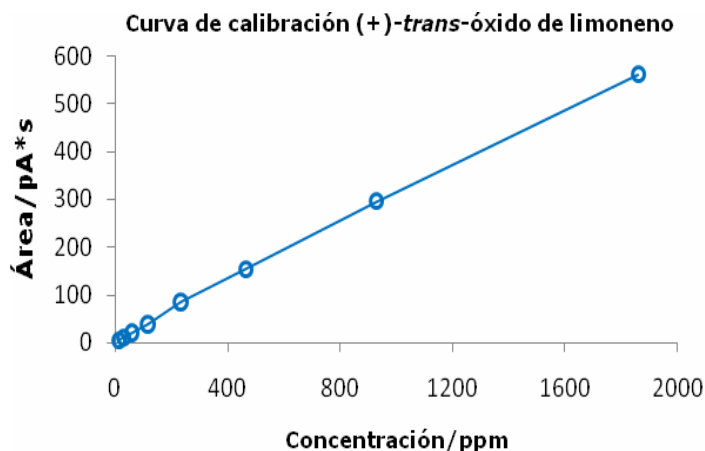


Figura 50. Curva de calibración para (+)-*trans*-óxido de limoneno en altas concentraciones

$$y = 0,3071x$$

Coefficiente de correlación, r : 0,9990

Factor de Respuesta: $R_f = 0,33$



ANEXO 5.

CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LA EVALUACIÓN DEL SUSTRATO

R-(+)-limoneno

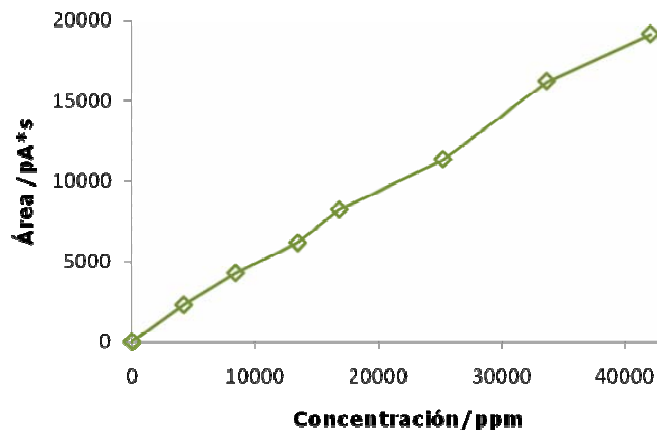
La curva de calibración de R-(+)-limoneno se obtuvo con base en las áreas respectivas para 7 concentraciones (4200; 8400; 13440; 16800, 25200, 33600, y 42000 ppm). La ecuación de la recta y el coeficiente de correlación se muestran a continuación:

Figura 51. Curva de calibración de R-(+)-limoneno para la evaluación de la carga del sustrato.

$$Y = 0,4657x$$

Coefficiente de correlación, r: 0,9983

Factor de Respuesta: $R_f = 0,48$

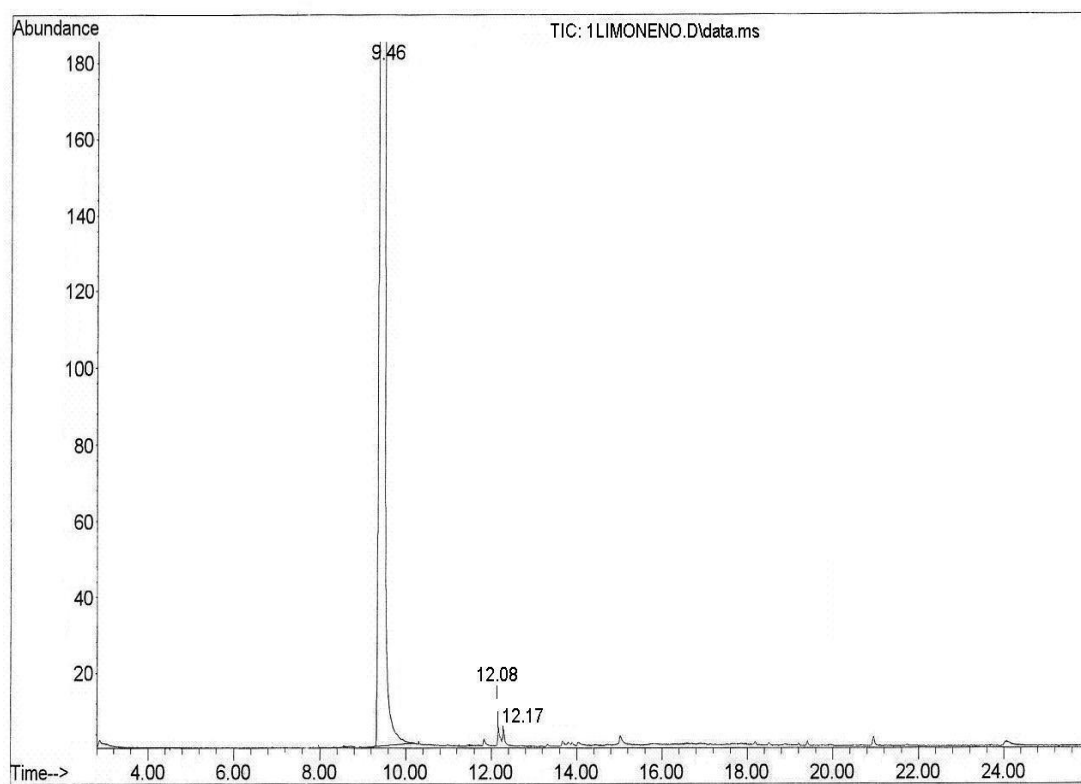


ANEXO 6

Cromatogramas y espectros de masas de las pruebas de fotooxidación de *R*-(+)-limoneno con 10 mg de catalizador de Mo^(VI)O₂/TiO₂, con luz visible (λ >520 nm), en atmósfera de O₂ y N₂

Cromatograma y espectro de masas para el patrón de *R*-(+)-limoneno de 8370 ppm utilizado para las pruebas fotocatalíticas y cálculo de los índices de Kováts

File : C:\MSDCHEM\1\DATA\240807\LIMONENO.
Operator : Elena Stashenko (UIS)
Acquired : 24 Aug 07 10:27 using AcqMethod AESPLIT.M
Instrument : 6890 Plus - 5973N
Sample Name: Limoneno, Fernando Martínez 8370 ppm
Misc Info : Limoneno, Fernando Martínez 8370 ppm
Vial Number: 21



Data Path : C:\MSDCHEM\1\DATA\240807\
Data File : 3 LIMONENO.D
Acq on : 24 Aug 2007 9:11
Operator : Elena Stashenko (UIS)
Sample : 3. Limoneno, Fernando Martínez 8370 ppm
Misc : Limoneno, Fernando Martínez 8370 ppm
ALS vial : 21 Sample Multiplier: 1

Integration Parameters: autoint1.e
integrator :ChemStation

Method : C:\MSDCHEM\1\METHODS\AESPLIT.M
Title :

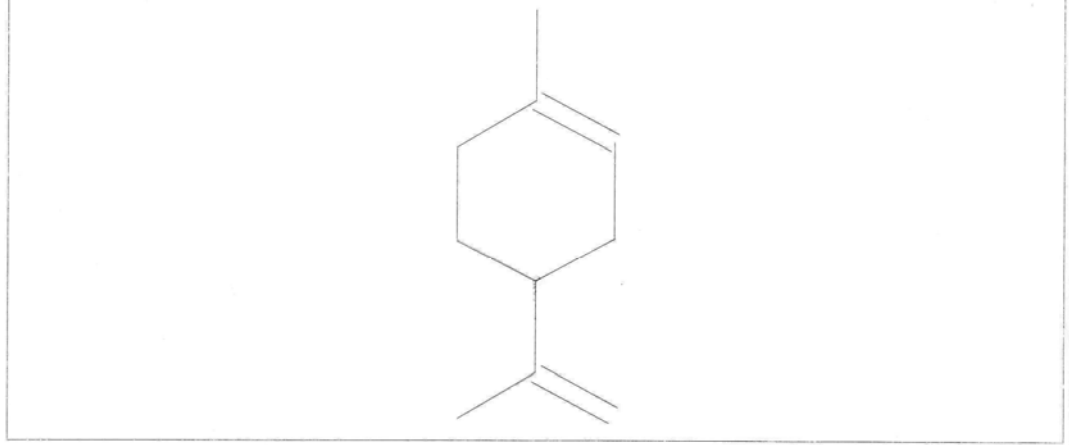
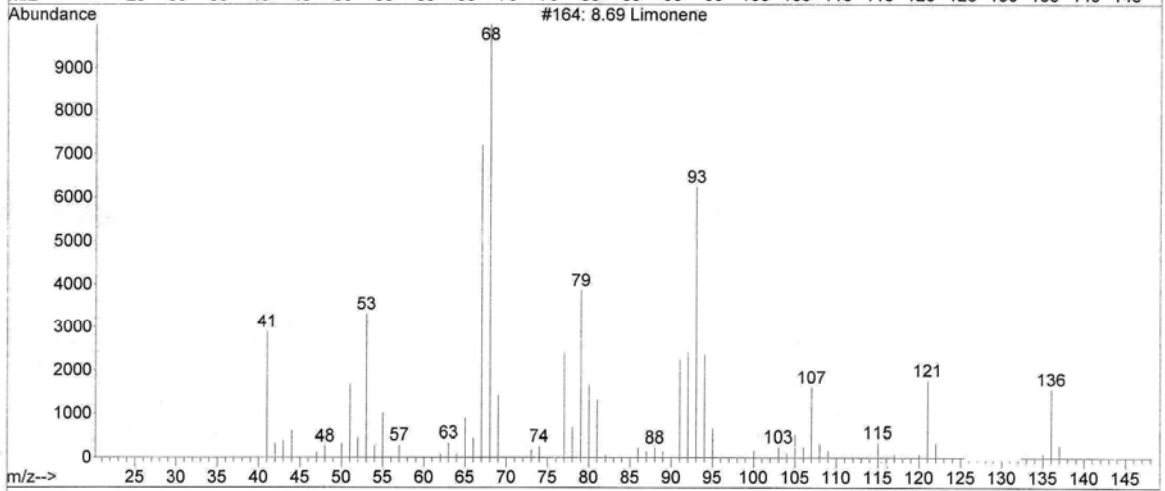
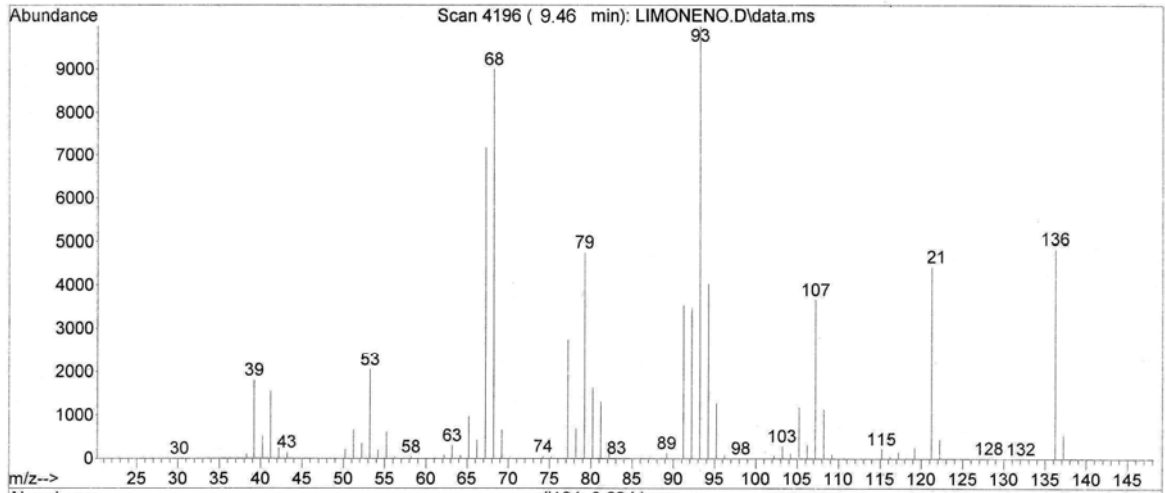
Signal : TIC: 1 LIMONENO.D\data.ms

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	9.459	4104	4255	4377	BB 3	1589.34	3748.85	100.00%	99.763%
2	12.081	5709	5743	5778	BB 3	7.73	4.10	0.11%	0.109%
3	12.170	5778	5802	5876	BB 3	6.28	4.79	0.12%	0.127%

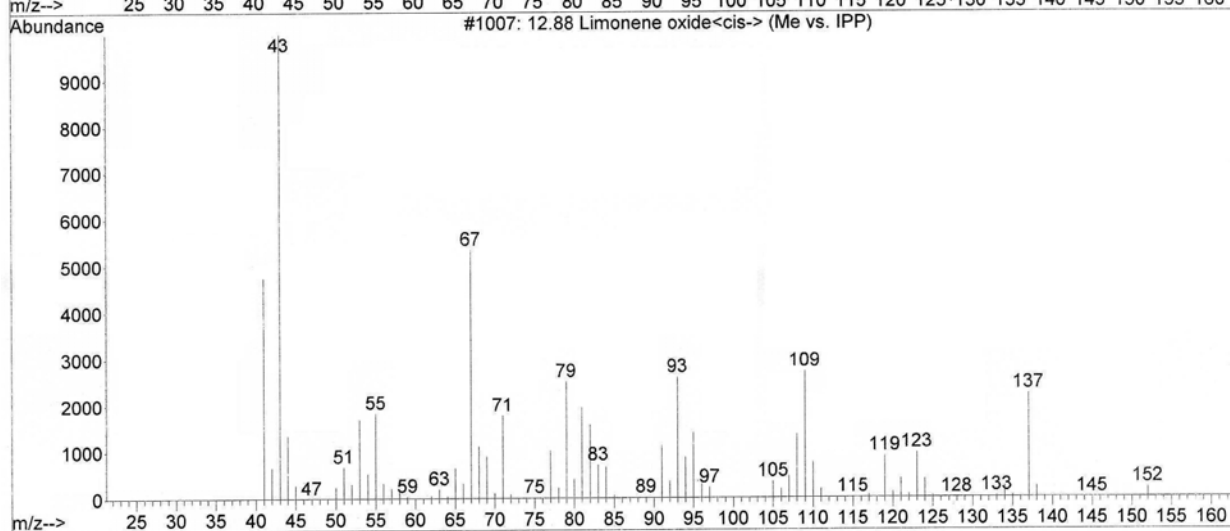
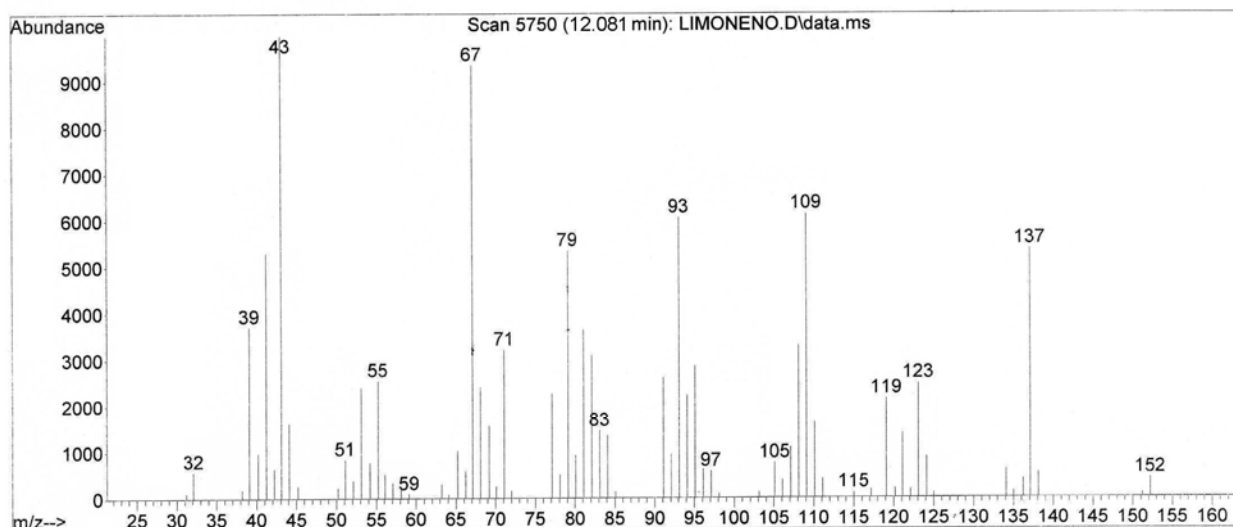
sum of corrected areas: 3757.74

3LIMONENO.DAESPLIT.M Sat 25 9:39:24 2007

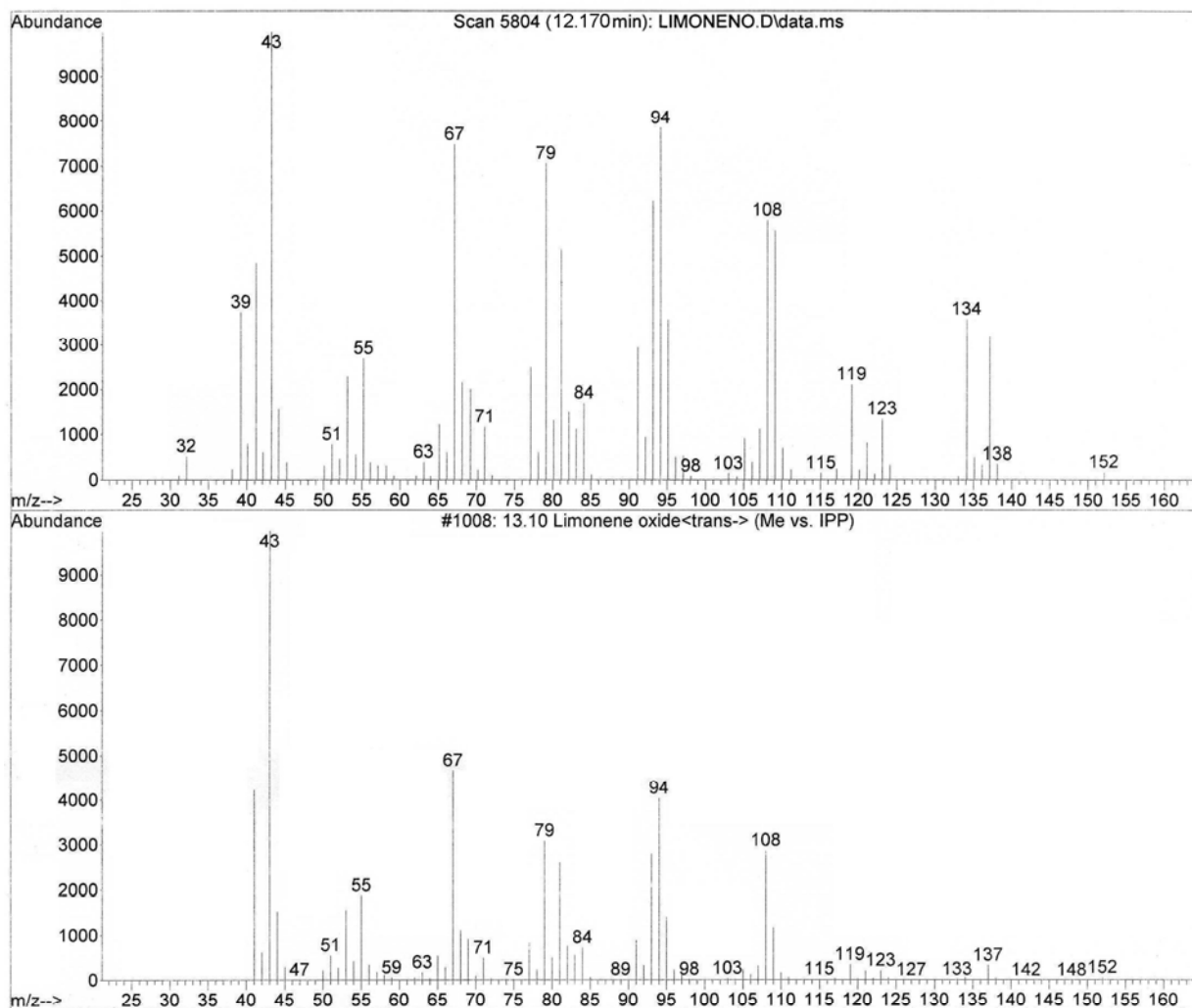
Library Searched : C:\Database\Adams.L
Quality : 97
ID : 8.69 Limonene



Library Searched : C:\Database\Adams.L
Quality : 97
ID : 12.88 Limonene oxide<cis-> (Me vs. IPP)

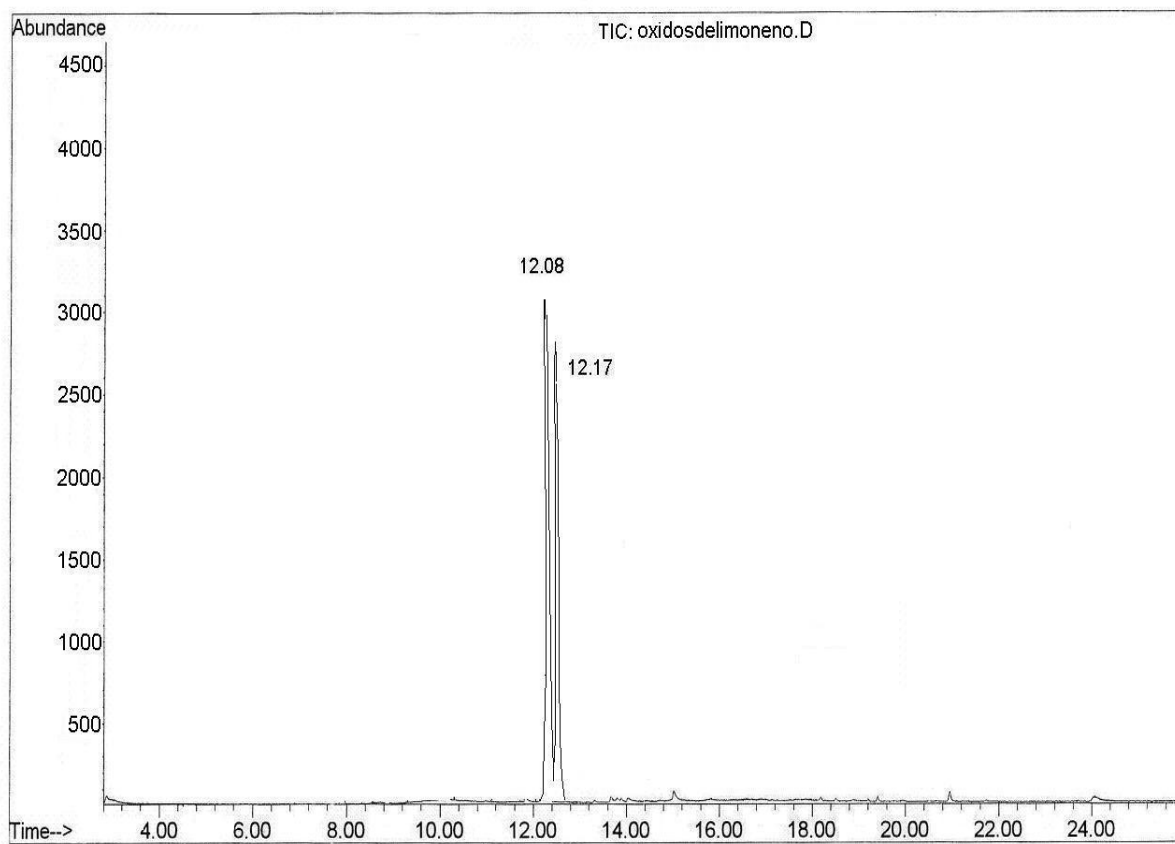


Library Searched : C:\Database\Adams.L
Quality : 94
ID : 13.10 Limonene oxide<trans-> (Me vs. IPP)



Cromatograma para el patrón de (+)-óxido de limoneno (mezcla de isómeros cis y trans) de 9290 ppm utilizado para el cálculo de los índices de Kováts

File : D:\DATOSGC\240807\OXIDOSDELIMONENO.D
Operator : Elena Stashenko (UIS)
Acquired : 24 Aug 07 9:38 using AcqMethod AESPLIT.M
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: Oxidos de limoneno, Fernando Martínez 9290 ppm
Misc Info :
Vial Number: 20



Area Percent Report

Data File : D:\DATOSGC\240807\oxidosedelimoneno.D vial: 20
 Acq on : 24 Ago 2007 9:38 Operator: Elena Stashen
 Operator : Elena Stashenko (UIS) Inst: GC/MS Ins
 Sample : 2. oxidos de limoneno, Fernando Martínez 9290 ppm Multiplr: 1.00
 Misc : Sample Amount: 0.00

MS Integration Params: autoint1.e

Method : C:\HPChem\1\METHODS\AESPLIT.M (Chemstation Integrator)
 Title :

Signal : TIC

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	12.080	2091	2099	2111	BB	3011.98	1865.0665	66.46%	39.926%
2	12.170	2112	2126	2201	BB	2819.11	2806.2210	100%	60.074%

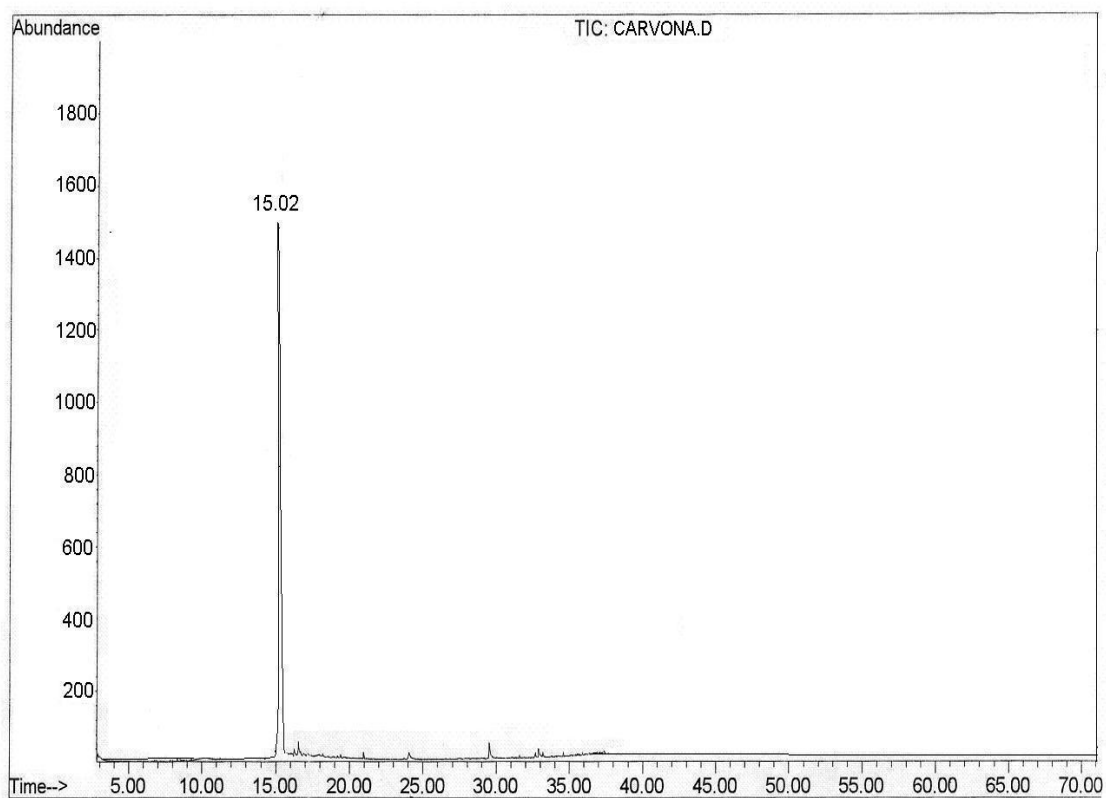
sum of corrected areas: 4671.28

oxidosedelimoneno.D AESPLIT.M

Sat Aug 25 9:36:02 2007

Cromatograma para el patrón de R(-)-carvona de 9600 ppm utilizado para el cálculo de los índices de Kováts

File : D:\DATOSGC\240807\CARVONA.D
Operator : Elena Stashenko (UIS)
Acquired : 24 Aug 07 9:13 using AcqMethod AESPLIT.M
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: 1. Carvona - Prof. Fernando M.
Misc Info :
Vial Number: 19



Area Percent Report

Data File : D:\DATOSGC\240807\carvona.D Vial: 19
Acq on : 24 Ago 2007 9:13 Operator: Elena Stashenko
Operator : Elena Stashenko (UIS) Inst: GC/MS Ins
Sample : 1. carvona, Fernando Martínez 9600 ppm Multiplr: 1.00
Misc : Sample Amount: 0.00

MS Integration Params: autoint1.e

Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\AESPLIT.M (Chemstation Integrator)
Title :

Signal : TIC

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	15.019	2015	2087	2123	BB	1471.80	4063.0821	100%	100%

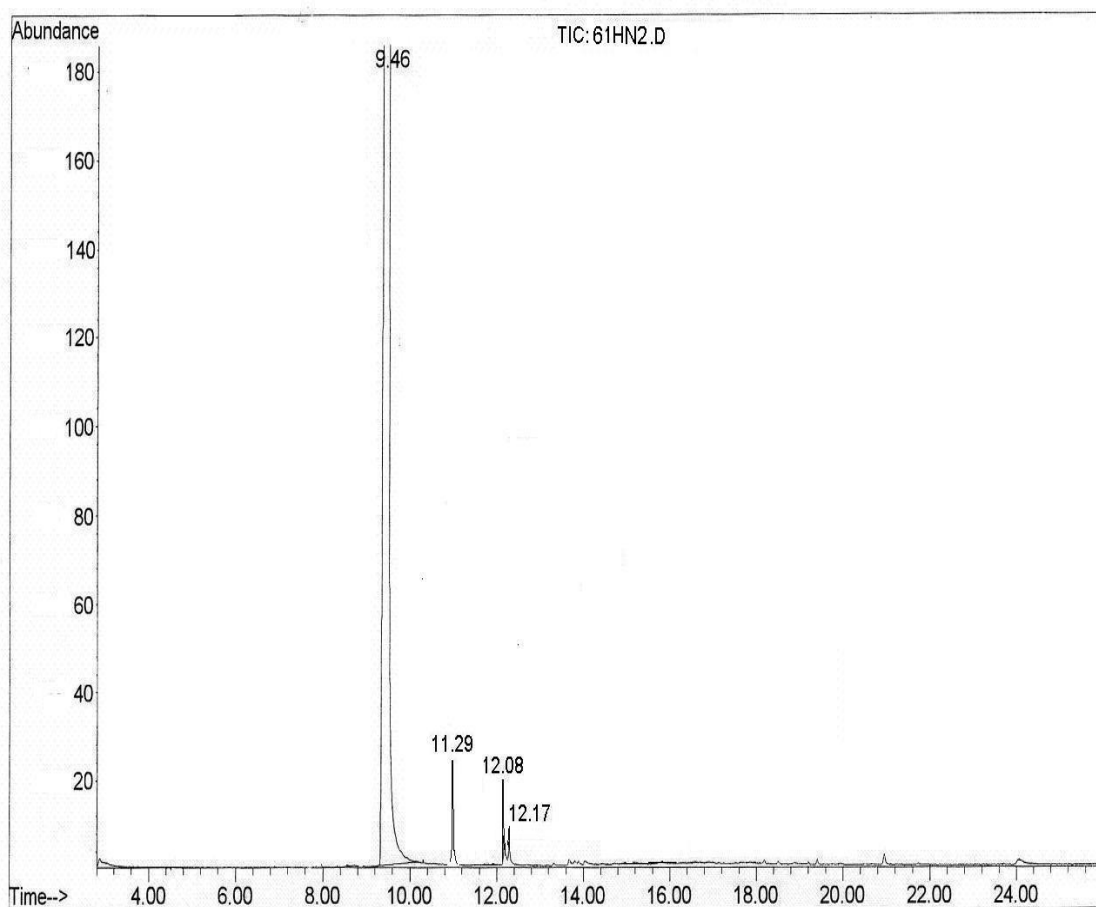
sum of corrected areas: 4063.0821

carvona.D AESPLIT.M

Sat Aug 25 9:33:15 2007

Cromatograma y espectro de masas de la foto-oxidación de *R*-(+)-limoneno con 10 mg de catalizador de Mo^(VI)O₂/TiO₂, después de 1 h de adsorción en la oscuridad, en atmósfera de N₂

File : D:\DATOSGC\240807\61HN2.D
Operator : Elena Stashenko (UIS)
Acquired : 24 Aug 07 12:07 using AcqMethod AESPLIT.M
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: 6.. 1HN2 - Prof. Fernando M.
Misc Info :
Vial Number: 24



Area Percent Report

Data File : D:\DATOSGC\240807\61HN2.D	Vial: 24
Acq on : 24 Ago 2007 12:07	Operator: Elena Stashenk
Operator : Elena Stashenko (UIS)	Inst: GC/ MS Ins
Sample : 6. 1HN2-Prof. Fernando M.	Multiplr: 1.00
Misc :	Sample Amount: 0.00

MS Integration Params: autoint1.e

Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\AESPLIT.M (Chemstation Integrator)
 Title :

Signal : TIC

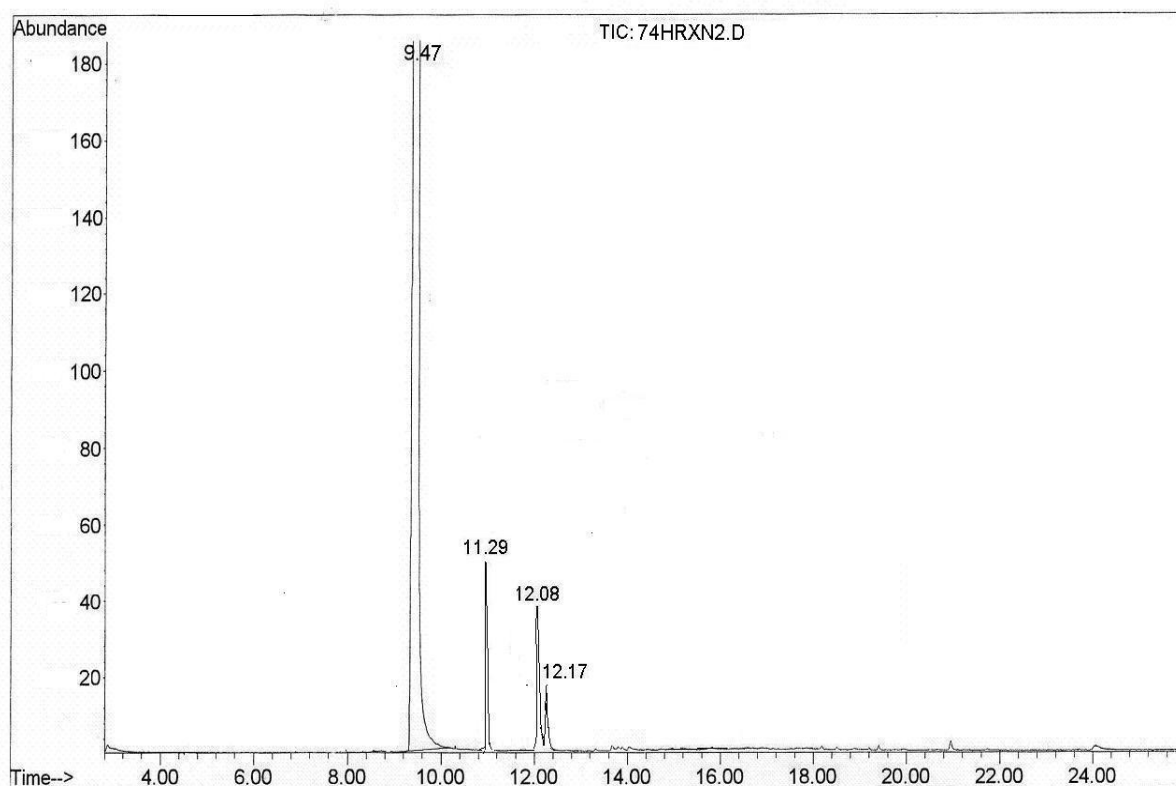
peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	9.461	895	942	1046	BB	1499.50	3701.1234	100.00%	99.003%
2	11.295	1196	1210	1251	BB	25.28	14.2451	0.38%	0.381%
3	12.086	1312	1322	1375	BB	20.50	12.6985	0.34%	0.339%
4	12.179	1316	1330	1379	BB	9.16	10.3125	0.27%	0.276%

Sum of corrected areas: 3738.37

61HN2.D AESPLIT.M Sat Aug 25 9:48:12 2007

Cromatograma y espectro de masas de la foto-oxidación de *R*-(+)-limoneno con 10 mg de catalizador de Mo^(VI)O₂/TiO₂, después de 3 h de irradiación con luz visible ($\lambda > 520$ nm), en atmósfera de N₂

File : D:\DATOSGC\240807\74HRXN2.D
Operator : Elena Stashenko (UIS)
Acquired : 24 Aug 07 3:31 using AcqMethod AESPLIT.M
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: 7. 4HRXN2 - Prof. Fernando M.
Misc Info :
Vial Number: 25



Area Percent Report

Data File : D:\DATOSGC\240807\74HRXN2.D
Acq on : 24 Ago 2007 3:31
Operator : Elena Stashenko (UIS)
Sample : 7. 4HRXN2-Prof. Fernando M.
Misc :

Vial: 25
Operator: Elena Stasher
Inst: GC/MS Ins
Multiplr: 1.00
Sample Amount: 0.00

MS Integration Params: autoint1.e

Method : C:\HPChem\1\METHODS\AESPLIT.M (Chemstation Integrator)
Title :

Signal : TIC

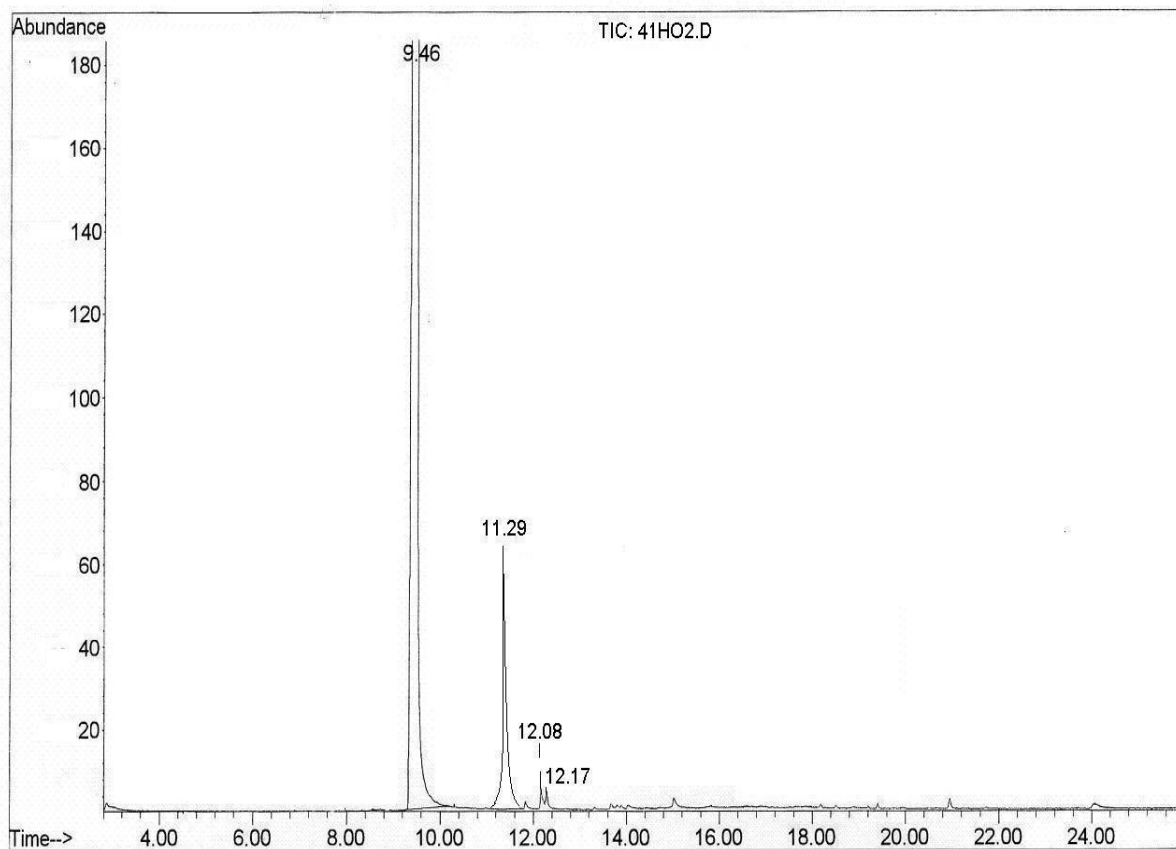
peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	9.470	897	948	1045	BB	1481.06	3548.7532	100.00%	98.005%
2	11.294	1201	1215	1254	BB	53.119	29.3578	0.82%	0.811%
3	12.084	1319	1326	1374	BB	38.93	24.1076	0.67%	0.666%
4	12.175	1325	1332	1378	BB	18.86	18.7830	0.52%	0.519%

Sum of corrected areas: 3621.00

74HRXN2.D AESPLIT.M Sat Aug 25 9:51:26 2007

Cromatograma y espectro de masas de la foto-oxidación de *R*-(+)-limoneno con 10 mg de catalizador de Mo^(VI)O₂/TiO₂, después de 1 h de adsorción en la oscuridad, en atmósfera de O₂

File : D:\DATOSGC\240807\41HO2.D
Operator : Elena Stashenko (UIS)
Acquired : 24 Aug 07 10:52 using AcqMethod AESPLIT.M
Instrument : GC /MS Ins
Sample Name: 4. 1HO2 - Prof. Fernando M.
Misc Info :
Vial Number: 22



Area Percent Report

Data File : D:\DATOSGC\240807\41H02.D	Vial: 22
Acq on : 24 Ago 2007 10:52	Operator: Elena Stashenko
Operator : Elena Stashenko (UIS)	Inst: GC/MS Ins
Sample : 4. 1H02-Prof. Fernando M.	Multiplr: 1.00
Misc :	Sample Amount: 0.00

MS Integration Params: autoint1.e

Method : C:\HPChem\1\METHODS\AESPLIT.M (Chemstation Integrator)
 Title :

Signal : TIC

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	9.459	888	943	1047	BB	1359.98	3372.4815	100.00%	97.895%
2	11.291	1190	1202	1251	BB	67.15	37.8242	1.12%	1.098%
3	12.081	2104	2115	2377	BB	31.82	19.7034	0.58%	0.572%
4	12.170	2129	2238	2303	BB	15.04	14.9712	0.44%	0.434%

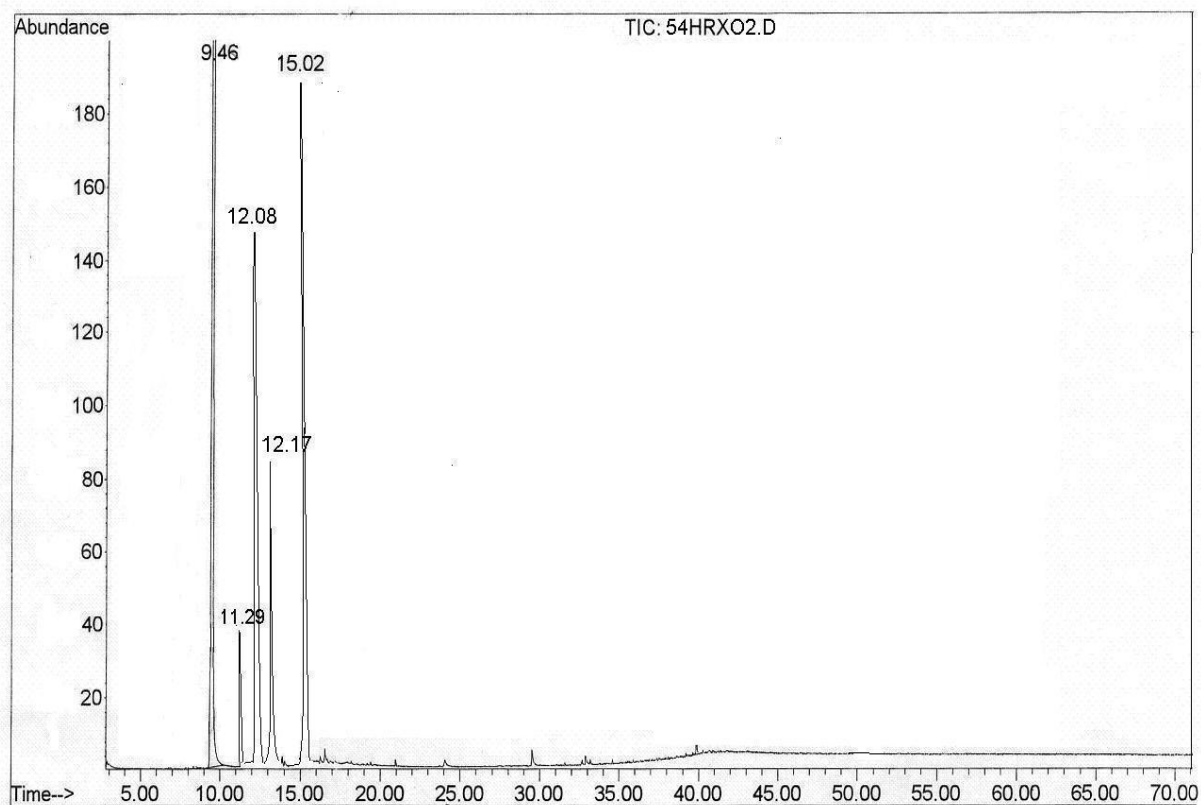
Sum of corrected areas: 3444.98

41H02.D AESPLIT.M

Sat Aug 25 9:42:17 2007

Cromatograma y espectro de masas de la foto-oxidación de *R*-(+)-limoneno con 10 mg de catalizador de Mo^(VI)O₂/TiO₂, después de 3 h de irradiación con luz visible ($\lambda > 520$ nm), en atmósfera de O₂

File : D:\DATOSGC\240807\54HRXO2.D
Operator : Elena Stashenko (UIS)
Acquired : 24 Aug 07 11:17 using AcqMethod AESPLIT.M
Instrument : GC/MS Ins
Sample Name: 5. 4HRXO2 - Prof. Fernando M.
Misc Info :
Vial Number: 23



Area Percent Report

Data File : D:\DATOSGC\240807\54HRX02.D	Vial: 23
Acq on : 24 Aug 2007 11:17	Operator: Elena Stashenk
Operator : Elena Stashenko (UIS)	Inst: GC/MS Ins
Sample : 5. 4HRX02-Prof. Fernando M.	Multiplr: 1.00
Misc :	Sample Amount: 0.00

MS Integration Params: autoint1.e

Method : C:\HPChem\1\METHODS\AESPLIT.M (Chemstation Integrator)
 Title :

Signal : TIC

peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	9.462	890	944	1053	BB	1060.78	2929.0237	100.00%	80.251%
2	11.294	1165	1203	1241	BB 2	38.74	23.9779	0.81%	0.657%
3	12.082	1308	1321	1381	BB 2	148.63	92.0379	3.14%	2.522%
4	12.171	1311	1327	1386	BB 2	85.74	84.3541	2.87%	2.311%
5	15.020	1711	1730	1772	BB 2	188.51	520.4035	17.76%	14.258%

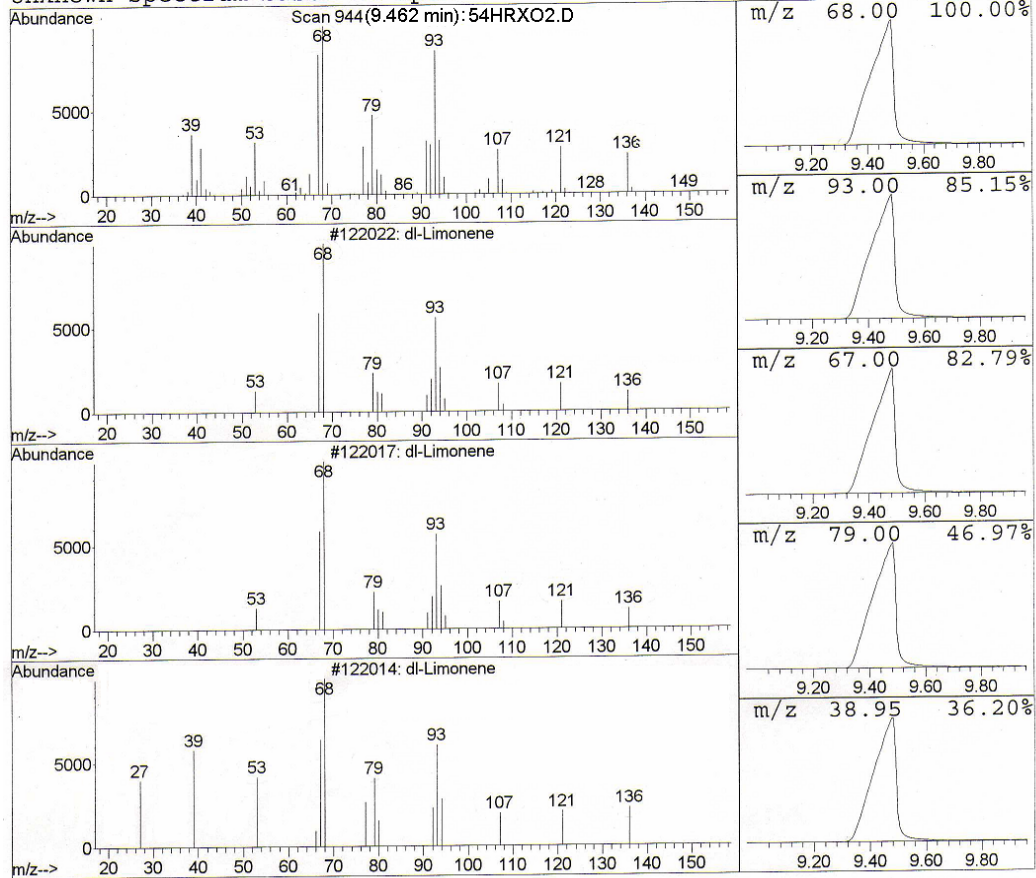
Sum of corrected areas: 3649.79

54HRX02.D AESPLIT.M

Sat Aug 25 9:45:08 2007

Library Search Report - Chemstation Integrator

Unknown Spectrum based on Apex



Peak Number: 1 at 9.46 min Area: 2929.0237 Area % 80.25

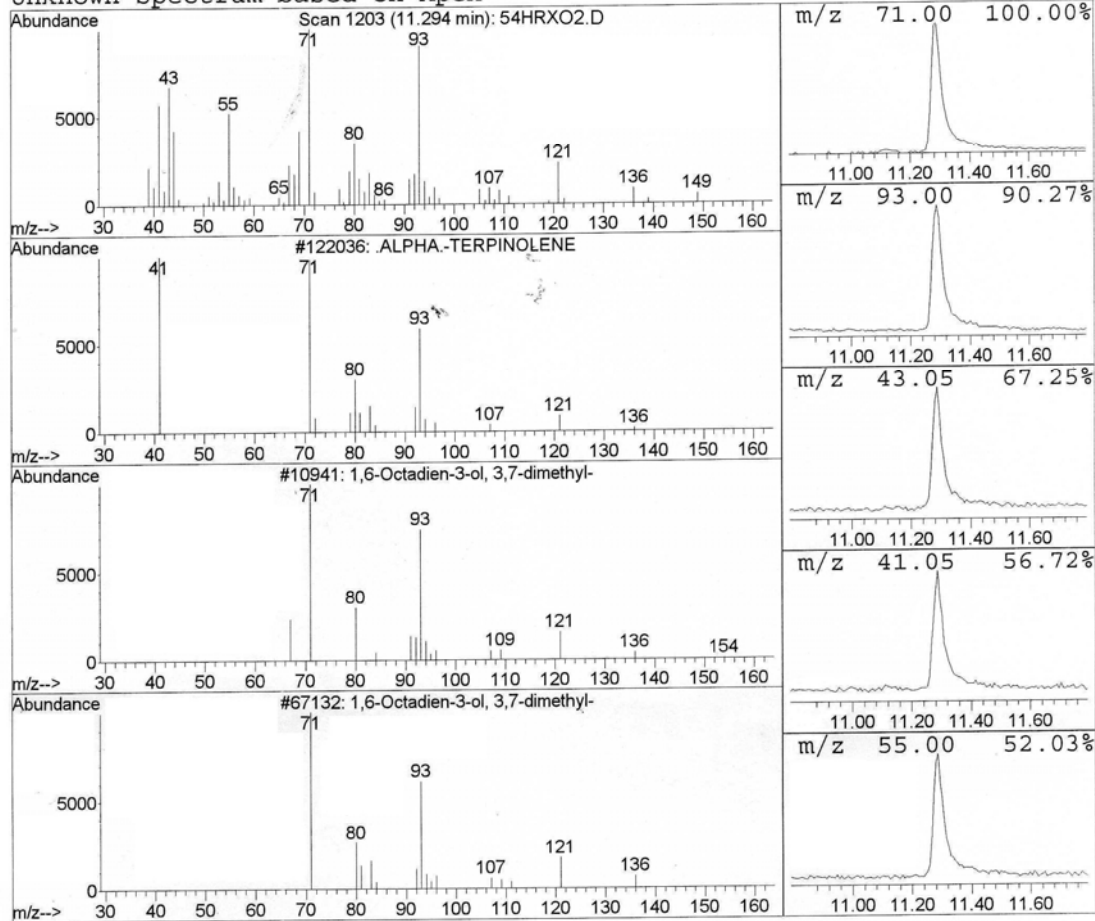
The 3 best hits from each library.

	Ref#	CAS#	Qual
D:\DATABASE\WILEY138.L			
1 dl-Limonene	122022	000138-86-3	96
2 dl-Limonene	122017	000138-86-3	96
3 dl-Limonene	122014	000138-86-3	93
D:\DATABASE\NBS75K.L			
1 Limonene	6647	000138-86-3	93
2 Bicyclo[2.2.1]hept-2-ene, 1,7,7-tri	6628	000464-17-5	92
3 Limonene	65776	000138-86-3	87

54HRX02.D AESPLIT.M Sat Aug 25 9:45:22 2007

Library Search Report - Chemstation Integrator

Unknown Spectrum based on Apex



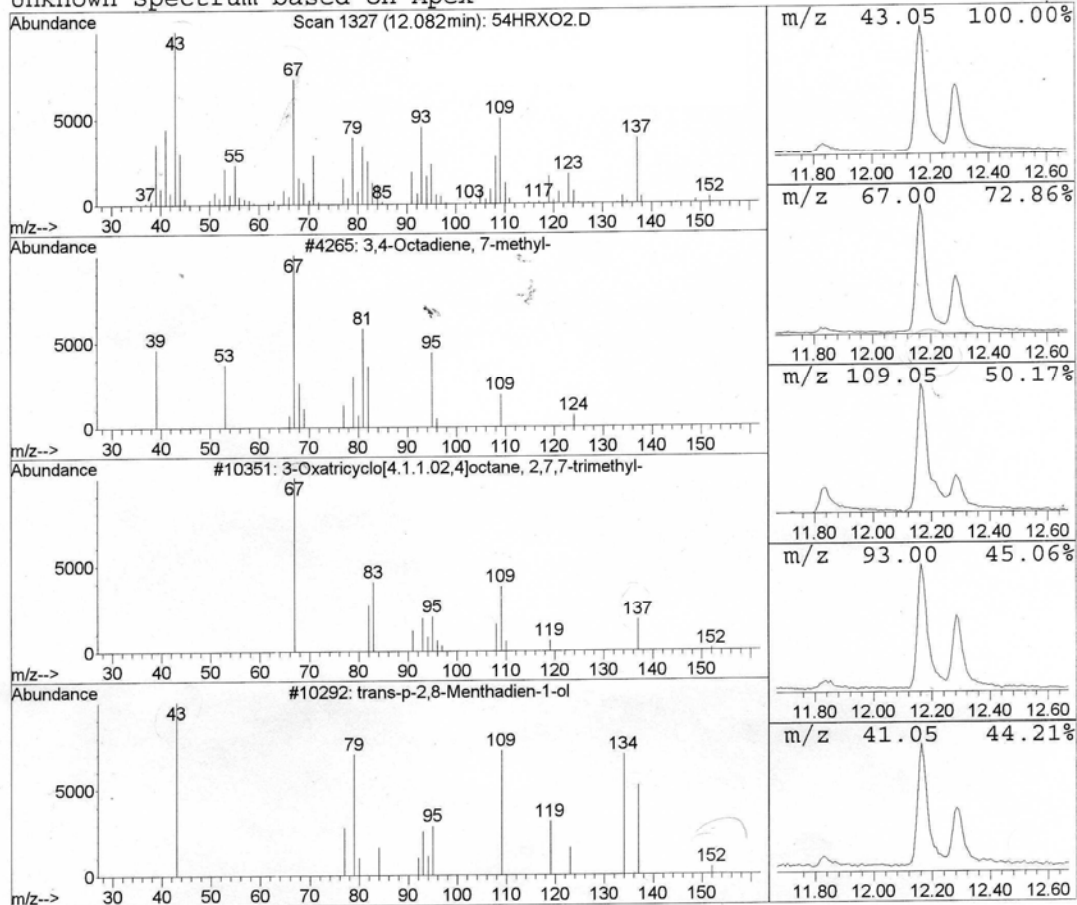
Peak Number: 2 at 11.29 min Area: 23.9779 Area % 0.657

The 3 best hits from each library.

	Ref#	CAS#	Qual
D:\DATABASE\WILEY138.L			
1 ALPHA.-TERPINOLENE	122036	000586-62-9	94
2 Linalool	124210	000078-70-6	68
3 Linalool	124217	000078-70-6	62
D:\DATABASE\NBS75K.L			
1 1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	10941	000078-70-6	80
2 1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	67132	000078-70-6	68
3 1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-	67130	000078-70-6	62

Library Search Report - Chemstation Integrator

Unknown Spectrum based on Apex



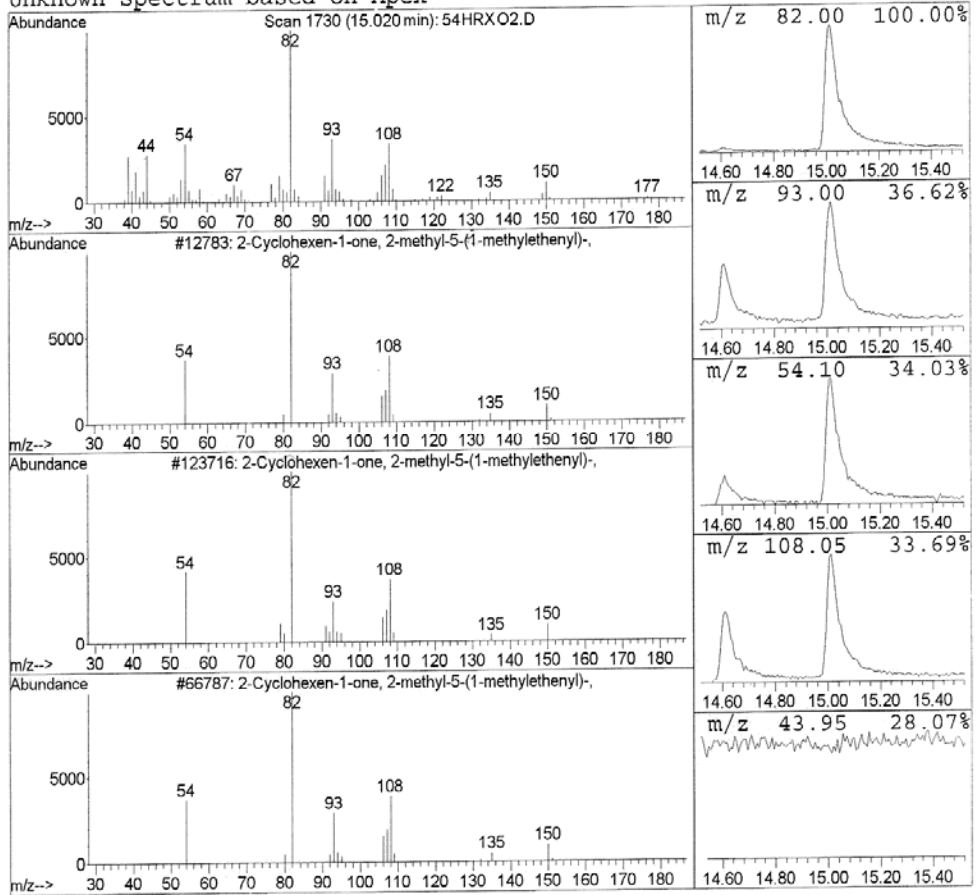
Peak Number: 3 at 12.08 min Area: 92.0379 Area % 2.522

The 3 best hits from each library.

	Ref#	CAS#	Qual
D:\DATABASE\WILEY138.L			
1 P-MENTHA-TRANS-2,8-DIEN-1-OL	13682	000000-00-0	49
2 TRICYCLO[5.2.1.0(2,6)]DECANE, 4-MET	12955	000000-00-0	37
3 Cyclohexene, 3,3,5-trimethyl-	4911	000503-45-7	30
D:\DATABASE\NBS75K.L			
1 3,4-Octadiene, 7-methyl-	✓4265	037050-05-8	68
2 3-Oxatricyclo[4.1.1.02,4]octane, 2,	✓10351	001686-14-2	64
3 trans-p-2,8-Menthadien-1-ol	✓10292	000000-00-0	49

Library Search Report - Chemstation Integrator

Unknown Spectrum based on Apex



Peak Number: 4 at 15.020 min Area: 520.4035 Area % 14.25

The 3 best hits from each library.

	Ref#	CAS#	Qual
D:\DATABASE\WILEY138.L			
1 2-Cyclohexen-1-one, 2-methyl-5-(1-m	12783	002244-16-8	96
2 2-Cyclohexen-1-one, 2-methyl-5-(1-m	123716	002244-16-8	96
3 2-Cyclohexen-1-one, 2-methyl-5-(1-m	123715	002244-16-8	95
D:\DATABASE\NBS75K.L			
1 2-Cyclohexen-1-one, 2-methyl-5-(1-m	66787	002244-16-8	96
2 2-Cyclohexen-1-one, 2-methyl-5-(1-m	66789	002244-16-8	96
3 2-Cyclohexen-1-one, 2-methyl-5-(1-m	66788	002244-16-8	95