

**DESARROLLO DE UN SISTEMA DE REACCIÓN DISCONTINUO PARA LA
OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COMPUESTOS OLEFÍNICOS EMPLEANDO CO₂
SUPERCRÍTICO COMO SOLVENTE.**

ESTEFANY PÁJARO CONTRERAS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2022**

**DESARROLLO DE UN SISTEMA DE REACCIÓN DISCONTINUO PARA LA
OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COMPUESTOS OLEFÍNICOS EMPLEANDO CO₂
SUPERCRÍTICO COMO SOLVENTE.**

ESTEFANY PÁJARO CONTRERAS

Trabajo de grado presentado como requisito para obtener el título de:

Magister en Ingeniería Química

Director

Dr. Fernando Martínez Ortega.

Codirector

Dr. Víctor Gabriel Baldovino Medrano.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**BUCARAMANGA
2022**

DEDICATORIA

A mi familia, quienes con su amor y paciencia me han acompañado a recorrer este impredecible camino que es la vida.

A Dios por la fortaleza y guía.

A mis amigos, por su apoyo y sabios consejos.

AGRADECIMIENTOS.

Agradezco al Centro de Investigaciones en Catálisis y a la Universidad Industrial de Santander por permitir el desarrollo de este proyecto de investigación en sus instalaciones. De igual manera, quiero agradecer a los profesores Víctor Gabriel Baldovino y Fernando Martínez Ortega, por su dirección, apoyo, confianza y consejos que fueron pilares para adelantar este trabajo.

Gracias al Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación, al Ministerio de Educación Nacional, al Ministerio de Industria, Comercio y Turismo e ICETEX. Convocatoria Ecosistema Científico - Colombia Científica. Fondo Francisco José de Caldas, Contrato RC-FP44842-212-2018. Programa Bio-Reto XXI-15:50, por su financiamiento y hacer posible la realización de esta investigación.

Hago un agradecimiento especial a la empresa Oil Division Colombia S.A.S., principalmente al ingeniero Omar Serrano, por su dedicación, apoyo y guía en la construcción y puesta en marcha del Sistema Integral de reacción con CO₂ supercrítico.

Toda mi gratitud a mis padres y hermana, Ingrid, Tomás y Lizeth, por su amor y apoyo incondicional en cada paso que he dado a lo largo de mi vida.

Gracias a todos los miembros del CICAT, quienes siempre tuvieron una palabra de aliento o un consejo para resolver los inconvenientes y dudas presentadas, especialmente a Mery, Henry, María, Diana, Damián, Carol, Laura, Donaldo, Jonathan y Angelica, con quienes pude compartir grandes momentos dentro y fuera del laboratorio que contribuyeron a mi formación personal y profesional.

A Jari, Sergio y Kevin, gracias por estar siempre y por su apoyo en cada decisión que he tomado a lo largo de todos años de amistad.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN.....	13
1. DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO COMO SOLVENTE.....	15
1.1. USO DEL CO₂ SUPERCRÍTICO COMO SOLVENTE: ESTADO DEL ARTE.....	18
1.2. PROCESOS DE OXIDACIÓN EMPLEANDO OXÍGENO MOLECULAR COMO AGENTE OXIDANTE.....	21
2. REACTORES QUÍMICOS.....	21
2.1. REACTORES DE ALTA PRESIÓN.....	23
2.2. METODOLOGÍA DE DISEÑO DE UN FOTO-REACTOR DE ALTA PRESIÓN USANDO UN CATALIZADOR SÓLIDO.....	26
2.2.1. Selección del material de construcción.....	26
2.2.2. Selección y configuración de la fuente de radiación.....	32
2.2.3. Selección de la geometría, dimensiones y cálculo de cargas y esfuerzos del foto-reactor.....	33
2.3. SELECCIÓN DEL AGITADOR.....	39
2.4. SELECCIÓN DE LOS DISPOSITIVOS ANEXOS AL FOTO-REACTOR DE ALTA PRESIÓN.....	42
2.5. RESULTADOS DE LOS CÁLCULOS DE ESFUERZOS, CARGAS Y DIMENSIONES DEL FOTO-REACTOR DISEÑADO.....	44
2.6. CONSTRUCCIÓN DEL SISTEMA INTEGRAL DE REACCIÓN CON CO₂ SUPERCRÍTICO.....	53
3. PROCESO TAO PARA LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE OLEFINAS.....	57
3.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	60
3.1.1. Preparación de nanoestructuras de dióxido de titanio (NT-TiO ₂).....	60
3.1.2. Caracterización de las nanoestructuras de dióxido de titanio (NT-TiO ₂).....	61
3.2. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	61
3.2.1. Caracterización de las nanoestructuras de TiO ₂ : DRX.....	61
3.2.2. Caracterización de las nanoestructuras de TiO ₂ : Absorción UV-Vis RD.....	63
3.2.3. Caracterización de las nanoestructuras de TiO ₂ : SEM.....	64
3.2.4. Caracterización de las nanoestructuras de TiO ₂ : Adsorción-desorción con N ₂	65
4. ANCLAJE DEL COMPLEJO DE MOO₂ CON UN LIGANDO BIPYRIDÍNICO EN LOS NANOTUBOS DE TIO₂.....	69
4.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	69

4.1.1.	Preparación del sistema catalítico MoO ₂ Cl ₂ -Bipy/ NT-TiO ₂ .	69
4.1.2.	Caracterización del complejo MoO ₂ Cl ₂ -Bipy/NT-TiO ₂ .	71
4.2.	ANÁLISIS DE RESULTADOS.	72
4.2.1.	Caracterización del complejo MoO ₂ Cl ₂ -Bipy: FT-IR.	72
4.2.2.	Caracterización del complejo MoO ₂ Cl ₂ -Bipy anclado sobre NT-TiO ₂ : FT-IR.	75
4.2.3.	Caracterización del complejo MoO ₂ Cl ₂ -Bipy/NT-TiO ₂ : Análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopia de absorción atómica (A.A.).	76
4.2.4.	Caracterización del complejo MoO ₂ Cl ₂ -Bipy/NT-TiO ₂ : UV-Vis-RD.	77
5.	REACCIONES DE OXIDACIÓN SELECTIVA DE α-PINENO Y (R)-(+)-LIMONENO MEDIANTE LA TRANSFERENCIA DE ÁTOMOS DE OXÍGENO.	78
5.1.	FOTO-OXIDACIÓN SELECTIVA DE A-PINENO.	80
5.1.1.	Metodología experimental.	80
5.1.2.	Resultados y discusión.	83
5.2.	OXIDACIÓN SELECTIVA DE (R)-(+)-LIMONENO.	97
5.2.1.	Metodología experimental.	97
5.2.2.	Resultados y discusión.	98
6.	CONCLUSIONES.	104
	BIBLIOGRAFÍA	105
	ANEXOS.	126

LISTA DE TABLAS

pág.

Tabla 1. Temperatura, presión y densidad crítica para algunos de los compuestos más utilizados en tecnología supercrítica.	23
Tabla 2. Composición química de los aceros inoxidables grado 304 y 316	27
Tabla 3. Propiedades mecánicas y físicas de los aceros inoxidables grado 304 y 316 .	28
Tabla 4. Propiedades de los materiales ópticos	29
Tabla 5. Valores máximos de tensión admisibles S para SS 316.	35
Tabla 6. Criterio de selección para diferentes tipos de agitadores.....	40
Tabla 7. Resumen resultados de adsorción-desorción nanoestructuras de TiO ₂	67
Tabla 8. Resumen de las principales señales IR de la 4,4'-dicarboxitrimetilsilil-2,2'-bipiridina.	73
Tabla 9. Resumen de las principales señales IR del dioxo-dicloro(molibdeno-(dicarbotrimetilsililato-2,2- bipiridina.	74
Tabla 10. Resumen de las principales señales FTIR del catalizador MoO ₂ Cl ₂ Bipy/NT-TiO ₂	75
Tabla 11. Condiciones de operación de los ensayos realizados.	82
Tabla 12. Resultados de los blancos en la reacción de α -pineno a 80 bar y 40°C.	84
Tabla 13. Resultados de los blancos en la reacción de α -pineno a 140 bar y 40°C.	86
Tabla 14. Resumen de las propiedades de transporte del scCO ₂ (Jenzer, 2001).	86
Tabla 15. Resumen de las reacciones de oxidación a 80 bar y 40 °C.	90
Tabla 16. Densidad del scCO ₂ a 140 bar.	92
Tabla 17. Resumen de las propiedades de transporte de scCO ₂ a 40°C (Tenorio, 2013a; Welton, 2015).	93
Tabla 18. Resumen ensayos a 100 mg y 200 mg.	95
Tabla 19. Media aritmética de los ensayos a 100 mg y 200 mg.	96
Tabla 20. Condiciones de operación de los ensayos realizados para la oxidación del (R)-(+)-limoneno, variando la presión y temperatura del CO ₂ supercrítico	97
Tabla 21. Resultados ensayos blancos (R)-limoneno.	99
Tabla 22. Resumen reacciones de oxidación de (R)-(+)-limoneno en scCO ₂	103

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Diagrama densidad-presión del CO ₂ en coordenadas reducidas.....	17
Figura 2. Viscosidad del CO ₂ en función de la presión y temperatura	17
Figura 3. Esquema simplificado de la configuración de flujo continuo empleando scCO ₂	19
Figura 4. Diagrama esquemático del sistema de reacción continua empleando un reactor PFR	20
Figura 5. Proceso de diseño de un dispositivo.	24
Figura 6. Esquema de la relación de deflexión y diferencial de presión de una ventana circular plano-paralelo.....	30
Figura 7. Esquema de una ventana circular posicionada con pernos.	31
Figura 8. Tensiones en un cuerpo cilíndrico sometido a presión interna.	35
Figura 9. Ejemplo de separación de agujeros con pasos iguales en cada fila.....	36
Figura 10. Mecanismo de funcionamiento de una bomba de pistón axial.	43
Figura 11. Esquema del foto-reactor para el cálculo de E.....	45
Figura 12. Modelo reactor de alta presión comercial (modelo 1).	47
Figura 13. Tensión máxima de von Mises, modelo 1	48
Figura 14. Modelo reactor de alta presión con abertura para ventanas (modelo 2).....	49
Figura 15. Tensión máxima de von Mises, modelo 2.	49
Figura 16. Factor de seguridad, modelo 2.....	50
Figura 17. Modelo reactor de alta presión con aberturas para ventanas (modelo 3).....	51
Figura 18. Tensión máxima von Mises, modelo 3.....	52
Figura 19. Factor de seguridad, modelo 3.....	52
Figura 20. Foto-reactor de alta presión diseñado.	54
Figura 21. Sistema integral de reacción con CO ₂ supercrítico, ubicado en el Parque Tecnológico Guatiguará, CICAT.	56
Figura 22. Elementos interiores del foto-reactor.	56
Figura 23. Metodología para la síntesis de NT-TiO ₂	60
Figura 24. Perfiles de difracción de rayos X de los nanotubos calcinados a diferentes temperaturas y sin calcinar	62
Figura 25. Espectro de absorbancia UV-Vis RD para NT-TiO ₂	63
Figura 26. Micrografías SEM de las nanoestructuras sintetizadas: a) sin calcinar (titanatos de hidrogeno), b) calcinadas a 320°C, c) calcinadas a 370°C, y d) calcinadas a 400°C.....	65
Figura 27. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las nanoestructuras sintetizadas.	66

Figura 28. Distribución de tamaño de las nanoestructuras sintetizadas.	68
Figura 29. Esquema de la síntesis del complejo MoO ₂ Cl ₂ -Bipy/NT-TiO ₂ (Martínez, 2015).	71
Figura 30. Espectro infrarrojo de la 4,4'-dicarboxitrimetilsilil-2,2'-bipiridina.	72
Figura 31. Espectro infrarrojo del MoO ₂ Cl ₂ -4,4-dicarbotrimetilsilil-2,2'-bipiridina.	74
Figura 32. Perfil termogravimétrico (TGA) del complejo MoO ₂ Cl ₂ -Bipy soportado en NT-TiO ₂	77
Figura 33. Espectro UV-Vis-RD de las nanoestructuras de TiO ₂ y del complejo MoO ₂ Cl ₂ -Bipy anclado sobre NT-TiO ₂	78
Figura 34. Principales productos de oxidación del α -pineno.	79
Figura 35. Principales productos de oxidación de (R)-(+)-limoneno.	79
Figura 36. Medio de reacción: a) sin opalescencia (refleja la luz y se puede ver al otro lado de la ventana), 140 bar y 40°C; b) con opalescencia (no se refleja la luz, actúa como un espejo y no permite ver al otro lado de la ventana, 80 bar y 40°C.	84
Figura 38. Conversión y selectividad de la oxidación de α -pineno en scCO ₂ a 140 bar y 40°C variando la velocidad de agitación.	88
Figura 37. Conversión y selectividad de la oxidación de α -pineno en scCO ₂ a 140 bar y 40 °C, 100 rpm.	88
Figura 39. Conversión de α -pineno en la foto-oxidación con scCO ₂ (80 bar, 40 °C), 3h.	90
Figura 40. Conversión y selectividad del α -pineno en la foto-oxidación con scCO ₂ , 100 rpm, 140 bar y 40 °C	92
Figura 41. Conversión y selectividad del α -pineno en la foto-oxidación con scCO ₂ , 100 rpm, 140 bar y 60°C.	92
Figura 42. Conversión y selectividad del α -pineno en la foto-oxidación con scCO ₂ , 100 rpm, 180 bar y 40 °C.	94
Figura 43. Conversión y selectividad del α -pineno en la foto-oxidación con scCO ₂ , 100 rpm, 180 bar y 60 °C.	94
Figura 44. Conversión y selectividad de la oxidación de (R)-limoneno en scCO ₂ a 140 bar y 40°C variando la velocidad de agitación.	100

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Información de interés.....	126
Anexo B. Sistema de iluminación LED.....	131
Anexo C. Comparación de tipos de bombas hidráulicas.....	133
Anexo D. Descripción de la bomba reciprocante doble pistón para CO ₂	133
Anexo E. Especificaciones sistema de enfriamiento para CO ₂	135
Anexo F. Especificaciones técnicas de los accesorios que componen el foto-reactor y el sistema integral de alta presión.....	137
Anexo G. Elementos del foto-reactor.....	141
Anexo H. Información de la malla, modelo 1.....	147
Anexo I. Información de la malla, modelo 2.....	147
Anexo J. Información de la malla, modelo 3.....	148
Anexo K. Información de la malla para la tapa, modelo 3.....	149
Anexo L. Planos técnicos del foto-reactor diseñado.....	150
Anexo M. Concepto emitido por Comité de Propiedad Intelectual PI-013-2022.....	154
Anexo N. Diagrama de tubería e instrumentación del sistema de reacción con CO ₂ supercrítico.....	155
Anexo O. Resumen de las fases cristalinas identificadas en: a) NT-TiO ₂ sin calcinar, b) NT-TiO ₂ calcinadas a 320°C, c) NT-TiO ₂ calcinadas a 370°C, y d) NT-TiO ₂ calcinados a 400°C.....	156
Anexo P. Espectro infrarrojo del MoO ₂ Cl ₂ (4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) anclado sobre NT-TiO ₂	158

RESUMEN

TÍTULO: DESARROLLO DE UN SISTEMA DE REACCIÓN DISCONTINUO PARA LA OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE COMPUESTOS OLEFÍNICOS EMPLEANDO CO₂ SUPERCRÍTICO COMO SOLVENTE *

AUTOR: ESTEFANY PÁJARO CONTRERAS**

PALABRAS CLAVES: CO₂ SUPERCRÍTICO, OXIDACIÓN SELECTIVA, FOTOREACTOR DE ALTA PRESIÓN, FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA, DISEÑO.

DESCRIPCIÓN

El diseño de un reactor químico es un proceso complejo ya que debe permitir una operación segura en los rangos de temperatura y presión en los que se desarrollará el proceso de interés. Para ello, se debe considerar la naturaleza de las sustancias involucradas, las fases presentes, la cinética y la termodinámica del proceso. Así, al conocer estos aspectos es posible realizar una adecuada selección de materiales, tipo de operación, dinámica de fluidos y geometría del reactor. Comercialmente podemos encontrar reactores construidos en diferentes materiales como aceros, zafiro, borosilicato, PVC, algunos de estos diseñados para soportar altas presiones, otros permiten la iluminación en el interior del reactor y otro grupo opera en sistemas heterogéneos con catalizadores suspendidos. Sin embargo, tener estas tres características en un solo dispositivo requiere un riguroso análisis mecánico y algunas modificaciones en los diseños comerciales de reactores de alta presión.

Debido a la expansión que ha tenido la fotocatalisis heterogénea en las últimas décadas por la variedad de procesos químicos que se pueden realizar, como las reacciones de oxidación selectiva utilizando oxígeno atmosférico como oxidante y CO₂ supercrítico como solvente, sustituyendo disolventes orgánicos, ha aumentado el uso de fotorreactores de alta presión. Puesto a que los reactores para fotocatalisis heterogénea que utilizan scCO₂ como disolvente son pocos y suelen utilizar catalizadores ácidos inmovilizados. En este trabajo se diseñó un fotorreactor que permite procesos de transferencia de átomos de oxígeno a olefinas utilizando scCO₂ como solvente y un complejo dioxo-molibdeno soportado sobre TiO₂ como catalizador, activado por radiación UV-Vis.

*Trabajo de Investigación de Maestría en Ingeniería Química.

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química. Directores: Dr. Fernando Martínez Ortega, Dr. Víctor Gabriel Baldovino Medrano.

ABSTRACT

TITLE: DEVELOPMENT OF A BATCH REACTION SYSTEM FOR THE PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF OLEFIN COMPOUNDS USING SUPERCRITICAL CO₂ AS SOLVENT*

AUTHOR: ESTEFANY PÁJARO CONTRERAS**

KEY WORDS: SUPERCRITICAL CO₂, SELECTIVE OXIDATION, HIGH PRESSURE PHOTOREACTOR, HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS, DESIGN.

DESCRIPTION

Design a chemical reactor is a complex process since it must allow flexible operation in the ranges of temperature and pressure required by the chemical process that is to be developed. Nature of the substances involved, the phases present, the kinetics and thermodynamics of the process are considered. Especially when it comes to photocatalytic reactors since radiation plays a leading role in the reaction process these are aspects of high relevance for the selection of materials, type of operation, fluid dynamics and geometry. Commercially, we can find reactors built in different materials such as steels, sapphire, borosilicate, PVC, some of these designed to withstand high pressures, others allow lighting inside the reactor, and another group operates in heterogeneous systems with suspended catalysts. However, having these three characteristics in a single device requires a rigorous mechanical analysis and some modifications in the commercial designs of high-pressure reactors.

Due to the expansion that heterogeneous photocatalysis has had in recent decades due to the variety of chemical processes that can be performed. Such as selective oxidation reactions using atmospheric oxygen, where there is a great interest in replacing organic solvents with supercritical fluids, especially CO₂. These high pressure photoreactors are required. Since the reactors for heterogeneous photocatalysis using scCO₂ as a solvent are few and often use immobilized acid catalysts. In this work, a photoreactor was designed to allow processes of transfer of oxygen atoms to olefins using scCO₂ as a solvent and a dioxo-molybdenum complex supported on TiO₂ as a catalyst, activated by UV-Vis radiation.

* Master's Research Work in Chemical Engineering.

** Faculty of Physical-Chemical Engineering, School of Chemical Engineering. Advisors: Dr. Fernando Martínez Ortega, Dr. Víctor Gabriel Baldovino Medrano.

INTRODUCCIÓN.

La mayoría de los procesos químicos a nivel industrial y en la academia suelen emplear grandes cantidades de compuestos orgánicos tóxicos, inflamables y volátiles como solventes, dando como resultado la formación de productos no deseados y la adición de operaciones unitarias para la separación del producto de interés del solvente residual empleado, conllevando a un mayor costo de operación y a una inevitable contaminación del medio ambiente (Constable *et al.*, 2002; Sheldon, 2005). Esta situación ha conducido a la búsqueda de nuevos métodos y procesos ambientalmente aceptables en la industria química que reduzcan o eliminan el uso y la generación de sustancias peligrosas, tendencia que se conoce como Química Verde (Welton, 2015). Además, las repercusiones en la salud de las personas expuestas por largos periodos a compuestos orgánicos volátiles (COV) debe ser controlado (Andreotti & Silverman, 2012; Rosner & Markowitz, 2013),

Se han explorado diversas alternativas para mejorar el impacto ambiental de los procesos convencionales, sin embargo, los enfoques estudiados como la realización de reacciones sin disolventes, el reemplazo de catalizadores homogéneos por catalizadores heterogéneos y nuevos protocolos para la recuperación del solvente, han presentado varias limitaciones. Por lo tanto, se ha venido explorando en los últimos años el uso de solventes ambientalmente benignos o solventes verdes (DeSimone, 2002). La utilización de solventes verdes, como los fluidos supercríticos, permite hacer uso de sus propiedades especiales para optimizar los procesos químicos y desarrollar nuevas tecnologías amigables ambientalmente, donde se pueda obtener mejores selectividades y conversiones, reduciendo el daño ambiental provocado por los procesos.

La epoxidación de los terpenos ha sido relevante en la industria alimenticia, farmacéutica, cosmética y de química fina debido a que se obtienen compuestos

intermediarios para la formación de productos de alto valor. Generalmente, en estas reacciones se emplea como agente oxidante los ácidos percarboxílicos como el ácido m-cloroperbenzoico (MCPBA) y alquilhidroperóxidos como el t-butilo hidroperóxido (TBHP). El principal inconveniente de emplear estos oxidantes es la generación de grandes cantidades de peróxidos, hidróxidos y/o ácidos que influyen en la estabilidad del producto deseado y genera una disminución en la selectividad debido a la formación de ésteres o dioles vecinales en presencia de agua (Gonzaga, 2008).

En el Centro de Investigaciones en Catálisis, CICAT, se ha investigado la oxidación selectiva de alquenos usando un catalizador formado por un complejo de dioxo-molibdeno soportado sobre dióxido de titanio nanoestructurado ($\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Bipy}/\text{NT-TiO}_2$), el cual permite emplear el oxígeno molecular como agente oxidante y radiación UV-Vis, logrando una alta conversión (80%) y una selectividad hacia el epóxido cercana al 90% (Martínez, 2015; Martínez *et al.*, 2018). La oxidación catalítica se basa en la reacción de transferencia de átomos de oxígeno (TAO) que permite transferir el oxígeno desde el metaloxo hacia el compuesto orgánico. Para mejorar la eficiencia de esta reacción y sustituir el uso del solvente orgánico (acetonitrilo), se propone estudiar la oxidación selectiva de olefinas utilizando dióxido de carbono en estado supercrítico (scCO_2).

Los estudios realizados de oxidación con sistemas catalíticos heterogéneos empleando el scCO_2 como solvente son pocos comparados con las reacciones de hidrogenación (More & Yadav, 2018; Piqueras *et al.*, 2016), en donde se destaca la oxidación catalítica de alcoholes (Baiker & Mallat, 2013; Brunner, 2010; Chapman *et al.*, 2010; Streng *et al.*, 2017). En el caso de las reacciones de fotooxidación, las experimentaciones se han realizado usando sensibilizadores para generar el oxígeno singulete, en solución (catálisis homogénea) o inmovilizados sobre soportes (catálisis heterogénea) (Bourne *et al.*, 2008; Lau *et al.*, 2013; Su *et al.*, 2014; Wu *et al.*, 2018). Los sistemas de reacción evaluados han usado reactores discontinuos o continuos de forma tubular. En este trabajo de investigación se propone el desarrollo, diseño y

construcción, de un sistema de reacción fotocatalítico discontinuo que permita el uso del scCO₂ como solvente en la oxidación catalítica de olefinas catalizadas por un complejo de dioxo-Mo anclado en el TiO₂, usando iluminación UV-Vis y el oxígeno molecular como agente oxidante.

1. DIÓXIDO DE CARBONO SUPERCRÍTICO COMO SOLVENTE.

Un fluido se considera supercrítico cuando sobrepasa los valores de su presión (P_c) y temperatura crítica (T_c), exhibiendo un comportamiento y propiedades físicas diferentes de las determinadas para los estados sólido, líquido o gas. Los fluidos supercríticos (SCF) presentan propiedades fisicoquímicas intermedias entre el estado líquido y gaseoso, induciendo al estudio sistémico de sus propiedades y aplicaciones desde la década de los años 70's (Clifford & Williams, 2003). Los SCF poseen una gran capacidad para disolver compuestos de baja volatilidad, debido a su alto poder de solvatación, también poseen una excelente difusividad y su tensión superficial es cercana a cero lo que hace que penetre fácilmente en una estructura sólida microporosa; entre otra de sus ventajas se destaca la facilidad de ajustar sus propiedades variando la P y/o la T, un ligero cambio en la presión y la temperatura altera notablemente propiedades como la densidad, la viscosidad, la difusividad, la constante dieléctrica y el poder solvente de un fluido supercrítico en la vecindad de su punto crítico, estos aspectos destacados hacen que los SCF favorezcan el desarrollo de nuevas tecnologías ya que se pueden usar para reemplazar solventes orgánicos peligrosos en muchos procesos químicos y optimizarlos (Brunner, 2010; Eckert *et al.*, 1996; Knez *et al.*, 2014).

Dentro del grupo de los SCF, se destaca el dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) debido a su bajo costo, baja toxicidad, es no inflamable, tiene un punto crítico de fácil acceso experimental (T_c = 31.1 °C y P_c = 73.8 bar), no se requieren procesos adicionales complejos para separar los productos de reacción y se puede disponer de

esta sustancia fácilmente, aun usándose en procesos a gran escala, no representaría ningún riesgo medioambiental en caso de contaminación accidental del entorno inmediato, esto además de las ventajas comunes de los SCF (Leitner, 2002). El scCO₂ ha podido emplearse como solvente en algunas reacciones de oxidación selectiva de hidrocarburos empleando oxígeno molecular, en estos experimentos los autores han observado una mejora en el rendimiento, la velocidad de reacción y la selectividad debido al cambio que produce el scCO₂ sobre el comportamiento de las fases y las propiedades de transporte del sistema de reacción, eliminando las limitaciones difusionales en sistemas multifásicos (Theyssen *et al.*, 2006; Theyssen & Leitner, 2002; Zhang *et al.*, 2005).

En la zona supercrítica, el CO₂ tiene un coeficiente de compresibilidad isotérmica que tiende al infinito, esto lleva a que ligeros cambios en la presión y temperatura provoquen modificaciones significativas en su densidad, figura 1. En el caso de la viscosidad, al encontrarse cerca del punto crítico, aumenta su sensibilidad a los cambios de temperatura y presión, figura 2. Tanto la densidad como la viscosidad pueden llegar a ser tan altos como los de un líquido cuando el fluido se encuentra a temperaturas bajas o moderadas y presiones relativamente altas. Por otro lado, el coeficiente de difusión presenta un comportamiento inverso debido a que depende de la resistencia que ofrece el solvente a su movimiento, y por lo tanto de su viscosidad y densidad, así un incremento en la temperatura aumenta la velocidad de las partículas lo que mejora su capacidad de difusión, comportamiento opuesto con la presión. El control de estos parámetros puede mejorar el poder solvente del CO₂ y reducir las limitaciones difusionales que se pueden llegar a presentar en algunos procesos químicos (Espinosa *et al.*, 2021).

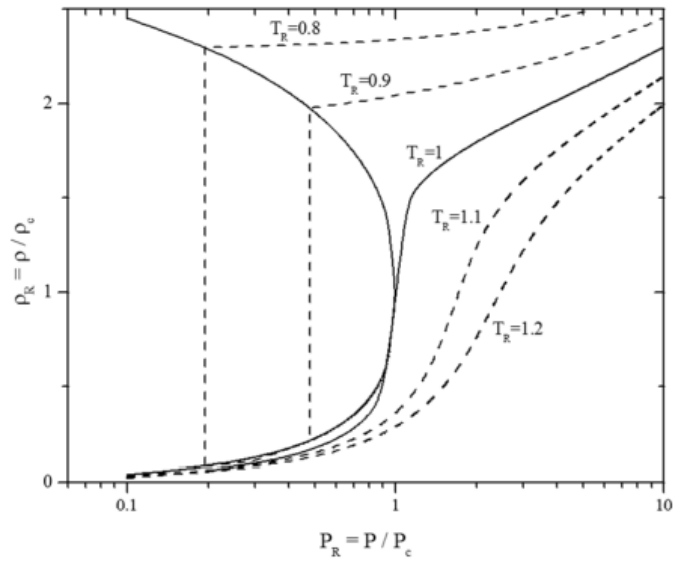


Figura 1. Diagrama densidad-presión del CO₂ en coordenadas reducidas (Espinosa *et al.*, 2021)

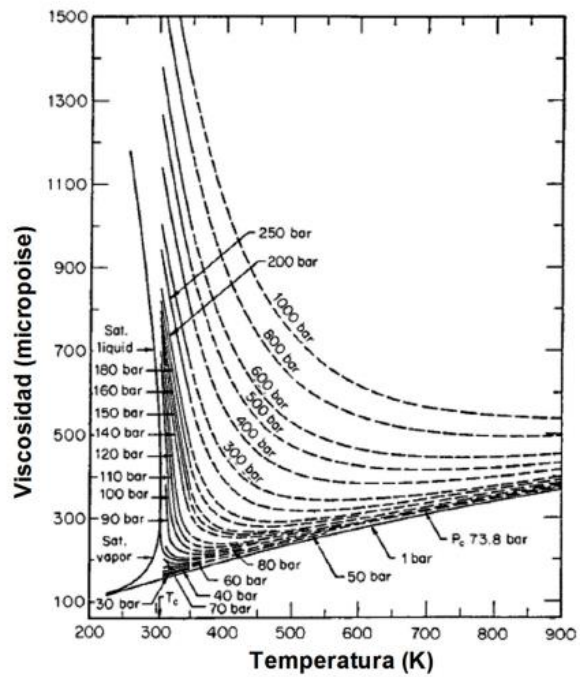


Figura 2. Viscosidad del CO₂ en función de la presión y temperatura (Espinosa *et al.*, 2021)

En el área de la catálisis heterogénea es posible explotar las numerosas ventajas del CO₂ supercrítico, puesto que puede proporcionar mayores velocidades de reacción al reducir o eliminar las resistencias de transferencia de masa, prolongar la vida útil del catalizador y ajustar finamente las propiedades del solvente al realizar mínimas variaciones de presión y temperatura, de este modo, los solventes supercríticos pueden sustituir eficientemente a los solventes orgánicos y ofrecer una fácil separación de productos y solventes.

1.1. USO DEL CO₂ SUPERCRÍTICO COMO SOLVENTE: ESTADO DEL ARTE.

El scCO₂ ha sido empleado como solvente en procesos de oxidación de alquenos usando como agente oxidante t-butilo hidroperóxido y catalizadores homogéneos como (Mo(CO)₆), MoO₂(acac)₂ y VO (acac)₂, estas reacciones presentan un alto porcentaje de conversión, cercano al 80%, pero la selectividad es mayor hacia la formación de dioles debido a que el epóxido formado se hidroliza en presencia de TBHP (Haas & Kolis, 1998).

Otro escenario en el que se ha usado el CO₂ supercrítico como solvente es en la oxidación de compuestos orgánicos usando oxígeno singulete (¹O₂) y fotosensibilizadores de tipo porfirina. El grupo de investigación de Martyn Poliakoff y Michael W. George (School of Chemistry, University of Nottingham, University Park, Nottingham), ha desarrollado varios estudios en este medio en procesos de operación batch y continua para la transformación de diferentes tipos de fulvenos, figura 3. Los resultados obtenidos demuestran que las reacciones se pueden realizar de manera exitosa sin usar compuestos oxidantes convencionales con conversiones entre el 50 y 80%, y selectividades superiores al 70% (Hall *et al.*, 2013; Han & Poliakoff, 2012; Lee *et al.*, 2017; Wu *et al.*, 2018). El inconveniente de estos procesos es el alto costo de los fotosensibilizadores fluorados como el TPFPP (5,10,15,20-Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin), 1g al 90% de pureza tiene un costo de USD \$ 1.028, aproximadamente, disminuyendo el interés en las aplicaciones industriales.

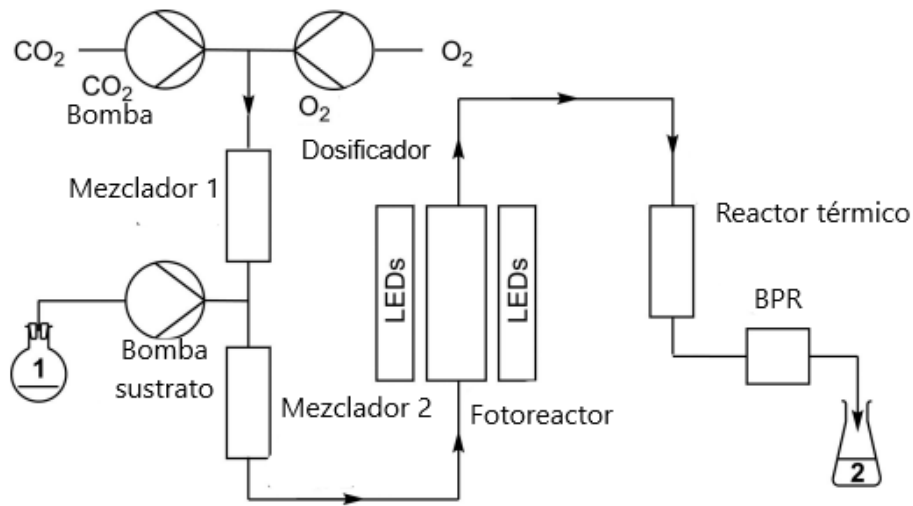


Figura 3. Esquema simplificado de la configuración de flujo continuo empleando scCO₂ (Wu *et al.*, 2018).

Se han indicado varios trabajos acerca del uso de catalizadores sólidos empleando el scCO₂ como solvente, principalmente sistemas de reacción de operación continua. (Lau *et al.*, 2013) realizaron la reacción de Heck en presencia de un catalizador de paladio metálico (2% Pd/SiO₂) utilizando reactores de flujo pistón (PFR, en acero inoxidable con un diámetro de 1 mm y longitudes de 100 y 300 cm) y dióxido de carbono en estado supercrítico como disolvente, con tetrahidrofurano (THF) y metanol como modificadores, figura 4. Se determinó que el dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) se puede usar eficazmente como solvente en la reacción de Heck catalizada con paladio metálico y la eficiencia de la reacción depende de la naturaleza del alqueno utilizado, la temperatura y la presión de la reacción, y el caudal de los reactivos sobre el catalizador (lecho fijo). No obstante, al aumentar la presión de 200 a 250 bar en el reactor de flujo pistón, se presentó la inhibición de la reacción, casi por completo.

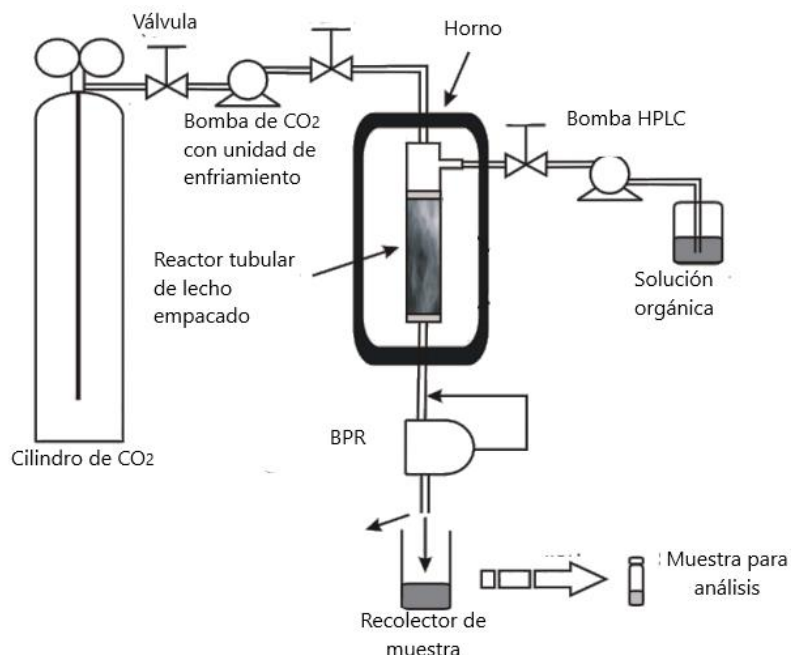


Figura 4. Diagrama esquemático del sistema de reacción continua empleando un reactor PFR (Lau *et al.*, 2013).

En la aminación de alcoholes también se ha probado el poder solvente del scCO₂. (Streng *et al.*, 2017) empleó γ -Al₂O₃ como catalizador heterogéneo en scCO₂ para la síntesis de heterociclos N-alquilados en un reactor de lecho empacado. Las condiciones de reacción óptimas (temperatura y velocidad de flujo del sustrato) se determinaron utilizando un reactor de optimización automática con SNOBFIT como algoritmo de optimización, la temperatura y el caudal de la reacción se optimizaron tanto en presencia como en ausencia de scCO₂. En presencia de scCO₂ se logró obtener un rendimiento del 94% en la reacción.

1.2. PROCESOS DE OXIDACIÓN EMPLEANDO OXÍGENO MOLECULAR COMO AGENTE OXIDANTE.

El scCO_2 y los catalizadores heterogéneos, han llamado la atención puesto que, la baja polaridad del scCO_2 lo hace adecuado para disolver compuestos orgánicos débilmente polares y hay una total miscibilidad con el oxígeno, además, cuando se emplean catalizadores heterogéneos en procesos convencionales la velocidad de la reacción suele estar limitada por la velocidad a la que el oxígeno llega al solvente convencional y a los sitios activos del catalizador, y el oxígeno presenta tanto una baja solubilidad en los sustratos orgánicos como un bajo coeficiente de transferencia de masa, lo que provoca que la tasa de transporte del O_2 a menudo sea baja, de modo que al utilizar el scCO_2 se elimina o reduce la resistencia al transporte de masa del oxígeno al catalizador, facilitando el proceso de oxidación (Beckman, 2003; Davis *et al.*, 2001).

Las investigaciones desarrolladas muestran el avance de la catálisis empleando un solvente no convencional como el dióxido de carbono en estado supercrítico (scCO_2), dado que se ha observado un aumento en las conversiones y selectividades del proceso catalítico al sustituir el uso de solventes orgánicos convencionales que pueden interactuar con los reactivos formando coproductos. Adicionalmente, se ha evidenciado que el uso del scCO_2 favorece los procesos de oxidación fotocatalítica.

2. REACTORES QUÍMICOS.

En el transcurso de los años, los reactores químicos se han convertido posiblemente en la unidad más importante dentro de una planta de procesamiento químico, en donde es clave obtener tanto una alta conversión como selectividad hacia el producto deseado minimizando el volumen de subproductos y empleando como materia prima material de alta disponibilidad, no nocivos y de bajo costo, impulsando los procesos de

tecnología limpia y el diseño de reactores que se ajusten a los requerimientos de las plantas de proceso (Chebbi, 2014).

De acuerdo con su operación los reactores químicos se pueden distinguir en continuos, semicontinuos y discontinuos o *batch*. Los reactores continuos operan en condiciones de estado estacionario, el flujo del material reaccionante se mantiene constante durante toda la reacción, al igual que el flujo de salida de los productos y no se presentan cambios en las concentraciones de estas corrientes a lo largo de la operación, a excepción del arranque y apagado del proceso. Por otra parte, los reactores discontinuos y semicontinuos operan en estado no estacionario y son relativamente fáciles de describir debido a que el parámetro operativo variable e inestable suele ser la concentración de sus reactivos y productos. No obstante, en el caso de los reactores semidiscontinuos, algunos reactivos que se cargan al inicio de la operación permanecen allí durante el tiempo de reacción, mientras otros pueden añadirse y / o eliminarse continuamente (Coker, 2015).

Los reactores *batch* se utilizan con frecuencia en la elaboración de productos de química fina, farmacéuticos y de polímeros a pequeña escala o de grado de investigación, por su facilidad de operación y flexibilidad para modificar el material reactivo y objeto de producción. Comercialmente se pueden encontrar reactores *batch* de diferentes tamaños, geometrías, contruidos en materiales como acero inoxidable, borosilicato, policloruro de vinilo, zafiro, asimismo, pueden operar en alto vacío, presión atmosférica o altas presiones, y resistir temperaturas elevadas por prolongados tiempos, todo esto depende de su diseño que está determinado por la naturaleza de las sustancias involucradas, la termodinámica y la cinética de las reacciones químicas que se llevan a cabo. Cabe mencionar que dentro del diseño de este tipo de equipos la selección del agitador es de gran relevancia debido a que se requiere proporcionar una buena mezcla para evitar gradientes de concentración y de temperatura al interior del reactor y/o facilitar un contacto estrecho entre los reactivos y el catalizador, en caso de procesos de catálisis heterogénea.

2.1. REACTORES DE ALTA PRESIÓN.

El uso de fluidos supercríticos como solvente en procesos de reacción y destilación ha tomado gran relevancia por la facilidad de modificar sus propiedades de transporte con pequeños cambios de presión y temperatura, solucionando los problemas de estos procesos asociados con las limitaciones de transporte de masa. Debido a los parámetros críticos de la mayoría de las sustancias empleadas en los procesos con fluidos supercríticos, ver Tabla 1, el estudio de estos fluidos requiere de equipos diseñados para soportar altas presiones y temperaturas moderadas (Tenorio, 2013b).

Tabla 1. Temperatura, presión y densidad crítica para algunos de los compuestos más utilizados en tecnología supercrítica.

Medio	Temperatura crítica (°C)	Presión crítica (bar)
Dióxido de carbono	31,1	73,8
Etano	32,15	49
Óxido nitroso	36,45	72
Amoníaco	132,25	113
Agua	373,95	221
n-Decano	344,45	22
Etanol	240,75	64

Los reactores de alta presión comerciales son recipientes herméticos, generalmente de forma cilíndrica o esférica fabricados en acero inoxidable, diseñados bajo los criterios del Código ASME BPCV Sección VIII división I y división III, los criterios de diseño presentes en este código consisten en reglas básicas que especifican el método de diseño, la carga de diseño, la tensión permisible, el material aceptable y los requisitos de certificación de inspección de fabricación para la construcción de los recipientes de acuerdo con la presión y temperatura de operación a la que serán expuestos. Este método de diseño es conocido como "*design by rule*", y minimiza los

riesgos de que la pieza diseñada sufra alguna ruptura o una distorsión excesiva que pueda provocar una explosión.

El diseño de un dispositivo es un proceso iterativo, en donde el punto de partida es la necesidad de esta herramienta en el mercado, y el punto final son las especificaciones completas de un producto que satisface estas necesidades, por lo tanto, este proceso se puede resumir en dos actividades principales: (i) revisión y selección de material de construcción (determinación fiable de las propiedades del material en contacto con las sustancias involucradas en la aplicación del dispositivo a la presión y temperatura de diseño,)- ver anexo 1- y (ii) determinación de las dimensiones y evaluación mediante un sistema de cómputo los puntos de fractura, condiciones de carga (tensión y deformación) de las piezas diseñadas a las condiciones de diseño (Kandiyoti *et al.*, 2017; Michael F. Ashby (Department of Engineering, Cambridge University, 1992).

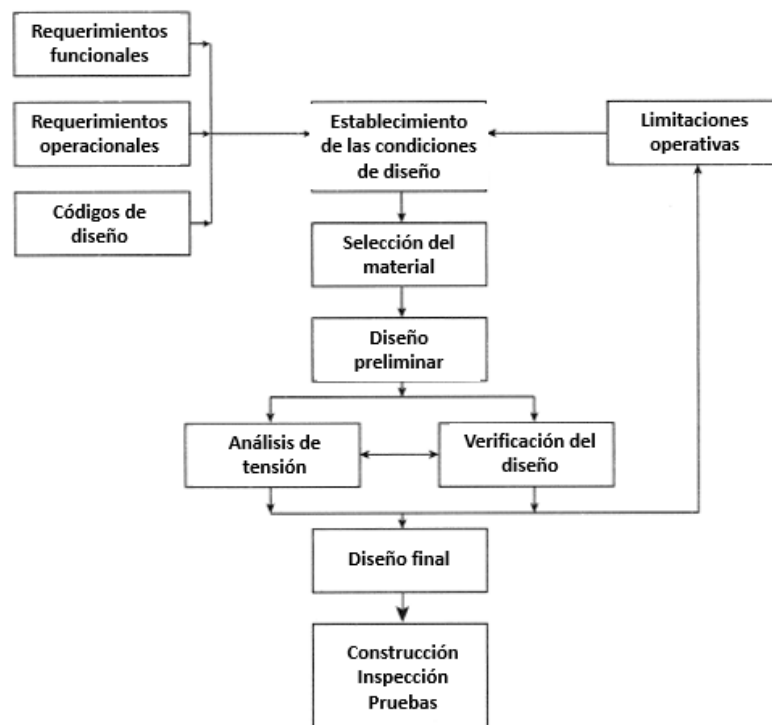


Figura 5. Proceso de diseño de un dispositivo.

En el caso de los reactores para catálisis heterogénea, el catalizador empleado suele ser un sólido en suspensión o inmovilizado, es importante lograr un buen contacto entre los reactivos y el material catalítico, reducir las limitaciones de transferencia de masa y en el caso de un fotoreactor conseguir una eficiente iluminación al interior del reactor para asegurar la activación del catalizador (Shi *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2014), estas condiciones guían el proceso de diseño del reactor:

- Selección del material de construcción y geometría del reactor (cilíndrico, esférico, placas paralelas)
- Configuración del catalizador (suspendido o inmovilizado).
- Dinámica del fluido (laminar o turbulento).
- Selección del sistema de calentamiento (resistencias o fluidos térmicos)
- Selección y configuración de la fuente de iluminación (luz solar o artificial; iluminación externa, sumergida o iluminación distribuidas como reflectores), para un fotoreactor

Los sistemas de reacción con catalizadores suspendidos son los más comunes y convencionales en el área de la fotocatalisis. El catalizador se mantiene suspendido en la fase líquida con la ayuda de agitación mecánica lo que promueve un mayor contacto del catalizador con los reactivos, esta configuración tiene una construcción más simple y ha mostrado mayor eficiencia fotocatalítica en comparación con el fotocatalizador inmovilizado y proporciona una alta área de superficie total de fotocatalizador por unidad de volumen, que es uno de los factores más importantes que configuran un fotoreactor (Chong *et al.*, 2014; Ibhaddon *et al.*, 2007).

2.2. METODOLOGÍA DE DISEÑO DE UN FOTO-REACTOR DE ALTA PRESIÓN USANDO UN CATALIZADOR SÓLIDO.

2.2.1. Selección del material de construcción. Existen muchas opciones de materiales para la construcción de una planta de proceso o un dispositivo, dependiente del tipo de aplicación. Los materiales comúnmente utilizados son el acero al carbono, acero inoxidable, aleaciones de acero, grafito, vidrio, titanio, cuarzo, zafiro, plástico, monel (aleaciones níquel-cobre) entre otras. En la selección del material se deben tener en cuenta principalmente:

- a) ¿Qué productos químicos se procesarán? El material seleccionado debe cumplir con una composición química inerte que permita efectuar con seguridad el proceso (propiedades mecánicas y físicas).
- b) ¿Cuánto tiempo se planea mantener el sistema en funcionamiento? Independientemente de que se trate de un proceso continuo o por lotes, la frecuencia con la que se ejecuta y los años de servicio esperados deben tenerse en cuenta para determinar el material de construcción de equipos, accesorios e instrumentación.

En el caso de los reactores de alta presión, su diseño debe garantizar la presión y resistir los esfuerzos mecánicos y térmicos de trabajo al cual serán sometidos durante la vida útil de diseño especificada (10 años, aproximadamente (Bauman, 2013)). Los materiales que se utilizarán en los recipientes a presión deben seleccionarse de acuerdo con la lista de materiales aprobados por el Código ASME Sección II. La elección del material de construcción está determinada por: i) propiedades mecánicas (elasticidad, plasticidad, maleabilidad, ductilidad, dureza, tenacidad y fragilidad), ii) costo, iii) condición de servicio (desgaste, corrosión, temperatura de funcionamiento) y, iv) disponibilidad. En las industrias químicas y petroquímicas, en donde se requieren diseños y construcciones robustas para los dispositivos de alta presión, los aceros austeníticos cromo-níquel son los usados debido a su alta resistencia a los esfuerzos

mecánicos con un espesor reducido, su alta tenacidad a bajas temperaturas y buena resistencia a la corrosión y a las altas temperaturas con un precio asequible (Molak *et al.*, 2009).

Los aceros austeníticos más populares para la fabricación de reactores son el acero inoxidable grado 304 (SS 304) y grado 316 (SS 316), cuyas propiedades físicas y mecánicas son similares, ver Tablas 2 y 3. Sin embargo, el SS 316 contiene entre un 2%-3% de molibdeno, lo que le proporciona un incremento en la resistencia a la corrosión, aumenta su durabilidad y extiende su resistente a una gama más amplia de compuestos químicos a (aldehídos, cetonas, acrilonitrilo, alcoholes, benceno, terpenos, aceites, entre otros) frente al SS 304 (Tolosa *et al.*, 2010). Es poca la diferencia en el costo, por ejemplo: SS 304: US 2.37/ kg; SS 316: US 2.90/kg (Steel Tubes India, 2021). El acero inoxidable austenítico de grado 316, se usó en la construcción del foto-reactor de alta presión, igualmente para los accesorios, tuberías, válvulas e instrumentación.

Tabla 2. Composición química de los aceros inoxidables grado 304 y 316 (Tolosa *et al.*, 2010).

Composición química	Grado	
	SS 304	SS 316
Elemento (%p/p)		
C (Max)	0,08	0,08
Mn (Max)	2	2
P (Max)	0,045	0,045
S (Max)	0,03	0,03
Si (Max)	0,75	0,75
Cr	18-20	16-18
Ni	8-10,5	10-14
Mo	-	2-3

*El porcentaje restante corresponde a hierro.

Tabla 3. Propiedades mecánicas y físicas de los aceros inoxidable grado 304 y 316 (Tolosa *et al.*, 2010).

Propiedades mecánicas	Grado	
	SS 304	SS 316
Resistencia a la tracción (MPa)	535	550
Límite elástico 0.2% a 20°C	215	240
Dureza (HB)	200	212
% Elongación en 50 mm	40	50
Propiedades físicas	SS 304	SS 316
Densidad (g/cm ³)	7,9	7,98
(kN/mm ²)	193	193
Difusividad térmica (mm ² /s)	3,84	4,05
Coefficiente de conductividad térmica a 100 °C (W/mK)	16,3	16,3

En el caso de un foto-reactor de alta presión, se requiere además considerar el tipo de iluminación y su configuración, ya que el dispositivo diseñado debe permitir el contacto entre la radiación el fotocatalizador y los reactivos, proporcionando una iluminación eficiente y uniforme sobre el fotocatalizador. El sistema de radiación puede colocarse al interior del reactor, la lámpara está dentro del dispositivo, o al exterior del reactor. En el caso de realizar el proceso a alta presión, si la fuente de iluminación se ubica al interior del equipo, su área de iluminación debe ser pequeña para asegurar su integridad, como el caso de las fibras ópticas que presentan un diámetro de iluminación entre los 50 μm y 62.5 μm , lo que podría causar puntos oscuros al interior del reactor y afectar la reacción química (Fujishima & Zhang, 2006; Li *et al.*, 2015). En este sentido, la configuración más adecuada sería la iluminación externa a través de dos ventanas paralelas sobre el reactor, ubicadas a 180° una respecto a la otra. El material de las ventanas del foto-reactor deben resistir las altas presiones y con una alta transmitancia a la radiación UV-Vis, para minimizar la pérdida de flujo fotónico y la seguridad del proceso. El vidrio, el cuarzo y el zafiro son usados para la construcción de ventanas por su alta transparencia óptica UV-Vis. Sin embargo, el vidrio (borosilicato o de soda-cal-sílice) no es adecuado por su baja resistencia mecánica a temperaturas superiores a 300 °C, puede lixiviarse al estar en contacto con productos

químicos ácidos o básicos por largos periodos y debido a sus propiedades físicas y mecánicas no son usados para operar en condiciones de alta presión. Por otro lado, el cuarzo posee mejores características de transmisión que el vidrio y tiene una mayor dureza, pero posee una baja resistencia química a sustancias cáusticas, ácidos fluorados y plasmas, que provocarían su descomposición al estar en contacto con ellos, limitando los procesos que se puedan realizar en el foto-reactor (Islamov *et al.*, 2007).

Tabla 4. Propiedades de los materiales ópticos (Ihracska *et al.*, 2017).

	Cuarzo	Zafiro	Borosilicato	Vidrio de sodal-sílice
Densidad (g/cm ³)	2,65	3,97	2,4	2,2
Dureza (HB)	926	1742	545	517
Modulo de elasticidad (MPa)	73.000	335.000	64.000	72.000
Máx. temperatura de funcionamiento continuo (°C)	950	1200	280	260
Fuerza de Tensión (MPa)	50	275	27-62	41
Rango de transmisión óptica útil (nm)	200-2400	150-5000	325-2100	320-2300

El zafiro es una forma monocristalina de α -alúmina, usado ampliamente en una variedad de aplicaciones de alta tecnología (óptica, electrónica y sensores de alta temperatura) porque combina excelentes propiedades ópticas, mecánicas, físicas y químicas (Crouch *et al.*, 2017). Es uno de los materiales más duros (9 en la escala de Mohs) con alto módulo de elasticidad y una alta resistencia a la tracción que lo hacen extremadamente resistente al desgaste, la abrasión y los impactos, ver Tabla 4. El zafiro se caracteriza porque es insoluble HNO₃, H₂SO₄, HCl, HF y H₃PO₄ hasta 300°C, y en sustancias básicas hasta 800 °C (Ye *et al.*, 2017). Sus características ópticas son superiores a las de cualquier tipo de vidrio, con una transmisión de hasta el 98,5% y una amplia ventana de transmisión que va desde el ultravioleta lejano hasta el infrarrojo medio (Grujicic *et al.*, 2009, 2012; Rahman, 2018). A pesar de su alto costo, sus propiedades hacen de este material el adecuado para la construcción de ventanas

en un entorno donde se requiera una combinación de alta temperatura, alta fluencia de la irradiación y una alta presión, ya que es altamente estable con bajos espesores, evitando aumentar el camino óptico, aspecto relevante en los procesos fotoquímicos.

El diseño de las ventanas se realizó pensando en facilitar su manipulación durante el montaje y desmontaje, ver figura 7. Se emplea una brida para mantener el zafiro en una posición definida por los pernos de fijación, en los cuales recae toda la carga de tracción. Para el cálculo de la tensión admisible o de diseño y del espesor mínimo que tendría la ventana se emplearon las ecuaciones de diseño del Código ASME para calderas y recipientes a presión, sección VIII, ecuaciones (1) y (2). Los datos de propiedades mecánicas se pueden encontrar en la literatura, ver figura 6.

$$(Ec. 1) \quad \sigma_{des} = \left(\frac{R_{P0,2/T}}{SF} - \frac{R_m/20}{SF} \right)$$

$$(Ec. 2) \quad t_{min|\sigma} = \left(\frac{1}{2} D_0 \right) \left(\frac{K_w SF \Delta P}{\sigma_{des}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

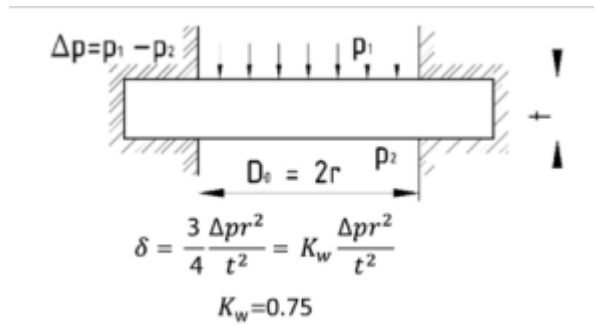


Figura 6. Esquema de la relación de deflexión y diferencial de presión de una ventana circular plano-paralelo (Ihracska *et al.*, 2017)

Donde, σ_{des} es el esfuerzo de diseño permisible; SF es el factor de seguridad; $R_{p0,2/T}$ es el límite elástico del 0,2 % a la temperatura T; $R_m/20$ es la resistencia a la tracción a 20 °C, t_{min} es el espesor mínimo de la ventana, D_0 es el diámetro de la ventana, K_w es una constante que relaciona la deflexión del material óptico con la diferencia de

presión aplicada y ΔP es el diferencial de presión (Diamantoudis & Kermanidis, 2005; Ihracska *et al.*, 2017).

Como se trata de un material óptico que tiene características frágiles, se sugiere que el factor de seguridad para el diseño óptico (SF_{δ}) siempre sea superior a 2. Por lo general para un sistema bien diseñado es de alrededor de 3, cuando no se espera que la falla cause un daño mayor. Cuando hay más incertidumbre en el diseño, el valor del factor de seguridad habitual y conservador es 4. El factor de seguridad puede ser tan alto como 5 para condiciones no óptimas o no planificadas (fabricación o uso) o cuando la falla puede causar un daño significativo (Yoder, 2008). Para este trabajo se tomó como factor de seguridad un valor de 4.

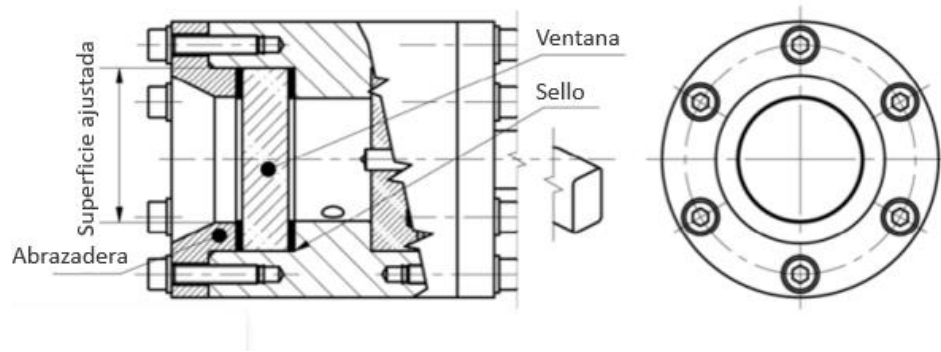


Figura 7. Esquema de una ventana circular posicionada con pernos (Yoder, 2008).

De este modo, los valores calculados para el espesor y la tensión de las ventanas de zafiro del foto-reactor serian:

$$(Ec. 3) \quad \sigma_{des} = \left(\frac{448 \text{ MPa}}{1,5} - \frac{400 \text{ MPa}}{2,14} \right)$$

$$\sigma_{des} = 32 \text{ MPa}$$

Los valores de SF, del límite elástico y de la resistencia a la tracción del zafiro fueron tomados de la literatura (ASME, 2017a; Harris *et al.*, 1994; Ihracska *et al.*, 2017). El esfuerzo de diseño admisible para la ventana de zafiro es de 32 Mpa. Tomando este

dato, un valor de 4 para SF_8 y un diámetro de 32 mm (comercial), el espesor mínimo de las ventanas sería de:

$$(Ec. 4) \quad t_{\min |\sigma} = \left(\frac{1}{2} 32 \text{ mm}\right) \left(\frac{0,75 * 4 * (24 - 0,1 \text{ MPa})}{32 \text{ MPa}}\right)^{\frac{1}{2}}$$
$$t_{\min |\sigma} = 17,9 \text{ mm}$$

Por motivos de seguridad, se realizó un 17% de sobredimensionamiento de las ventanas y el espesor de diseño es de 21 mm para una ventana con diámetro de 32 mm.

2.2.2. Selección y configuración de la fuente de radiación. Uno de los parámetros más desafiantes en el diseño de un reactor fotocatalítico es la iluminación. Las fuentes de radiación se clasifican, según el principio físico de generación de luz, de incandescencia, descarga eléctrica y electroluminiscencia (Sender & Ziegenbalg, 2017). Los espectros de emisión de tales fuentes de luz se pueden cambiar dentro de ciertos límites, pero principales líneas de emisión permanecen inalteradas. Las longitudes de onda permiten la activación del catalizador para favorecer la reacción foto catalítica de interés, reduciendo reacciones secundarias fotoquímicas que generan productos no deseados por emisiones de luz con longitudes de onda por fuera del rango de trabajo (Gorges *et al.*, 2004; Ziegenbalg *et al.*, 2016).

Las lámparas de incandescencia (bombillas), lámparas halógenas, lámparas de arco de xenón, lámparas de fluorescencia estándar y compactas (CFL), se caracterizan por la emisión de un espectro policromático amplio y continuo. Para garantizar el control de la reacción, la luz emitida por estas fuentes debe filtrarse. (Silvestrini *et al.*, 2013; Su *et al.*, 2014). Alternativamente, el uso de diodos emisores de luz (LED) se ha intensificado a escala de laboratorio, dado que la emisión de los LED es monocromática, a través de la electroluminiscencia (Bertagna Silva *et al.*, 2021; Roibu *et al.*, 2018). Además, al presentar una emisión monocromática se puede prescindir

de los filtros ópticos, reduciendo los costos de operación. Además, Los LED se pueden encontrar de diferentes potencias, tamaños y configuraciones.

Para este estudio se optó por usar un par luces LED de alta potencia (6 W), con sistema de enfriamiento y un sistema de control, que proporciona radiación a una longitud de onda de 365 nm. El diámetro del cabezal de los LED es de 6 mm de geometría cónica con un ángulo de haz de 20° que provee una buena dispersión de la luz al interior del foto-reactor, ver anexo 2.

2.2.3. Selección de la geometría, dimensiones y cálculo de cargas y esfuerzos del foto-reactor. En los foto-reactores la geometría es crucial para procurar la homogeneidad de la irradiación, principalmente para las reacciones heterogéneas, buscando maximizar el transporte de fotones desde la fuente hasta el medio de reacción, evitando variaciones locales en las condiciones de operación, que reduzcan el rendimiento y la selectividad.

La geometría depende principalmente de la aplicación y de la fuente de irradiación. Cuando la irradiación es externa, el reactor puede tomar una geometría esférica, rectangular, cilíndrica o de placas planas. En la industria es común usar recipientes a presión esferoidales y cilíndricos, porque suministran una distribución uniforme de la presión interna. Sin embargo, un recipiente a presión cilíndrico es más fácil su manipulación y fabricación que el esferoidal; además de reducir la posibilidad de incrustación del catalizador en las esquinas, como en recipientes rectangulares, afectando el rendimiento y la selectividad del proceso (Bahnemann, 2000).

En el caso de los foto-reactores cilíndricos para procesos heterogéneos, el diámetro es uno de los parámetros más importantes ya que se debe garantizar una adecuada relación entre la distribución de iluminación, la concentración de catalizador y la

eficiencia del proceso fotocatalítico. Se ha señalado que valores entre 25 y 50 mm son apropiados para el diámetro de foto-reactores de escala laboratorio; diámetros mayores podrían generar un excesivo volumen sin iluminar o requerirían lámparas con muy altas potencias (arco de xenón), disminuyendo la eficiencia del proceso y aumentando los costos de operación (Blanco *et al.*, 2009).

Con la geometría del foto-reactor definida, se procedió a estimar las dimensiones específicas que garanticen la integridad del equipo durante su uso. Por motivos de seguridad, el foto-reactor a presión fue diseñado y fabricado de acuerdo con las normas ASME BPVC (*American Society of Mechanical Engineers - Boiler and Pressure Vessel Code*), Sección VIII, División 1. El cálculo del espesor de la pared del recipiente del foto-reactor de geometría cilíndrica, Ec. (5) y (6), se realizó empleando los valores máximos de tensión permisibles para el SS 316 según el Código ASME BPCV, Sección II, Parte D, ver Tabla 5, y la ecuación de diseño del Código ASME BPCV, sección VIII, Div 1, UG-27, para recipientes sometidos a presión interna. En la literatura se recomienda añadir al valor del espesor calculado con la ecuación (5), un margen de corrosión de 3,18 mm para equipos que operen bajo un medio no corrosivo y 6,35 mm equipos que se encuentren en un medio corrosivo. Tomando en consideración el tipo de procesos que se podrían realizar en este dispositivo, se seleccionó como tolerancia a la corrosión el valor de 6,35 mm.

$$(Ec. 5) \quad t = \frac{PR}{SE-0,6P} \quad \text{Esta relación es válida para } P \leq 0,385 SE \text{ o } t \leq R/2$$

$$(Ec. 6) \quad t = \frac{PR}{2SE+0,4P} \quad \text{Esta relación es válida para } P \leq 1,25 SE \text{ o } t \leq R/2$$

Donde,

S = valor de esfuerzo máximo permitido, psi (kPa),

t = espesor, excluyendo el margen de corrosión, pulg. (mm),

P = presión de trabajo máxima permitida, psi (kPa),

R = radio interior antes de agregar el margen de corrosión, pulg. (mm),

E = la eficiencia de la junta entre capas o la eficiencia de los ligamentos entre las aberturas.

La ecuación (5) es utilizada para el cálculo del espesor requerido en función de la presión interna para la tensión tangencial (σ_t) al que es sometido el material y la ecuación (6) se relaciona con el espesor requerido por el esfuerzo longitudinal (σ_L), ver figura 8.

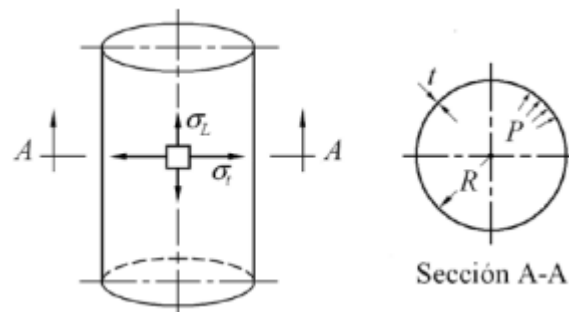


Figura 8. Tensiones en un cuerpo cilíndrico sometido a presión interna(Massa *et al.*, 2015).

Tabla 5. Valores máximos de tensión admisibles S para SS 316 (ASME, 2017a).

Temperatura (°C)	Esfuerzo máximo permitido S (psi)	Esfuerzo máximo permitido S (bar)	Esfuerzo máximo permitido S (Pa)
40	20.015	1.380	1,38E+08
65	20.015	1.380	1,38E+08
100	20.015	1.380	1,38E+08
125	20.015	1.380	1,38E+08
150	20.015	1.380	1,38E+08
200	19.435	1.340	1,34E+08
300	17.260	1.190	1,19E+08
350	16.534	1.140	1,14E+08
400	16.099	1.110	1,11E+08
475	15.664	1.080	1,08E+08

Dado que el diseño del foto-reactor contempló la implementación de ventanas de zafiro para realizar la iluminación del sistema de reacción de forma externa, estas

perforaciones en el cuerpo del recipiente disminuyen la resistencia del material a altas presiones y aumenta la posibilidad de fracturas del material cerca de ellas. Para mantener la integridad del equipo y reducir las posibilidades de rotura del recipiente del reactor se tomó en consideración la eficiencia de los ligamentos entre las aberturas. El cálculo de este parámetro se utilizó la relación presentada en la ecuación 7, cuando el paso longitudinal de los orificios del recipiente en cada fila es igual, ver figura 9.

$$(Ec. 7) \quad E = \frac{p - d}{p}$$

Donde, E, la eficiencia de los ligamentos entre las aberturas, p el paso longitudinal de los agujeros del recipiente y d el diámetro de los agujeros del recipiente.

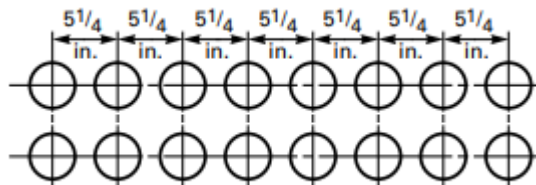


Figura 9. Ejemplo de separación de agujeros con pasos iguales en cada fila (ASME, 2017b)

Para asegurar la tapa y el recipiente del foto-reactor se diseñaron pernos que soporten la carga de trabajo por la presión interna a la que será sometido el dispositivo. La presión máxima de trabajo permitida o presión de diseño para el dispositivo es de 5000 psi. Las condiciones requeridas para resistir la fuerza hidrostática extrema de la presión de diseño para asegurar una junta hermética y evitar que se parta el sello y el número mínimo de pernos, fueron calculados mediante las ecuaciones de diseño del código ASME BPCV Sección VII. Div 1. Ec. (8)-(10). Estas fórmulas relacionan la carga mínima con la presión de diseño, el material de la junta y la junta efectiva o área de contacto que se mantendrá hermética bajo presión.

$$(Ec. 8) \quad A_i = \frac{A_b}{N_{Per}}$$

$$(Ec. 9) \quad N = \frac{A_{St}}{A_i}$$

$$(Ec. 10) \quad A_b = MAX \left(\frac{W_{m1}}{S_b}; \frac{W_{m2}}{S_a} \right)$$

Donde, A_b es el área apernada, A_i es la mínima área permitida para cada perno, A_{st} es el área de un perno estándar, W_{m1} es la fuerza soportada por los pernos en condiciones máximas de operación, W_{m2} es la fuerza de los pernos en asentamiento, S_a es el esfuerzo admisible del perno a temperatura ambiente, S_b es el esfuerzo admisible del perno a temperatura de operación, N_{per} es el número mínimo de pernos requeridos para resistir la fuerza hidrostática interna sin que los pernos fallen su sellado y N es el factor de seguridad.

La carga de perno requerida para las condiciones de operación W_{m1} debe ser suficiente para resistir la fuerza hidrostática (H) ejercida por la máxima presión de trabajo permitida en el área delimitada por el diámetro de la junta y, además, para mantener una carga de compresión (H_p) en la misma, con el fin de asegurar un sellado hermético. Este parámetro se determina con las expresiones presentadas en las Ec. (11)-(15). Asimismo, es necesario conocer la carga mínima del perno requerida a condiciones ambientales (temperatura ambiente sin la presencia de la presión interna) para mantener asegurado el foto-reactor (W_{m2}), este factor se calcula de acuerdo con la Ec. (15), y es una función del material de la junta y el área efectiva de la junta para ser asentada, los parámetros relacionados con el material se encuentran en la literatura:

$$(Ec. 11) \quad W_{m1} = H + H_p$$

$$(Ec. 12) \quad H = \frac{\pi * G^2 * P}{4}$$

$$(Ec. 13) \quad H_p = \pi * G * b * P_{rem}$$

$$(Ec. 14) \quad P_{rem} = 2 * m * P$$

$$(Ec. 15) \quad W_{m2} = \pi * b * G * y$$

Donde,

G, es el diámetro medio del sello,

P, es la presión de trabajo,

b, es el ancho del sello,

y, es el esfuerzo de asentamiento,

m, es el factor de mantenimiento (carga de compresión en la junta requerida para mantener un sello cuando el recipiente está presurizado). El foto-reactor diseñado cuenta con la junta mecanizada en el mismo bloque madre de acero inoxidable 316 (sello metal-metal), lo que se conoce como juntas pegadas a la pieza, proporcionando un sellado superficial de las juntas de mayor calidad, dado que puede resistir naturalmente temperaturas extremas, altas presiones de operación y exposición a diversos compuestos químicos.

Una vez conocida la distribución de fuerzas a la que serán sometidos los pernos, se procede a calcular la longitud de los pernos requerida, asegurando una alta resistencia al arranque de la rosca por la presión interna a la que será sometido el dispositivo durante la operación (presión de diseño, 5000 psi). La longitud de la rosca (L_e) se determina mediante las siguientes expresiones (Ec. 16-19):

$$(Ec. 16) \quad L_e = \frac{S_{utb} * 2 * A_{tb}}{S_{utN} * \pi * OD_N * (0,5 + 0,57735 * n * (OD_N - PD_{Nmax}))}$$

$$(Ec. 17) \quad PD_{Nmax} = Dn - 2 * 0,25 * h_t$$

$$(Ec. 18) \quad h_t = 0,866 * p$$

$$(Ec. 19) \quad n = \frac{1}{p}$$

Donde,

A_{tb} , área del perno para esfuerzo de tensión,

D_n , diámetro nominal del perno,

p , paso diametral,

n , número de hilos por metro,

h_t , altura del hilo,

PD_{Nmax} , diámetro de paso máximo tuerca,

OD_{Bmin} , diámetro externo máximo del tornillo,

S_{utb} , Resistencia última del perno (comercial),

S_{utN} , Resistencia última de la tuerca (material del foto-reactor: SS 316)

La distribución de los pernos se estableció usando la siguiente expresión,

$$(Ec. 20) \quad 3 \leq \frac{\pi * D_b}{N_{per} * d} \leq N_{per}$$

En donde se relaciona el diámetro del círculo de pernos (D_b), el número de pernos (N_{per}) y el diámetro nominal del perno (d), con un número de pernos mínimo de 3.

2.3. SELECCIÓN DEL AGITADOR.

En numerosos procesos químicos, el mezclado cumple un rol importante en la eficiencia de la reacción, ya que permite homogenizar las fases presentes, mejorando las transferencias de calor y de masa, y manteniendo en suspensión las partículas sólidas, incrementando la turbulencia del medio de reacción.

El uso del $scCO_2$ como solvente, en la selección de la forma del agitador se debe considerar la viscosidad y densidad de las sustancias involucradas en el proceso y el

régimen de flujo deseado. En este caso, se desea mantener en suspensión el catalizador heterogéneo ($\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{-Bipy/NT-TiO}_2$) asegurando su contacto con el terpeno, el oxígeno molecular y el CO_2 en estado supercrítico. De acuerdo a la literatura los tipos de agitadores recomendado para fluidos de baja viscosidad (10^{-3} a 10 Pa.s) son los de tipo turbina o hélices, siendo los de hélices los más empleados en procesos en donde se desea mantener en suspensión el sólido y asegurar el contacto entre las fases gas/líquido y sólido (Holland & Chapman, 1966; Trambouze *et al.*, 1988), ver Tabla 6.

Tabla 6. Criterio de selección para diferentes tipos de agitadores (Trambouze *et al.*, 1988).

Tipo de agitador	Mecanismo promovido por la agitación			
	Contacto gas/líquido	Contacto líquido/líquido	Sólido en suspensión	Contacto líquido/sólido/gas
Hélice de placas inclinadas	1	2	0	1
Turbina de paletas espirales o inclinadas	0	0	1	0
Ancla de paletas largas	2	3	2	2
Tornillo de Arquímedes	3	3	3	3
Espiral	3	3	3	3
0 Generalmente recomendado 1 Relativamente eficiente 2 Aceptable con precaución 3 Inadecuado				

Debido a que la densidad y la viscosidad de la mezcla $\text{scCO}_2\text{-O}_2\text{-terpeno}$ se modifica con los cambios de presión y temperatura, para la selección del agitador se tomó como referencia la viscosidad del CO_2 en estado supercrítico en su punto más alto a 40°C y 180 bar ($\eta = 7,3 \times 10^{-4}$ Pa.s y $\rho = 0,82$ g/cm³) (Welton, 2015), ya que el scCO_2 sería el componente mayoritario del medio de reacción. Considerando la información de Tabla

6 y condiciones de la reacción, se seleccionó como forma del agitador una propela tipo hélice de placas inclinadas para proporcionar un movimiento axial y radial al fluido. El número de aspas para este tipo de propelas puede ir de 3 a 8 manteniendo una relación D_A/D_T entre 0,2 y 0,6, para este caso se estableció a un valor de D_A/D_T de 0,55 con 3 aspas, para que el agitador se pueda ubicar por debajo de las ventanas de zafiro sin que interfiera con el sistema de muestreo del foto-reactor, debido a que por heurística es recomendado que la distancia entre el fondo del recipiente de reacción y el final del agitador debe ser igual al diámetro de la propela y para el vástago de la propela se selecciona un diámetro de ¼ in (pulg) (Chapple *et al.*, 2002; Chaudhari & Ramachandran, 1980; Trambouze *et al.*, 1988). Así, el diámetro de la propela sería de 30 mm y el diámetro del foto-reactor de 54 mm y como material de construcción del agitador se seleccionó el acero inoxidable 316.

Puesto a que la reacción catalítica es heterogénea, en el fotoreactor se debe garantizar la suspensión del catalizador en el fluido. Para calcular la velocidad mínima de agitación (N_{Rm}) necesaria para mantener en suspensión el catalizador en el medio de reacción se empleó la ecuación desarrollada por Hince Zwietering (Ec. 21) (Ayranci & Kresta, 2014).

$$(Ec. 21) N_{Rm} = \Psi \left(\frac{D_T}{D_A} \right)^\alpha \frac{g^{0,45} (\rho_p - \rho_L)^{0,45} \mu_L^{0,1} d_p^{0,2} (W_s)^{0,13}}{D_A^{0,85} \rho_L^{0,55}}$$

Donde,

d_p = diámetro medio de la partícula

ρ_p = densidad de la partícula

W_s = relación en peso de sólido a líquido en porcentaje

g = gravedad

Ψ y α = valores característicos del agitador

Zwietering estableció que para los agitadores en forma de hélice $\Psi = 1,5$ y $\alpha=1,4$.

Los datos de los parámetros requeridos en esta ecuación fueron tomados de la literatura y se hizo una aproximación de la densidad y viscosidad del medio líquido a la densidad del CO₂ supercrítico (Trambouze *et al.*, 1988; Welton, 2015). Como referencia se tomó un valor de 200 mg como masa del catalizador y un volumen de líquido de 240 mL (80% del volumen del reactor).

$$N_{Rm} = 0,261 \frac{m}{s}$$

Tomando como diámetro de la propela 30 mm,

$$N_{Rm} = 83 \text{ rpm}$$

La velocidad mínima de agitación requerida para mantener en suspensión el catalizador sería de 83 rpm.

2.4. SELECCIÓN DE LOS DISPOSITIVOS ANEXOS AL FOTO-REACTOR DE ALTA PRESIÓN.

Además de requerir un foto-reactor de alta presión para llevar a cabo el proceso de oxidación selectiva usando CO₂ supercrítico como solvente, es necesario contar con ciertos equipos e instrumentación adecuada para el manejo de estos fluidos.

En los procesos a altas presiones en los que se emplea CO₂, el cual se utiliza para presurizar el reactor con ayuda de una bomba de alta presión. Las bombas de pistón son dispositivos alternativos de desplazamiento positivo que utilizan un pistón para mover el fluido a través de una cámara cilíndrica. Tienen una eficiencia volumétrica muy alta (más del 98 %), pueden suministrar altas presiones y son capaces de manejar medios viscosos (Parr, 2011), ver anexo 3.

En el caso de los procesos a escala de laboratorio con CO₂ supercrítico es necesario contar con dispositivos de flujos pequeños y controlados. El funcionamiento de la bomba de pistón de tipo axial permite un diseño simple del sistema hidráulico y un mayor control en el flujo, debido a que contiene dos o más de pistones unidos a un

bloque cilíndrico que se mueven en la misma dirección que la línea central del bloque (axialmente), como se observa en la figura 10, apropiado para el manejo de flujos bajos-moderados.

Para este sistema de reacción se seleccionó una bomba recíprocante de doble pistón en serie, con un cabezal de 10 mL (Flujo: 0,01~9,99 mL/min) y una presión de operación máxima de 45 MPa, ver anexo 4.

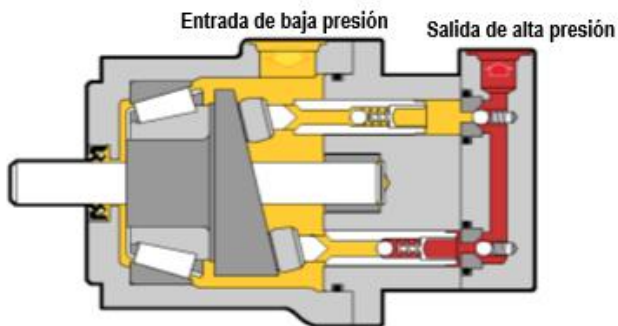


Figura 10. Mecanismo de funcionamiento de una bomba de pistón axial.

Para el funcionamiento adecuado de la bomba, el CO₂ debe estar líquido, requiriéndose una presión entre 50 y 120 bar en un rango de temperatura entre -15 y 7 °C (Giroto *et al.*, 2004; Latif *et al.*, 2009). Los enfriadores de CO₂ o *chillers* son reconocidos como el método de refrigeración más respetuoso con el medio ambiente, ya que no requiere el uso de gases fluorados y puede utilizarse en procesos que operen con temperaturas muy bajas. En este trabajo se escogió un enfriador de CO₂ con capacidad de 5 L que puede operar hasta -20 °C, usando como fluido de enfriamiento etanol, además cuenta con bomba de recirculación y se puede conectar al cabezal de la bomba para mantener el CO₂ líquido, ver anexos 5 y 6.

El calentamiento/enfriamiento del foto-reactor se realiza mediante una chaqueta construida en acero inoxidable 316, por la que circula un fluido térmico proveniente de un baño termostático con capacidad de 5 L, en donde se ajusta la temperatura de operación al interior del reactor, la cual es medida por una termocupla tipo K con un termopozo de acero inoxidable 316. La chaqueta se construyó a medida del recipiente del foto-reactor, permitiendo la radiación del medio de reacción desde el exterior, ver anexo 7.

La información de los accesorios como válvulas, termocuplas, transmisores de presión y tubería seleccionados para el sistema de reacción y del foto-reactor se presentan en el anexo 6.

2.5. RESULTADOS DE LOS CÁLCULOS DE ESFUERZOS, CARGAS Y DIMENSIONES DEL FOTO-REACTOR DISEÑADO.

El volumen del foto-reactor diseñado se estableció en 300 mL, con un diámetro interno aproximado de 54 mm y una longitud de la cavidad de reacción de 130 mm. Las ventanas de zafiro se ubicaron procurando obtener un valor aceptable para E, evitando su posición a la misma altura de la propela y se produjera un efecto sombra. Usando la ecuación (7) se obtiene que:

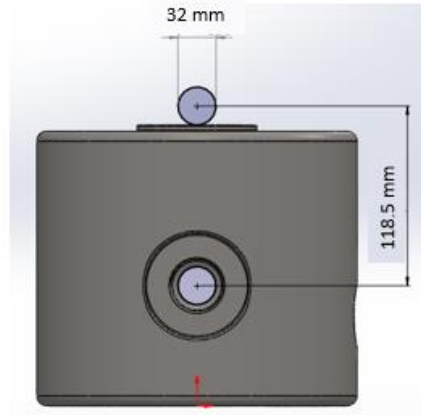


Figura 11. Esquema del foto-reactor para el cálculo de E.

$$d = 32 \text{ [mm]}$$

$$p = 118,5 \text{ [mm]}$$

$$E = \frac{p - d}{p} = \frac{118,5 - 32}{118,5} = 0,73$$

Conociendo el valor de la eficiencia de los ligamentos entre las aberturas, se procede a calcular los espesores mínimos de acuerdo con los esfuerzos al que será sometido el reactor a una presión de diseño de 5000 psi (34.5 Mpa), Ec. (5) y (6).

$$t = \frac{(5000 \text{ psi})(27 \text{ mm})}{(0,73)(20015 \text{ psi}) - 0,6(5000 \text{ psi})} = 11,6 \text{ mm}$$

$$t = \frac{(5000 \text{ psi})(27 \text{ mm})}{2(20015 \text{ psi})(0,73) + 0,4(5000 \text{ psi})} = 4,32 \text{ mm}$$

El espesor mínimo del foto-reactor por la tensión tangencial (σ_t) al que es sometido el material es de 11,6 mm y el espesor por esfuerzo longitudinal (σ_L) es de 4,32 mm.

Luego se calcularon las cargas a las que estarían sometidos los pernos, Ec. (11)-(15).

$$W_{m1} = H + H_p = 2,20 \times 10^5 \text{ N}$$

$$H = \frac{\pi * (6,5 \times 10^{-2} \text{ m})^2 * (3,45 \times 10^7 \text{ Pa})}{4} = 1,14 \times 10^5 \text{ N}$$

$$H_p = \pi * (6,5 \times 10^{-2} \text{ m}) * (2,5 \times 10^{-3} \text{ m}) * (2,7 \times 10^8 \text{ Pa}) = 1,06 \times 10^5 \text{ N}$$

$$P_{rem} = 2 * 3 * 3,45 \times 10^7 \text{ Pa} = 2,7 \times 10^8 \text{ Pa}$$

$$W_{m2} = \pi * 3 * 6,5 \times 10^{-2} \text{ m} * 6,89 \times 10^7 = 3,52 \times 10^4 \text{ N}$$

La información de los pernos que se necesitan para soportar estas cargas se obtuvo mediante las ecuaciones (8)-(10). Para los valores de esfuerzos se tomó como referencia un perno estándar M12 grado 12,9.

$$A_b = \text{MÁX} \left(\frac{2,20 \times 10^5 \text{ N}}{9,70 \times 10^8 \text{ Pa}} ; \frac{3,52 \times 10^4 \text{ N}}{9,70 \times 10^8 \text{ Pa}} \right)$$

Para efectos de los siguientes cálculos se toma la mayor relación de áreas.

$$A_i = \frac{A_b}{N_{per}} = 3,78 \times 10^{-5} \text{ m}^2$$

Para un número de 6 pernos, el área mínima de cada perno debe ser de $3,78 \times 10^{-5} \text{ m}^2$, al comparar este valor con el área del perno comercial M12 grado 12,9 seleccionado para este estudio se obtiene que,

$$N = \frac{1,13 \times 10^{-4} \text{ m}^2}{3,78 \times 10^{-5} \text{ m}^2} = 3,99$$

El factor de seguridad sería de 4. La longitud del perno, determinada con la Ec. (16) fue de 38 mm.

Los datos calculados permitieron realizar un primer diseño que luego fue evaluado mediante el software tipo CAD (*Computer Aided Design*) SolidWorks, en donde se

realizó el análisis estático y se ajustó el diseño para obtener un factor de seguridad de 2,5.

El análisis estático permitió el cálculo invariable en el tiempo de desplazamientos, tensiones y deformaciones del foto-reactor cuando se aplica una carga de presión (5000 psi). El estudio se realizó usando el método FEA (análisis de elementos finitos).

En la figura 12 se presenta el modelo de reactor de alta presión estándar del mercado (presión máxima de operación: 5000 psi) con un volumen de 300 mL, fabricado en SS 316 con geometría cilíndrica y asegurado con bridas y pernos.

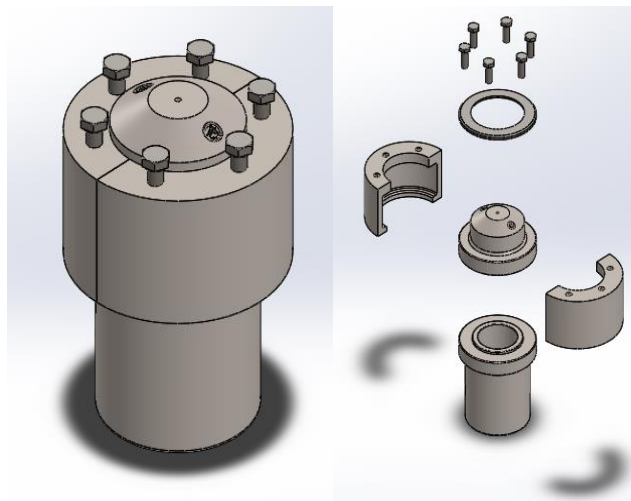


Figura 12. Modelo reactor de alta presión comercial (modelo 1).

Al realizarse el análisis estático del recipiente de este reactor con base en el estudio de tensión máxima de von Mises, figura 13, se observa que el dispositivo presenta una buena resistencia a una fuerza de presión interna de 5000 psi. Al comparar el resultado del estudio realizado en Solidworks (112 MPa) y el límite elástico del SS 316 (207 MPa) se puede concluir que el material que se escogió es apto para el diseño de la pieza, ya que el límite de tensión de von Mises está dentro del parámetro del límite elástico del

acero, pero de un diseño sin ventanas. La información del mallado se presenta en el anexo 8.

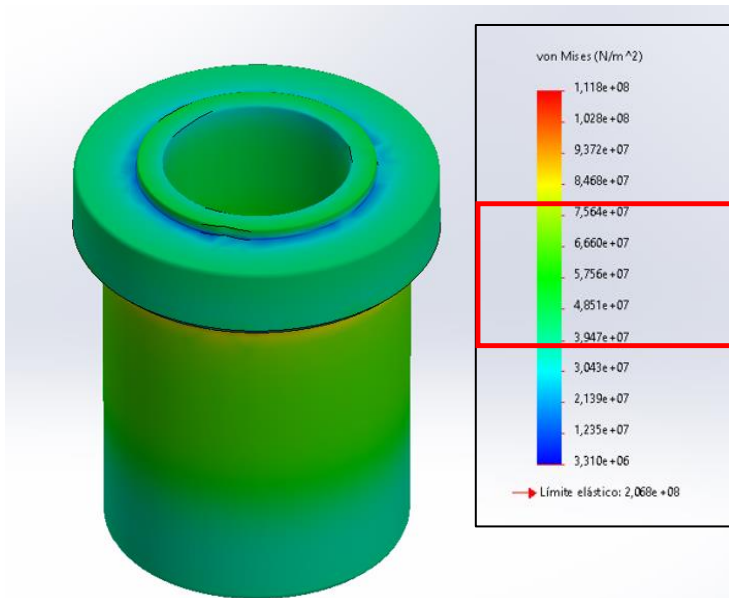


Figura 13. Tensión máxima de von Mises, modelo 1

Una vez comprobado que el material, espesores calculados y las dimensiones seleccionadas permitían la operación de un recipiente a una presión interna 5000 psi, se añadió al cuerpo del recipiente las aberturas para las ventanas se zafiro junto con una especie de collarín alrededor de estas para reforzar la zona. El espesor del collarín es igual al espesor calculado para el esfuerzo tangencial (σ_t) y este no sería una pieza individual, sino que vendría mecanizado en el mismo cuerpo del recipiente, de modo que no se afectaría el valor de E, ver figura 14.

En la figura 15 se presenta el resultado del análisis von Mises para este nuevo modelo, la información de la malla utilizada se encuentra en el anexo 9. Los resultados de este estudio demuestran que aún con las aberturas el límite de tensión de von Mises (112 MPa) sigue estando dentro del parámetro del límite elástico del acero (207 MPa) y no habría riesgo de ruptura del material.

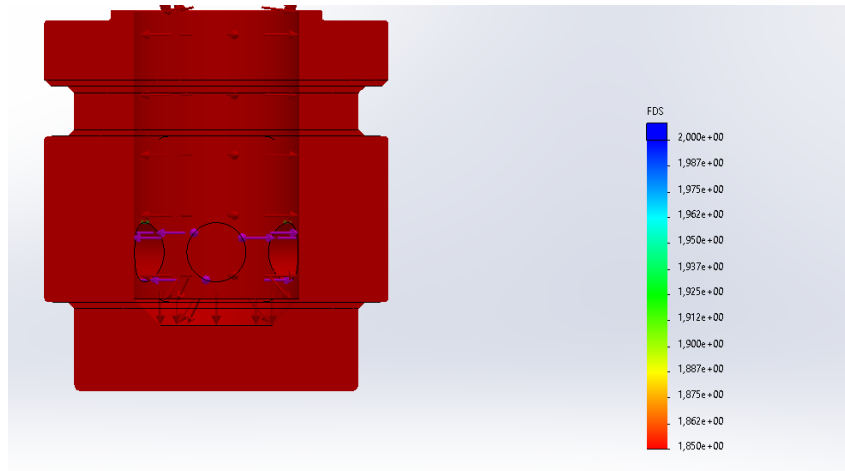


Figura 16. Factor de seguridad, modelo 2.

En el diseño del tercer modelo se procedió a hacer un sobredimensionamiento del espesor del recipiente en un 90% y modificar la estructura externa del recipiente del foto-reactor a una rectangular, manteniendo la cavidad interna de forma cilíndrica, figura 17. Estos cambios se hicieron para aumentar el factor de seguridad del diseño

de 1,8 a 2,5 y para facilitar la construcción del foto-reactor, debido a que el material seleccionado para la construcción se encontraba en forma de bloques de gran tamaño.

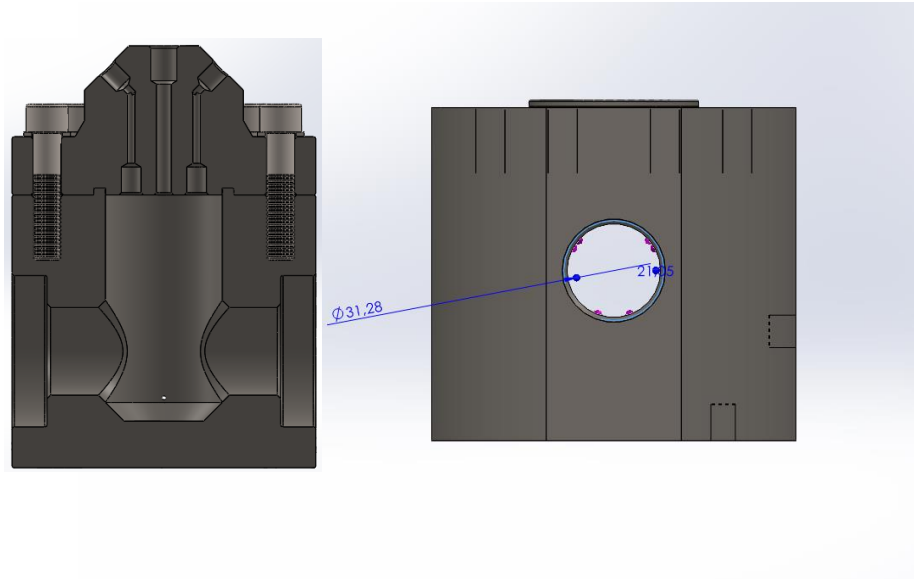


Figura 17. Modelo reactor de alta presión con aberturas para ventanas (modelo 3).

El análisis von Mises para este último modelo arrojó como resultado un límite de tensión de 115 MPa, valor menor al límite elástico del acero SS 316 y el factor de seguridad aumentó a 2,5. Además, se observa que la zona de tensión en la que estaría este recipiente durante la operación es menor a la de los modelos anteriores (0,22 a 48,2 MPa), por lo que tendríamos un recipiente que está lejos de la zona de ruptura del material y se disminuye el riesgo de fallas del material en el proceso, figuras 18 y 19. La información de la malla usada para este estudio se presenta en el anexo 10.

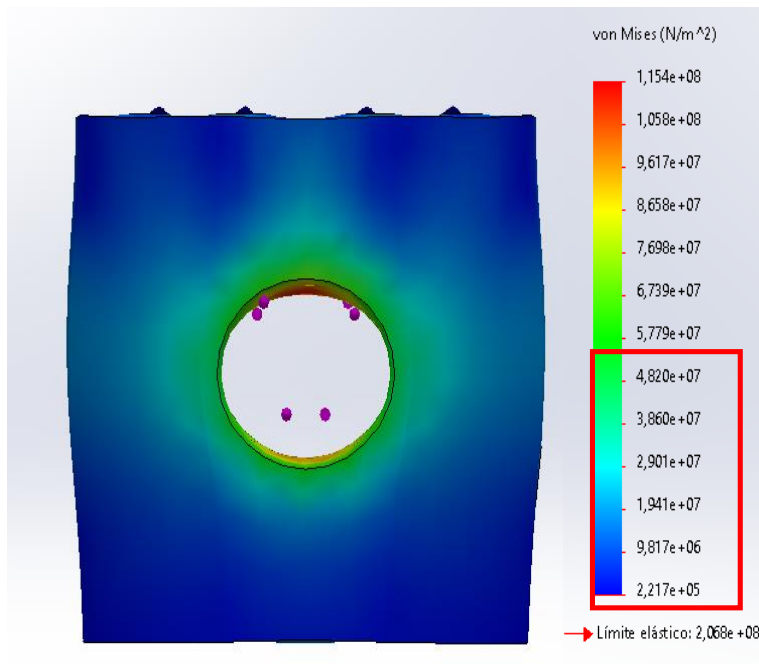


Figura 18. Tensión máxima von Mises, modelo 3.

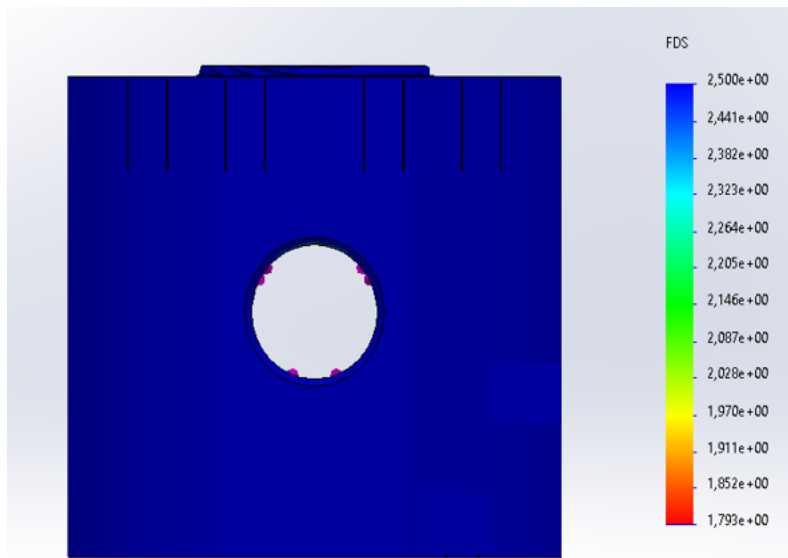


Figura 19. Factor de seguridad, modelo 3.

El diseño de la tapa de foto-reactor se basó en el diseño comercial de las tapas de reactores de alta presión. Las dimensiones se tomaron de acuerdo con el diámetro del recipiente del foto-reactor y las perforaciones se realizaron de acuerdo con los resultados obtenidos mediante el cálculo del diámetro de las ventanas y pernos. También se tomó en consideración las dimensiones del vástago del agitador, termocupla y muestreo. La información de la tapa se presenta en los anexos 7, 11 y 12.

Finalizada la evaluación estática del diseño propuesto se procedió a elaborar los planos técnicos para la construcción del foto-reactor, anexo 12.

2.6. CONSTRUCCIÓN DEL SISTEMA INTEGRAL DE REACCIÓN CON CO₂ SUPERCRÍTICO.

La construcción del sistema integral de reacción con CO₂ supercrítico, se realizó de acuerdo con los planos técnicos desarrollados en este trabajo de investigación y fue financiado por el Programa Bio-Reto XXI 15:50 bajo el Proyecto 5 “Obtención de terpenos oxifuncionalizados a partir de aceites esenciales, fracciones y extractos de plantas aromáticas por foto-oxigenación catalítica en CO₂ supercrítico y O₂” y adquirido mediante la SD N° 5 PA 192 de 2020. La empresa Oil Division Colombia S.A.S., fue la seleccionada para construir el sistema diseñado bajo un acuerdo de confidencialidad en el que se comprometen a no divulgar la información suministrada por parte de este proyecto para la ejecución del contrato en un tiempo no menor a 25 años. El diseño de este foto-reactor ya cuenta con el aval para iniciar el proceso de protección a través de mecanismos de propiedad industrial ante la Superintendencia de Industria y Comercio, ver anexo 13.

A continuación, se presenta el resultado de este proceso de diseño, figuras 20-22:

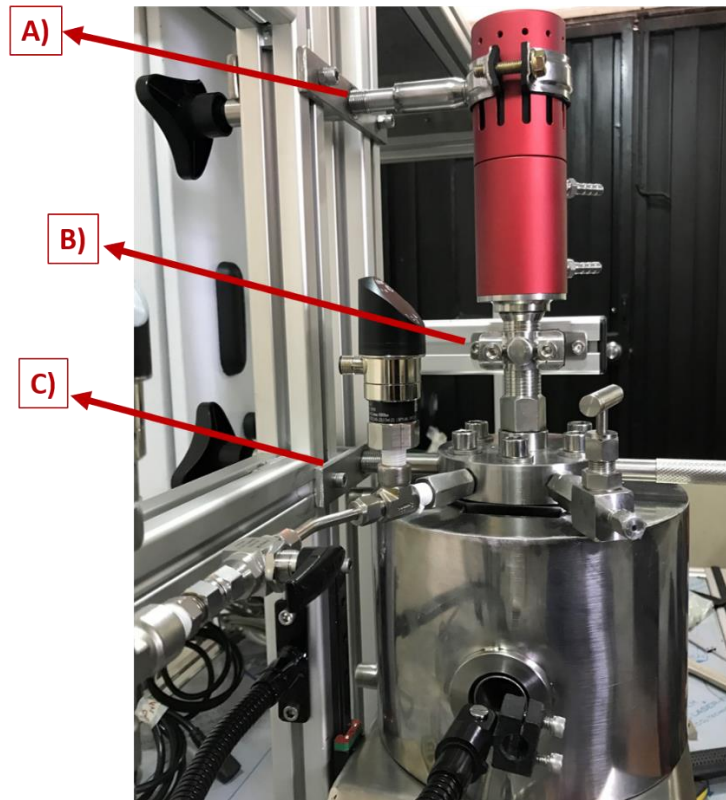


Figura 20. Foto-reactor de alta presión diseñado.

El fotoreactor de alta presión cuenta con tres agarres fijos: A) en el motor del agitador, B) en el vástago del agitador, y C) en la tapa del reactor; esto con el fin de facilitar el desmonte del equipo al culminar la reacción y prevenir algún accidente por su alto peso (25 kg aproximadamente). La tubería y accesorios empleados (válvulas, racores, tee, transmisores de presión, entre otros) son de acero inoxidable 316 con diámetro nominal de ¼ in. de alta presión (10,000 psi), los cuales cumplen con las normas ASTM A-269, el diagrama de tuberías e instrumentación para este sistema de reacción se presenta en el anexo 14.

La bomba HPL, el chiller, el baño termostático, el medidor de flujo de oxígeno, el sistema de iluminación, los transmisores de presión y las termocuplas están conectadas al sistema PLC, ver anexo 6. Desde la interfaz se puede controlar y programar los equipos y accesorios de manera remota, además cuenta con un sistema de adquisición de datos que permite revisar los datos históricos de los sensores durante el funcionamiento del equipo. Los transmisores de presión y la bomba cuentan con un sistema de alarma de apagado automático que evita sobrepasar la presión máxima de operación de la línea, la cual se mantuvo en 3500 psi (241 bar) durante el desarrollo de las reacciones de este trabajo.

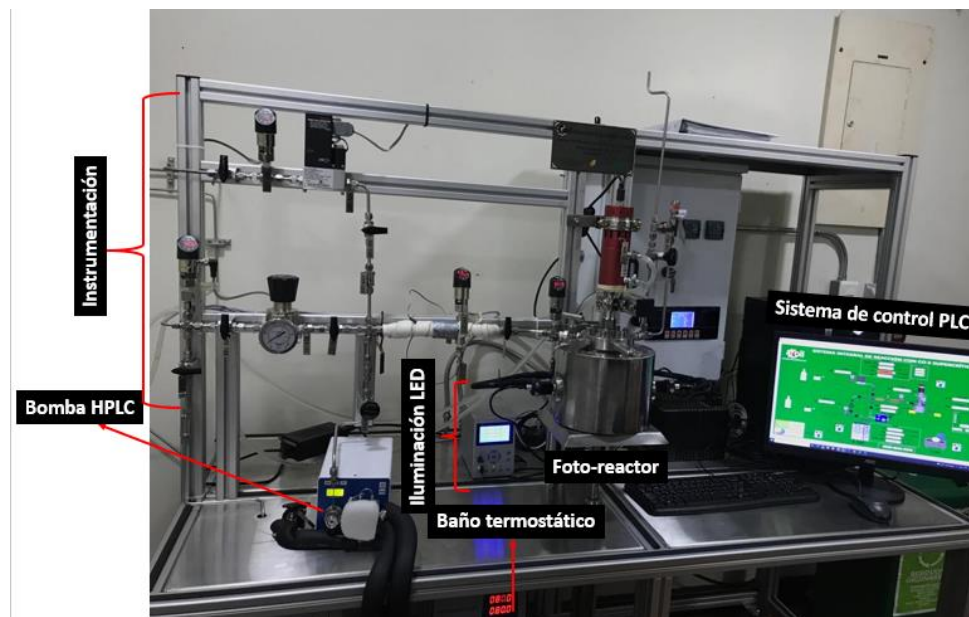


Figura 21. Sistema integral de reacción con CO₂ supercrítico, ubicado en el Parque Tecnológico Guatiguará, CICAT.

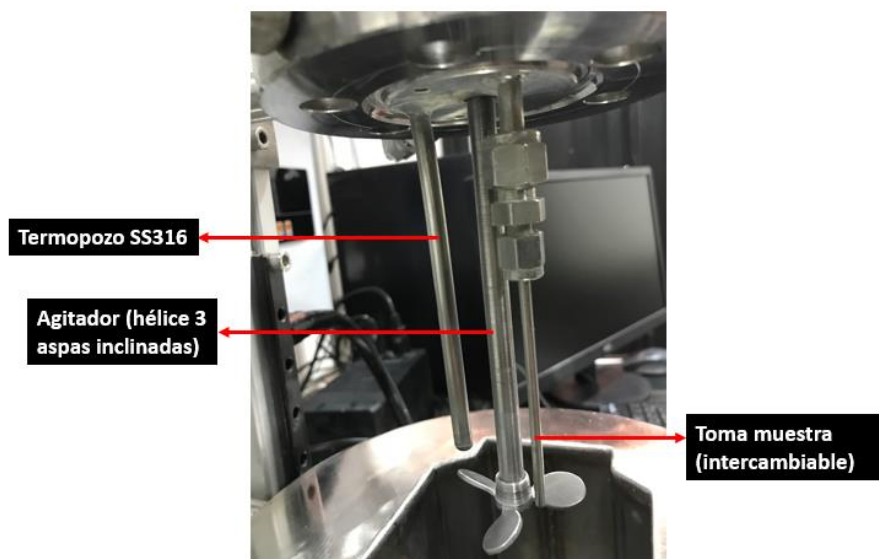


Figura 22. Elementos interiores del foto-reactor.

Durante un mes se realizaron pruebas de fugas en las líneas de los gases y en el foto-reactor usando el detector de fugas líquido Snoop y verificando las caídas de

presión a lo largo de 24 horas de operación, asimismo, se hizo un reconocimiento de los equipos, sensores y sistema de control para asegurar el adecuado desarrollo de las pruebas experimentales. Estas actividades se realizaron con el apoyo de los ingenieros de la empresa Oil Division Colombia.

3. PROCESO TAO PARA LA OXIDACIÓN SELECTIVA DE OLEFINAS.

La transferencia de un átomo de oxígeno entre centros competentes es una reacción fundamental en química y biología. Muchas enzimas de molibdeno que contienen pterina catalizan reacciones de transferencia de átomos de oxígeno (TAO), a medida que el centro del metal cambia entre los estados de oxidación +6 y +4. Para la enzima sulfito oxidasa, tiene un centro dioxo-Mo(VI) que se transforma en un oxo-Mo(IV) durante la oxidación del sustrato, por lo cual se han estudiado una serie de modelos químicos para reacciones basadas en los complejos de dioxo-Mo (VI) que sufren reacciones TAO con aceptores de átomos de oxígeno que producen especies oxidadas. Sin embargo, en solución estos sistemas dan lugar a la formación de un dímero μ -oxo, que es completamente inactivo. En el CICAT se estudió el anclaje del complejo de dioxo-Mo en un soporte como el TiO_2 , el cual inhibía la formación del dímero y el flujo electrónico generado durante su iluminación favorece la transferencia del átomo de oxígeno. Sistema que se ha evaluado en la oxidación de alquenos usando como catalizador un complejo de dioxo-molibdeno soportado sobre dióxido de titanio $[\text{Mo}(=\text{O})_2\text{Ln}/\text{TiO}_2$, Ln: ligando] (N. Castellanos, 2011; Martínez, 2015), empleando el oxígeno molecular como agente oxidante para la regeneración del centro activo del complejo, y la radiación UV-Vis. El proceso catalítico se inicia al incidir la radiación UV-Vis sobre el material semiconductor generándose una transferencia de electrones hacia el complejo de dioxo-Mo anclado, facilitando la transferencia de un átomo de oxígeno de la unidad $\text{Mo}^{\text{VI}}(=\text{O})_2$ a la olefina. La transferencia del oxígeno reduce el $\text{Mo}^{\text{IV}}(=\text{O})$ el cual interacciona con el oxígeno molecular

formando la unidad dioxo-peroxo (Mo=O)-O₂, la cual ahora puede donar 2 átomos del oxígeno a la olefina y continuar el ciclo catalítico, proceso denominado la TAO fotoinducida. Los experimentos han sido desarrollados en un microreactor de operación discontinua con un volumen de 15 mL y una concentración de olefinas de 0.01 M, usando acetonitrilo como solvente (Martínez, 2015).

En estudios posteriores, se evaluó la capacidad como agente TAO del catalizador (MoO₂Ln/TiO₂) en la oxidación de arilalcanos (etilbenceno y tetralina) en condiciones estequiométricas (atmósfera de N₂) y catalíticas (O₂), con irradiación de luz UV-Vis (≥ 380 nm), mostrando una actividad TAO significativa mediante la formación de compuestos oxigenados (Páez *et al.*, 2009). Investigaciones desarrolladas dentro del CICAT presentaron una nueva ruta sintética para anclar directa y covalentemente una molécula orgánica, mediante un grupo carboxílico al TiO₂. Esto permitió la unión covalente del complejo de dioxo-molibdeno en la superficie de óxido de titanio, para favorecer el flujo electrónico (Arzoumanian *et al.*, 2010; N. Castellanos, 2011). Seguidamente se estudió la oxidación fotocatalítica de etilbenceno empleando acetonitrilo, oxígeno molecular, luz UV-Vis y catalizadores con complejos de molibdeno modificando el ligando (bispirazol en lugar de la bipyridina); lograron evidenciar la habilidad que tienen los catalizadores, un complejo metaloxo (M=O), específicamente con una coordinación Mo^(VI)(=O)₂L, (donde L es un ligando bipyridínico, tiocianato y otros) en los procesos catalíticos de transferencia de oxígeno hacia compuestos orgánicos, permitiendo emplear el oxígeno molecular como agente oxidante (N. J. Castellanos *et al.*, 2012). El efecto de la morfología del TiO₂ (mesoporoso y nanoestructurado) en fue estudiado por (Martínez *et al.*, 2016), concluyendo que al emplear un material nanoestructurado se aumenta el número de unidades del complejo de dioxo-Mo que puede ser anclado sobre el material y conlleva a un incremento en la eficiencia en la oxidación de olefinas. Luego en el 2018, se evaluó la oxidación selectiva del α -pineno hacia el epóxido usando como catalizador un dioxo-molibdeno (MoO₂Cl₂Ln) soportado en nanotubos de (TiO₂-NT), conduciendo a una mayor

conversión y selectividad en la formación del óxido de α -pineno, comparado con los otros soportes de TiO_2 ; asociado al aumento de la cantidad de sitios activos para anclar el complejo $\text{Mo}^{(\text{VI})}$. (Martínez *et al.*, 2018)

Los estudios realizados sobre los sistemas catalíticos heterogéneos empleando el scCO_2 como solvente se han centrado en la oxidación catalítica de alcoholes. En el caso de las reacciones de fotooxidación, las experimentaciones usan el uso del oxígeno singulete con sensibilizadores en solución (catálisis homogénea) o se han empleado catalizadores ácidos inmovilizados (catálisis heterogénea). Asimismo, los sistemas de reacción reportados en la literatura han sido diseñados de acuerdo con las necesidades de los procesos mencionados, reactores tubulares (operación continua).

Por tanto, en este trabajo de investigación se propone el desarrollo de un sistema de reacción fotocatalítico discontinuo que permita el uso del scCO_2 como solvente en el proceso de oxidación catalítica de olefinas empleando el catalizador $\text{Mo(=O)}_2\text{Ln/NT-TiO}_2$, que posibilita el uso del oxígeno molecular como agente oxidante. De esta manera, al utilizar scCO_2 en el proceso, la cual es una sustancia de bajo costo y con parámetros críticos accesibles ($31,1\text{ }^\circ\text{C}$ y $73,7\text{ bar}$), podría llevarse a cabo la oxidación de olefinas cíclicas a temperaturas moderadas ($T \geq 31,1\text{ }^\circ\text{C}$) superando las limitaciones de transporte de masas (problema frecuente en sistema de múltiples fases) (Bourne *et al.*, 2009), ya que sus propiedades fisicoquímicas en este estado incrementan su miscibilidad con el oxígeno y la solubilidad de los compuestos orgánicos, por consiguiente, se esperaría un mayor porcentaje de conversión y selectividad hacia la formación de compuestos epóxidos, como un aumento en la concentración del sustrato en solución (Espinosa *et al.*, 2021). Para dar continuación a las investigaciones desarrolladas en el CICAT, se desea realizar la oxidación selectiva de olefinas usando el catalizador $\text{Mo(=O)}_2\text{Ln/NT-TiO}_2$, el oxígeno molecular y la radiación UV-VIS, en presencia del dióxido de carbono en estado supercrítico (scCO_2) como solvente.

3.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

3.1.1. Preparación de nanoestructuras de dióxido de titanio (NT-TiO₂). Los nanotubos de dióxido de titanio (NT-TiO₂) se prepararon mediante un tratamiento hidrotérmico alcalino. Se mezcló 1 g de nanopolvo de TiO₂ (Sigma-Aldrich) en 40 mL de una solución de NaOH 10M y se agitó durante 1 h a temperatura ambiente con una velocidad de 300 rpm. La mezcla se colocó en una autoclave de acero inoxidable con revestimiento de teflón y se llevó a la estufa a 110 °C durante 24 h. Después el sólido resultante fue filtrado y lavado con agua desionizada hasta llegar a pH cercano a 7, y se dispersó en una solución 0,1 M de HNO₃ y se dejó en agitación durante 24h con una velocidad de 100 rpm. El material se filtra y se lava con agua desionizada hasta pH neutro y se lleva a una estufa a 110 °C durante 12 h. Las nanoestructuras obtenidas fueron calcinadas durante 2 horas a una temperatura de 400 °C con flujo de aire a 80 mL/min, con una rampa de calentamiento de 1°C/min, previo a esto, el material se secó durante 1 h a una temperatura de 100 °C con una rampa de 3°C/min, ver figura 23.

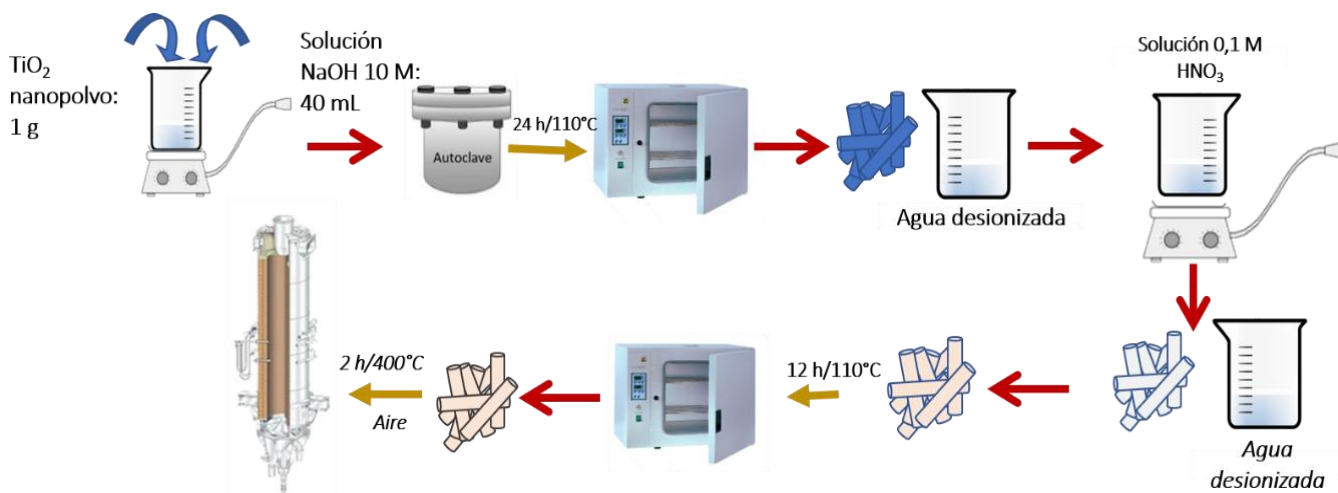


Figura 23. Metodología para la síntesis de NT-TiO₂.

3.1.2. Caracterización de las nanoestructuras de dióxido de titanio (NT-TiO₂).

La fase cristalina de los nanomateriales fue medida en un difractómetro de Rayos-X (BRUKER D8 ADVANCE con geometría DaVinci, el cual emplea una radiación de Cu- α a 40 kV, en el rango de medición de 20 a 70°, la energía del Band-Gap del material calcinado fue determinado mediante espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa (Shimadzu UV 2401PC). Para la caracterización morfológica de los nanotubos se empleó un microscopio electrónico de barrido JOEL QuantaTM 650 FEG operando a 30 kV. Para la medición se suspendieron 5 mg de material en 10 mL de acetona y se dejaron durante 5 minutos a 40°C en el ultrasonido. El análisis textural de los materiales se realizó mediante las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a -196 °C, medidas en un Micromeritics 3Flex. Las muestras se desgasificaron a 110 °C durante 8 h. El área superficial BET y la distribución del tamaño de poro (BJH) fueron determinadas a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N₂

3.2. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

3.2.1. Caracterización de las nanoestructuras de TiO₂: DRX. En la figura 24 se presentan los difractogramas de las nanoestructuras de TiO₂ sin calcinar y calcinadas (320 °C, 370°C y 400 °C) durante 2 h. A pesar de la baja cristalinidad del material sin calcinar, el patrón de difracción exhibe una mezcla de las fases anatasa y rutilo, identificando los picos de difracción a 25.2°, 62.7° y 68.9°, correspondientes a los planos (101), (204) y (116) de la fase anatasa, y para la fase de rutilo, se observan señales a 2 θ iguales a 27.4° (110), 36.2° (101), 41.3°(111), 43.9° (210), 54.2°(211) y 56.5°(220). De igual manera se lograron identificar algunos picos que corresponderían al titanato de hidrogeno (H₂Ti₃O₇) a 37.6° (113) y 48.5° (020). Sin embargo, la calcinación elimina la formación del titanato, formando únicamente anatasa. Al aumentar la temperatura de calcinación se favorece la formación de la fase anatasa a partir de los 400°C, ver el anexo 15.

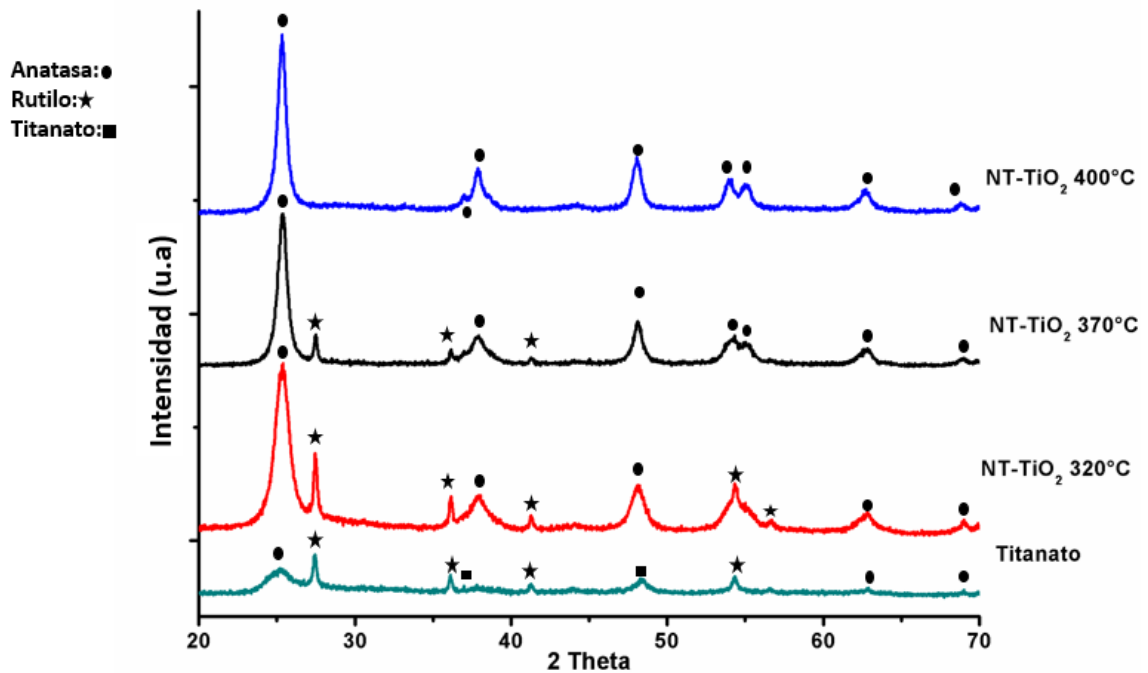


Figura 24. Perfiles de difracción de rayos X de los nanotubos calcinados a diferentes temperaturas y sin calcinar

En la síntesis de nanoestructuras de TiO₂ (mediante diferentes métodos) la fase cristalina formada generalmente es la anatasa, sin embargo, la generación de las fases de TiO₂ depende significativamente de los parámetros de síntesis, que a su vez afectan al producto y se ha encontrado en algunos trabajos que en los métodos de síntesis hidrotermales/solvotermales a temperaturas cercanas o mayores a 110 °C, al llevarse a cabo el proceso de nucleación y crecimiento del cristalito en un medio líquido a altas temperaturas se facilita la formación de la fase rutilo, ya que esta es la fase termodinámicamente más estable (Beltrán *et al.*, 2006; Hu *et al.*, 2018; Lisnycha *et al.*, 2016).

3.2.2. Caracterización de las nanoestructuras de TiO₂: Absorción UV-Vis RD.

El espectro de reflectancia difusa de UV-Vis exhibe un rango absorción entre 240 y 400 nm, esto se debe a las transiciones de los electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción (Umrao *et al.*, 2014), con una fuerte absorción alrededor de los 340 nm, comportamiento propio del TiO₂ en fase anatasa, característica que complementaria lo obtenido en los análisis de DRX, ver figura 25.

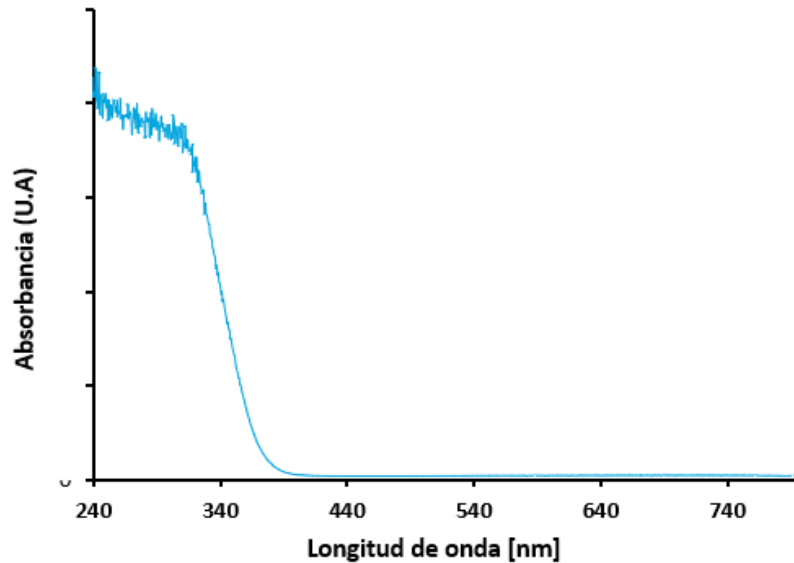


Figura 25. Espectro de absorción UV-Vis RD para NT-TiO₂

El perfil mostrado en la figura 25 se puede extrapolar al eje de longitud de onda y la intersección producida representaría el band-gap de la muestra utilizando la ecuación de Kubelka:

$$(Ec. 22) \quad E_g = \frac{1240}{\lambda}$$

En donde λ es la longitud de onda de la intersección. A partir de la Ec. 22 se obtiene que el Band-Gap para las nanoestructuras sintetizadas es de 3,14 eV, valor ligeramente menor al del material precursor (TiO₂ nanopowder: 3,18 eV).

3.2.3. Caracterización de las nanoestructuras de TiO₂: SEM. En la figura 26 se observan las micrografías SEM de los diferentes materiales con y sin calcinación. Se puede apreciar en la figura 26 (a) que el material luego del tratamiento hidrotérmal alcalino a 110 °C con presión autógena presenta estructuras con nanoporos (titanatos de hidrogeno, TNT), los cuales cambiarían su forma a una más angosta y alargada al someterse a un tratamiento térmico, como se observa en las figuras 26 (b) – 26 (d). Igualmente, se evidencia que al aumentar la temperatura de calcinación los nanotubos toman una forma más parecida a un tubo, pero, el número de aglomeraciones aleatorias formadas se hace mayor, lo que sería causado por el colapso de algunos de los poros más pequeños por la tensión que fueron sometidos a las altas temperaturas durante un periodo de tiempo considerable. El material calcinado a 400°C exhibe estructuras tubulares uniformes, organizadas al azar y entrelazadas.

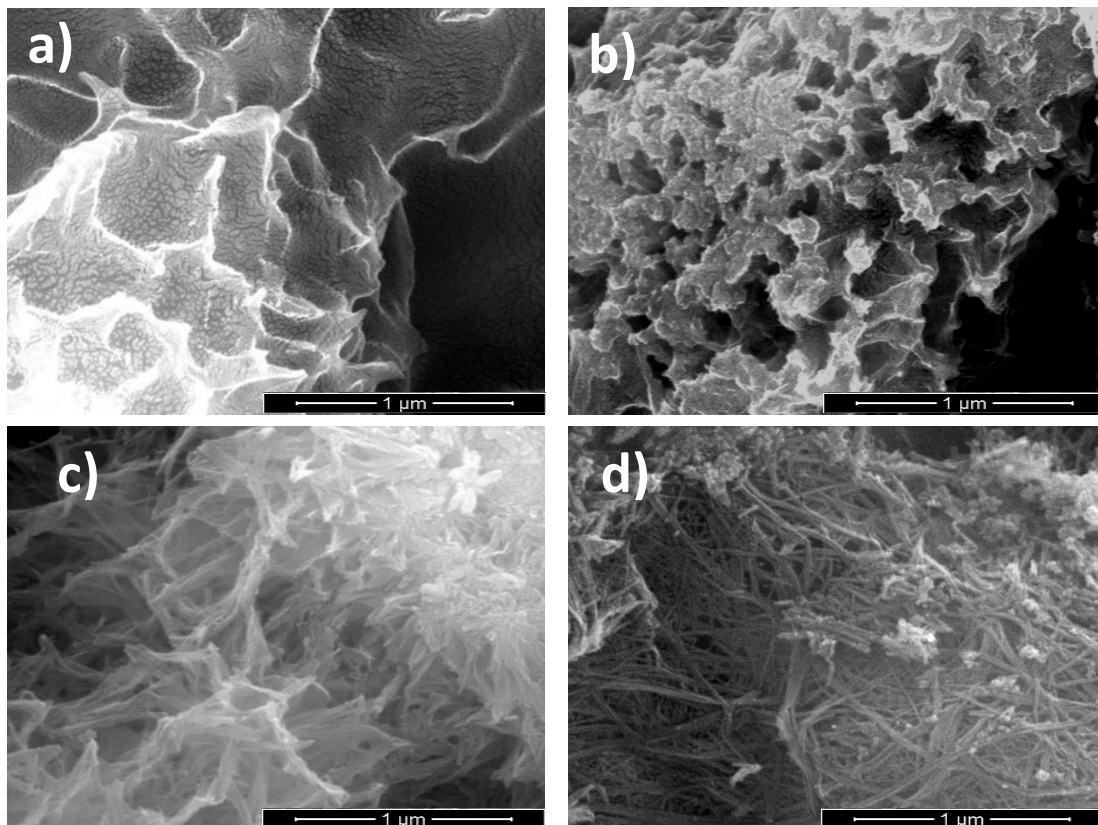


Figura 26. Micrograffías SEM de las nanoestructuras sintetizadas: a) sin calcinar (titanatos de hidrogeno), b) calcinadas a 320°C, c) calcinadas a 370°C, y d) calcinadas a 400°C

3.2.4. Caracterización de las nanoestructuras de TiO₂: Adsorción-desorción con N₂.

En la figura 27, se presentan los isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno medidas a 77 K para las nanoestructuras sintetizadas y sometidas a un tratamiento térmico (NT-TiO₂ sin calcinar y NT-TiO₂ calcinados a 320°C, 370°C y 400°C). Los isothermas exhiben un comportamiento tipo IV característico de materiales mesoporosos (diámetro entre 2-50 nm) que tienen una alta energía de adsorción, según la clasificación de la IUPAC. La parte inicial de la isoterma tipo IV, se puede atribuir al fenómeno de la adsorción monocapa-multicapa, en donde se presenta un incremento de la cantidad adsorbida a presiones relativas intermedias debido a un posible mecanismo de llenado de múltiples capas (Storck *et al.*, 1998). Al mismo tiempo, presentan una histéresis con un perfil intermedio entre los bucles de histéresis de tipo H1 y H3 de acuerdo con la clasificación de Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT). Un bucle de histéresis de tipo H1 se asocia habitualmente a materiales mesoporosos con poros uniformes, mientras que el tipo H3, que carece de una meseta a presiones relativas elevadas, se relaciona con la presencia de agregados de partículas laminares que dan lugar a poros en forma de rendijas (Chen & Mao, 2007; Everhart *et al.*, 2020).

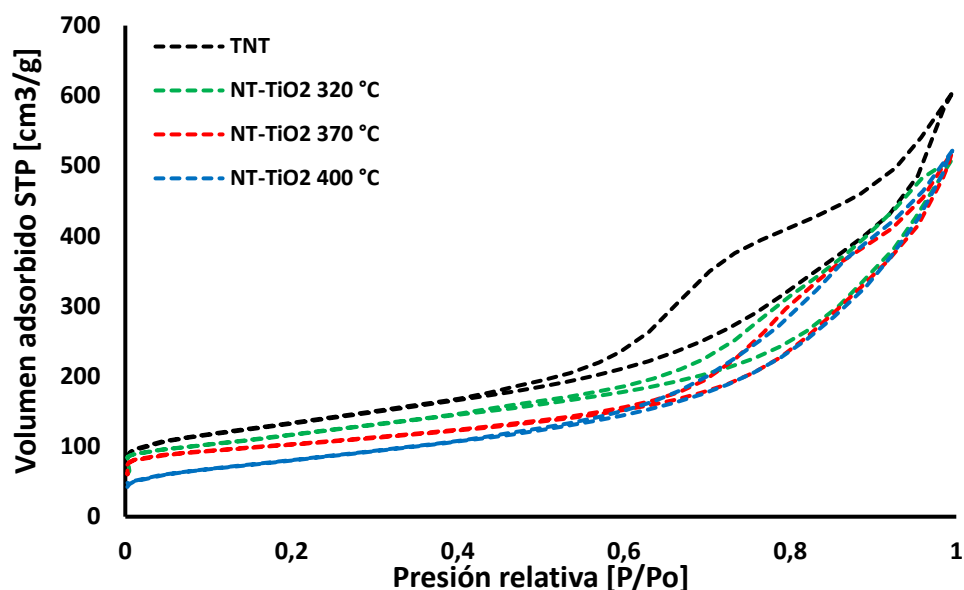


Figura 27. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las nanoestructuras sintetizadas.

El bucle de histéresis para los nanotubos calcinados a una temperatura de 400°C mantiene la relación $P/P_0 < 1$, esto indicaría que los nanotubos conservan una estructura mesoporosa. Además, el bucle de histéresis observado es más pequeño y se desplazan a la región de mayor presión relativa después de la calcinación, $0,8 < P/P_0 < 1$, este desplazamiento se podría atribuir a que los poros agregados son más grandes en comparación a los que se presentan en los nanotubos sin calcinar, en donde el bucle de histéresis se encuentra en un rango de presión relativa menor ($0,4 < P/P_0 < 0,8$) (Sutrisno, 2011; Toe *et al.*, 2018). Esto se debe a que, al someter los nanotubos de dióxido de titanio a un tratamiento térmico a altas temperaturas, los cristalitas formados en la fase anatasa tienen un tamaño mayor a las partículas de la fase amorfa de los nanotubos (Fasakin *et al.*, 2020).

Tabla 7. Resumen resultados de adsorción-desorción nanoestructuras de TiO₂.

Material	S_{BET} (m²/g)	V_{poro} (cm³/ g STP)	D_{poro} (nm)
Nanopolvo TiO₂ *	75.48	0.25	12.72
TNT	409.13	0.85	7.02
NT-TiO₂ 320 °C	372.35	0.78	7.74
NT-TiO₂ 370 °C	320.32	0.73	8.09
NT-TiO₂ 400 °C	304.60	0.66	8.87

*Material precursor, nanopolvo TiO₂ (Sigma-Aldrich)

Al someter el nanopolvo de TiO₂ (Sigma-Aldrich) al tratamiento hidrotérmico se observa un aumento considerable de área superficial específica pasando (de 75 m²/g a 409 m²/g) para los titanatos de hidrógeno (TNT). El área superficial BET presenta una disminución al aumentar la temperatura de calcinación de los nanotubos, ver Tabla 7, así como un aumento en el tamaño de poro, lo que estaría acorde a lo observado en las micrografías SEM, someter a altas temperaturas y durante un largo periodo a las nanoestructuras provoca que los poros más pequeños se destruyan por la tensión a la que están sometidas, disminuyendo el área superficial del material (Bavykin *et al.*, 2004; López Zavala *et al.*, 2017; Yu *et al.*, 2006).

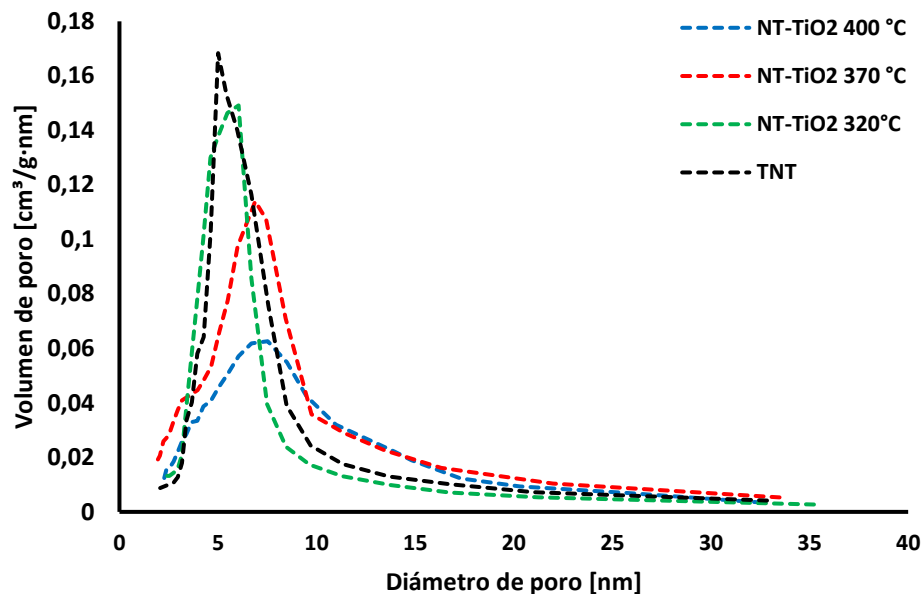


Figura 28. Distribución de tamaño de las nanoestructuras sintetizadas.

Las distribuciones de tamaño de poro correspondientes a las nanoestructuras antes y después de la calcinación se muestran en la figura 28. Se puede observar que la temperatura de calcinación afecta la distribución de los tamaños de poro de los nanotubos. Antes de la calcinación, el material presenta un volumen de poro máximo a con un diámetro de poro de 5 nm, los poros más pequeños (<5 nm) pueden corresponder a los poros dentro de los nanotubos y los diámetros de estos poros son iguales al diámetro interno de los nanotubos, mientras que los poros más grandes (10 –30 nm) se puede atribuir a la agregación de los nanotubos. Después de la calcinación, el volumen de poro máximo aumenta ligeramente a diámetros de poro entre 6 y 7 nm, este aumento del tamaño medio de los poros puede ser consecuencia del colapso de la estructura de nanotubos más pequeños que se encontraban al interior de los poros de mayor tamaño, ya que durante la calcinación, al presentar un menor diámetro la tensión sobre estos era mayor (Fasakin *et al.*, 2020; Xu *et al.*, 2005), conllevando a una disminución del área superficial específica.

4. ANCLAJE DEL COMPLEJO DE MOO_2 CON UN LIGANDO BIPIRIDÍNICO EN LOS NANOTUBOS DE TiO_2 .

Entre los métodos para la formación de estos catalizadores heterogéneos utilizando como fase activa un complejo metálico, se encuentra la encapsulación, la fisisorción de la especie activa y el anclaje covalente, siendo este último el más utilizado para catalizadores con soportes metal-óxidos ricos en grupos hidroxilos en su superficie, como el dióxido de titanio.

El método de anclaje covalente consiste en la formación de enlaces covalentes entre el complejo metálico y el soporte, usando un ligando estable debidamente funcionalizado. En este caso, los sistemas catalíticos se heterogenizan por un proceso de transesterificación (Corma *et al.*, 2006; Martínez, 2015; Yang *et al.*, 2014). Estudios anteriores han demostrado que la inmovilización de complejos de molibdeno sobre la superficie de TiO_2 le confiere una alta estabilidad a este sistema catalítico, por lo que puede ser reutilizado y empleado en reacciones oxidativas de largo tiempo (Kalyanasundaram & Grätzel, 1998). Asimismo, investigaciones desarrolladas en el Centro de Investigaciones en Catálisis, CICAT, han señalado que los ligandos de sistemas bipiridínicos con grupos carboxílicos permiten realizar el anclaje covalente sobre nanoestructuras de TiO_2 de manera exitosa (N. J. Castellanos *et al.*, 2013; Martínez *et al.*, 2018).

4.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

4.1.1. Preparación del sistema catalítico MoO_2Cl_2 -Bipy/ NT- TiO_2 .

Para la preparación del catalizador se utilizó la metodología desarrollada en trabajos anteriores en el CICAT (N. J. Castellanos *et al.*, 2013; Martínez, 2015). En primer lugar, se realizó la sililación del ligando bipiridínico, para ello se dispersaron en un balón de fondo redondo de dos bocas, 0,5 mmol (0,120 g) del ácido 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (1) en 40 mL de benceno anhidro y se adicionó 0.5 mmol (0.102 g)

del agente sililante bistrimetilsilil-urea (2), la mezcla se dejó reaccionar por cuatro horas en reflujo a una temperatura de 85°C, luego se filtró y el líquido filtrado se evaporó en vacío y a temperatura de 85°C obteniéndose un sólido de color blanco, 4,4'-dicarbotrimetilsililato-2-2'-bipiridina (3).

El sólido resultante (0,5 mmol de 4,4'-dicarbotrimetilsililato-2,2'-bipiridina) se disolvió en benceno anhidro (40 mL) y se agregó 0,5 mmol de MoO₂Cl₂ (4). La mezcla se dejó reaccionar por cuatro horas y se observó la formación de una disolución transparente. Pasado el tiempo de reacción se evaporó el disolvente en vacío y se obtuvo producto sólido blanco, MoO₂Cl₂-4,4'-dicarbotrimetilsilil- 2,2'-bipiridina (5).

El anclaje del del complejo MoO₂Cl₂-4,4'-dicarbotrimetilsilil-2,2'-bipiridina se realizó adicionando 0,294 g (0,5 mmol) del complejo a una solución de 40 mL de benceno anhidro y 1 g de NT-TiO₂ previamente deshidratado en vacío por 12 horas a 110 °C. La suspensión se dejó reaccionar por 12 horas a temperatura ambiente. La disolución se filtró, el sólido se lavó cuidadosamente con benceno anhidro, 2 veces con 30 mL obteniéndose el producto final de la reacción, MoO₂Cl₂-Bipy/NT-TiO₂ (6), ver figura 29.

Los reactivos empleados en este proceso fueron adquiridos comercialmente (Merck, Sigma-Aldrich, J.T. Baker) y las reacciones de síntesis se realizaron en una línea estándar de vacío y atmosfera de N₂.

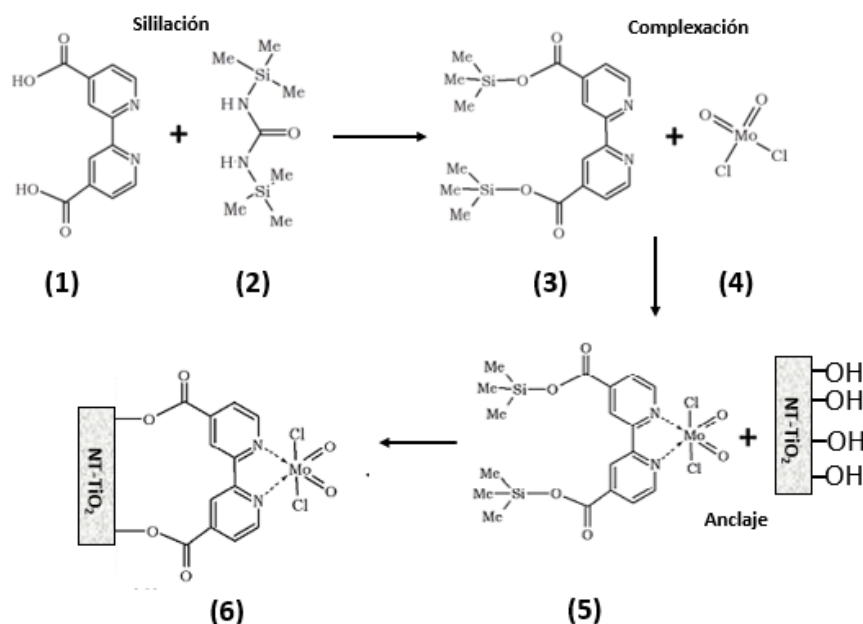


Figura 29. Esquema de la síntesis del complejo MoO₂Cl₂-Bipy/NT-TiO₂(Martínez, 2015).

4.1.2. Caracterización del complejo MoO₂Cl₂-Bipy/NT-TiO₂.—El material preparado fue analizado espectroscópicamente mediante IR (usando un espectrómetro Bruker Tensor 27) y Uv-vis de reflectancia difusa (espectrómetro UV-Vis RD de Shimadzu UV 2401PC). Se empleó el analizador termogravimétrico TA 2050, con una rampa de calentamiento de 10°C/min, bajo flujo de N₂, desde 30°C a 900°C, para calcular la cantidad de unidades activas ancladas en las nanoestructuras de TiO₂. Para corroborar el valor obtenido, se realizó la digestión de 100 mg del material con una mezcla 1:2 de ácido nítrico/ácido fluorhídrico (20mL) durante 2 horas a 90°C con agitación constante a 300 rpm, la mezcla fue aforada con agua Tipo I hasta 50 mL, posteriormente se realizó el análisis elemental de molibdeno por absorción atómica utilizando un equipo Thermo S Series.

4.2. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

4.2.1. Caracterización del complejo MoO₂Cl₂-Bipy: FT-IR. Compuesto sólido sililado se caracterizó mediante FT-IR; en la figura 30 se observa la presencia del grupo trimetilsililo [-Si-(CH₃)₃] al identificarse vibraciones a 854 y 767 cm⁻¹, y la vibración del enlace Si-O a 1062 cm⁻¹, junto con el grupo metilo (-CH₃), con las señales a 2961 cm⁻¹ y 2901 cm⁻¹ asociadas con el estiramiento asimétrico y simétrico del metilo, y la señal 1363 cm⁻¹ asociada a la flexión del metilo. La señal de estiramiento del enlace C=C del anillo piridínico se evidencia 1602 cm⁻¹, y el del enlace C=N a 1557 cm⁻¹. Por otro lado, la vibración del enlace C-H del anillo, el alargamiento se presenta a 3112 cm⁻¹ y flexión (C-H) fuera del plano se observa a 850 cm⁻¹ (N. Castellanos, 2011).

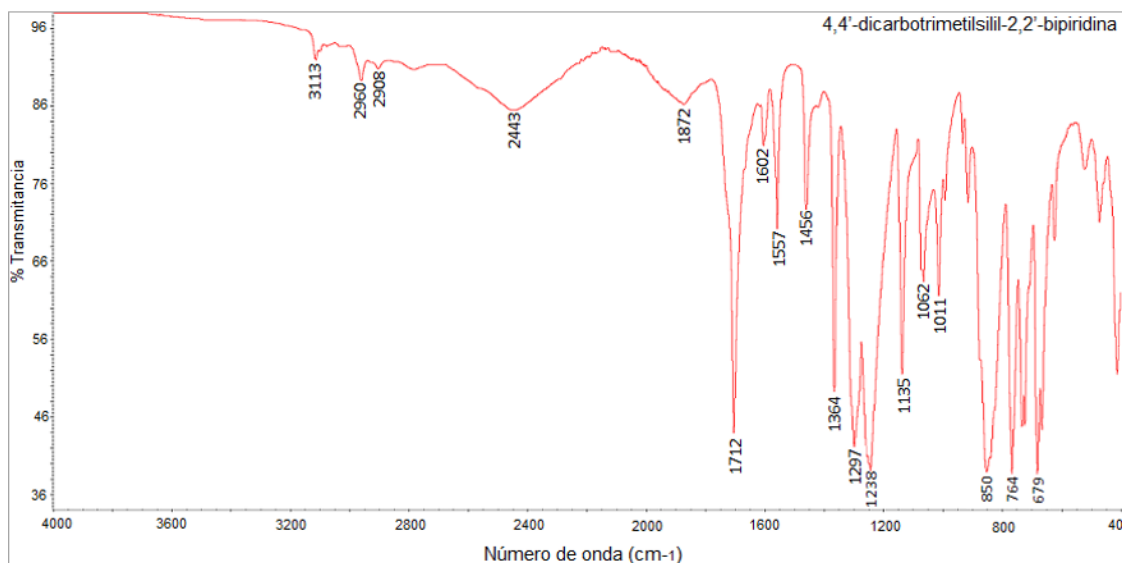


Figura 30. Espectro infrarrojo de la 4,4'-dicarboxitrimetilsilil-2,2'-bipiridina.

Tabla 8. Resumen de las principales señales IR de la 4,4'-dicarboxitrimetilsilil-2,2'-bipiridina.

Tipo de vibración	Número de onda (cm ⁻¹)
Estiramiento C=O carboxílico	1712
Estiramiento C-O	1456 1297
Deformación C-H del anillo piridínico	3113
Estiramiento C=C y C=N del anillo	1602 1557
Vibración C-H fuera del plano	1135 1062 1011
Estiramiento CH ₃	2960
Vibración Si-(CH ₃) ₃	1238 850 764
Vibración Si-O-C	1135
Tensión bipiridínicos C=N-CH	2443

El espectro IR del complejo MoO₂Cl₂-Bipiridina se indica en la figura 31, se observa la presencia de la banda del enlace dioxo Mo(=O)₂ a 944 cm⁻¹ (alargamiento asimétrico) y 916 cm⁻¹ (alargamiento simétrico). Asimismo, se mantienen las bandas de los enlaces Si-(CH₃)₃ y Si-O-C, un poco desplazadas a números de ondas más bajos.

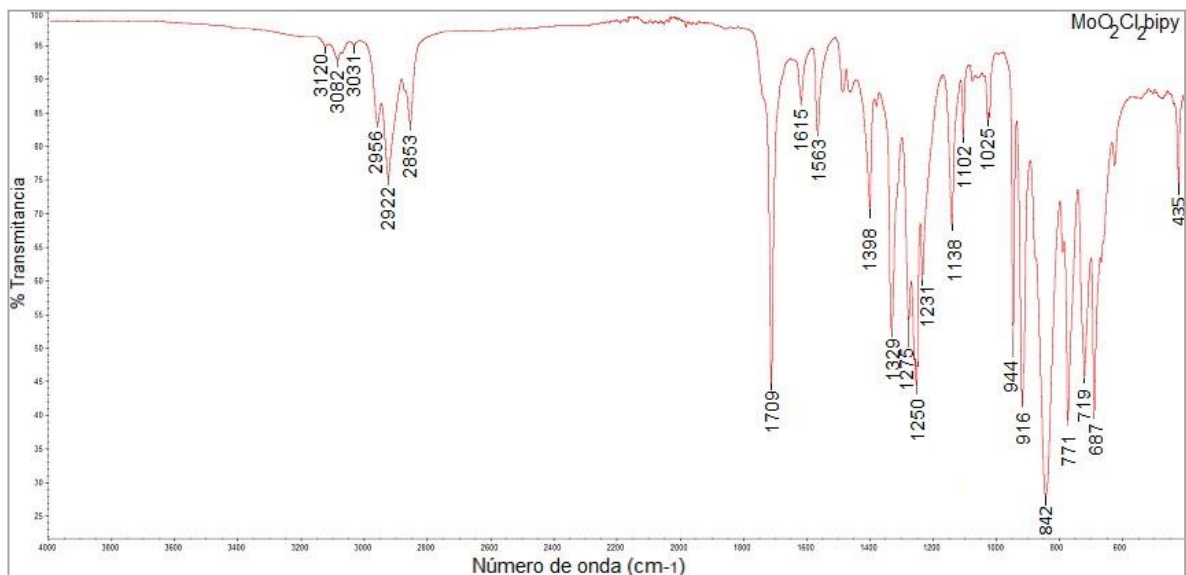


Figura 31. Espectro infrarrojo del MoO₂Cl₂-4,4-dicarbotrimetilsil-2,2'-bipiridina.

Tabla 9. Resumen de las principales señales IR del dioxo-dicloro(molibdeno-
(dicarbotrimetilsililato-2,2- bipyridina.

Tipo de vibración	Número de onda (cm ⁻¹)
Vibraciones de tensión Mo=O	944
	916
Tensión C-H fuera del plano	1138
Tensión C=O	1709
Estiramiento C=C y C=N del anillo.	1615
	1563
Estiramiento enlace C-O	1398
	1275
Tensión bipyridinicos C=N-CH	2853
	2922
Tensión enlace C-H	2956
Vibración Si-(CH ₃) ₃	1231
	842
	771
Vibración Si-O-C	1131

4.2.2. Caracterización del complejo MoO₂Cl₂-Bipy anclado sobre NT-TiO₂: FT-IR. En la Tabla 10 se presenta el resumen del espectro de infrarrojo obtenido para el complejo soportado en NT-TiO₂ (complexación). En este se siguen observando las bandas del enlace Mo=O a 947 cm⁻¹ y 916 cm⁻¹, mientras que las vibraciones de los enlaces correspondientes al grupo funcional Si-(CH₃)₃ y los enlaces Si-O-C ya no se observan, lo que nos indicaría que el anclaje se da mediante reacciones de los iones OH⁻ presentes en la superficie de las nanoestructuras y el grupo funcional trimetilsilil presente en el complejo. El espectro de infrarrojo se muestra en el anexo 16.

Tabla 10. Resumen de las principales señales FTIR del catalizador MoO₂Cl₂Bipy/NT-TiO₂.

Tipo de vibración	Número de onda (cm ⁻¹)
Vibraciones de tensión Mo=O	947
Mo=O	916
Tensión C-H fuera del plano	1143
Tensión C=O	1743
Estiramiento C=C y C=N del anillo	1616
	1558
Vibraciones simétricas y asimétricas COO ⁻	1290
	1249
Vibración TiCOO ⁻	1404

4.2.3. Caracterización del complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{-Bipy/NT-TiO}_2$: Análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopia de absorción atómica (A.A.).

Mediante el análisis termogravimétrico, en la figura 32 se observa el perfil de descomposición térmica del sistema $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{-Bipy/TiO}_2$. La primera etapa a temperaturas inferiores a 100°C corresponde a la deshidratación del agua fisisorbida y para temperaturas hasta 250°C corresponde a la deshidroxilación del soporte y la eliminación de solventes físioadsorbidos. La segunda etapa, entre 320°C y 530°C , está asociada a la descomposición del complejo anclado. En este caso, el porcentaje de pérdida de masa sería del 11,1% ($0,212 \text{ mmol MoO}_2/\text{g NT-TiO}_2$).

Para corroborar la información obtenida por TGA se realizó el análisis elemental de molibdeno por absorción atómica, previamente se realizó la digestión de 100 mg del sistema $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{-Bipy/NT-TiO}_2$ con una mezcla 1:2 de ácido nítrico/ácido fluorhídrico (20 mL) durante 2 horas. El resultado obtenido por el método de AA fue de $0,201 \text{ mmol MoO}_2/\text{g NT-TiO}_2$.

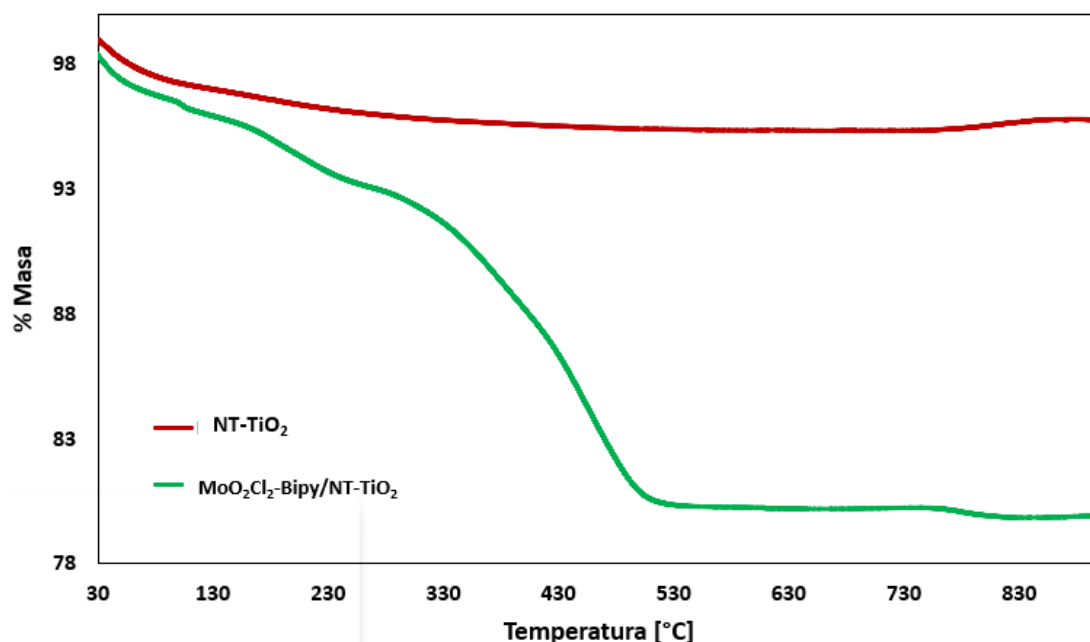


Figura 32. Perfil termogravimétrico (TGA) del complejo MoO₂Cl₂-Bipy soportado en NT-TiO₂.

4.2.4. Caracterización del complejo MoO₂Cl₂-Bipy/NT-TiO₂: UV-Vis-RD. En la figura 33 se muestra el espectro UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis RD) del complejo MoO₂Cl₂-Bipy anclado a NT-TiO₂. Se presenta una banda intensa de absorción correspondiente al band-gap del TiO₂ entre los 240 y 400 nm y cerca de los 540 nm se observa una ligera banda de absorción producto de las transiciones tipo $n \rightarrow \pi^*$ del grupo Mo=O (Günyar *et al.*, 2010). La amplitud de esta banda estaría relacionada con la cantidad de unidades activas MoO₂ ancladas sobre el soporte, que en este caso fue de 0,2 mmol MoO₂/NT-TiO₂ (Martínez, 2015).

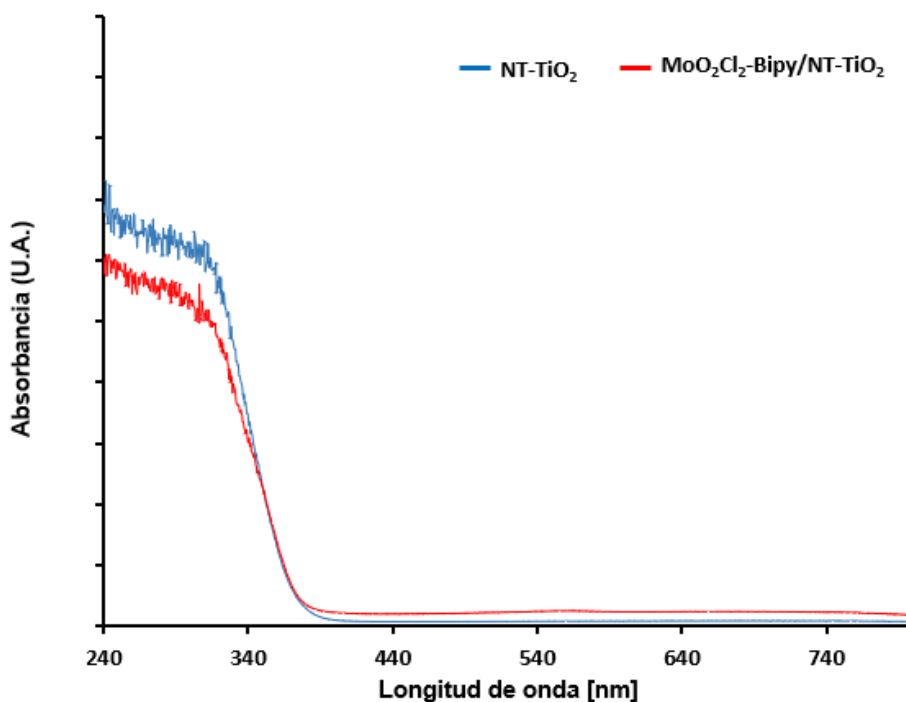


Figura 33. Espectro UV-Vis-RD de las nanoestructuras de TiO_2 y del complejo MoO_2Cl_2 -Bipy anclado sobre NT- TiO_2 .

5. REACCIONES DE OXIDACIÓN SELECTIVA DE α -PINENO Y (R)-(+)-LIMONENO MEDIANTE LA TRANSFERENCIA DE ÁTOMOS DE OXÍGENO.

Los monoterpenos como el α -pineno y el (R)-(+)-limoneno son componentes principales de aceites esenciales de plantas aromáticas. La oxidación de estos terpenos en la posición olefínica produce epóxidos que son materia prima adecuada para la producción compuestos útiles en la industria alimentaria, farmacéutica y de química fina, ver figuras 34-35 que indican la familia de compuestos oxigenados posibles.

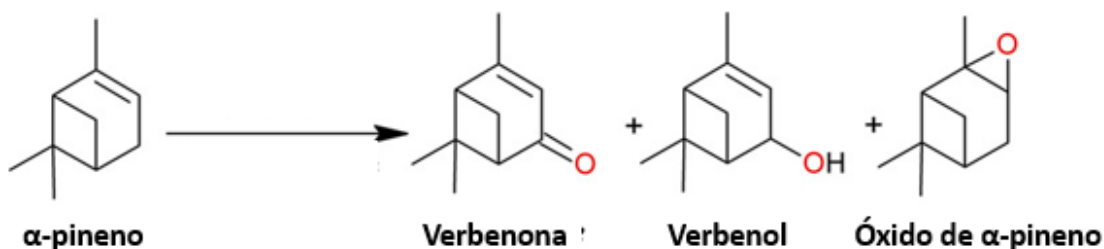


Figura 34. Principales productos de oxidación del α -pineno.

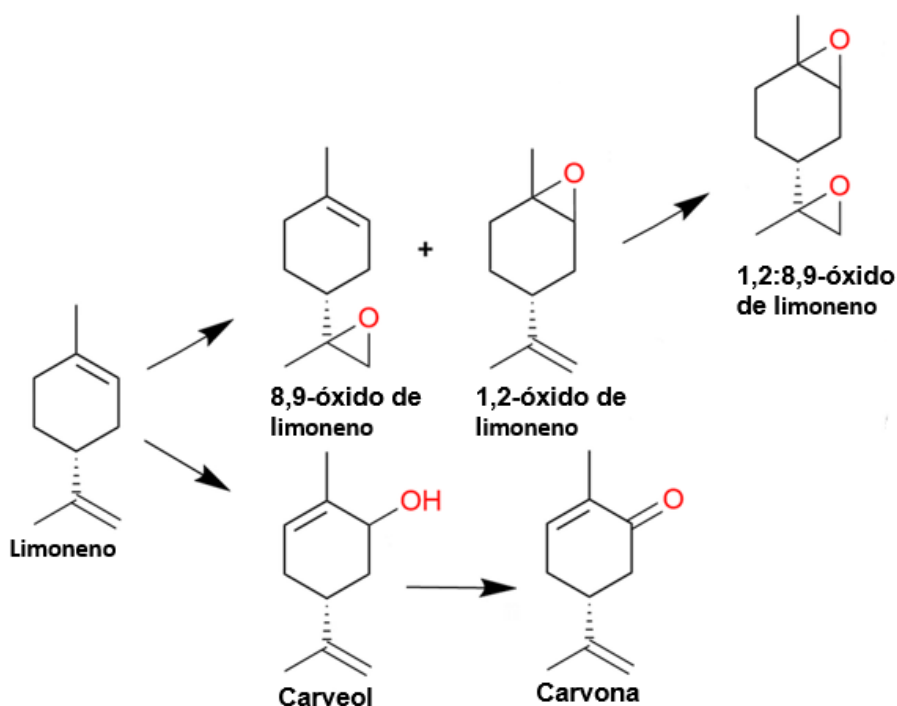


Figura 35. Principales productos de oxidación de (R)-(+)-limoneno.

Investigaciones realizadas en el CICAT han demostrado que el complejo $\text{MoCl}_2\text{O}_2(4,4'$ -dicarboxilato-2,2'-bipiridina) anclado en nanotubos de TiO_2 realiza la TAO fotoinducida para la oxidación selectiva de olefinas y algunos monoterpenos olefínicos con oxígeno molecular como oxidante primario y usando acetonitrilo como solvente. En estas reacciones, el complejo dioxo-Mo $\{\text{Mo}(=\text{O})_2\}$ dona un átomo de oxígeno a la molécula de alqueno, el $\text{Mo}^{(\text{VI})}(=\text{O})_2$, se reduce a $\text{Mo}^{(\text{IV})}=\text{O}$, generando un sitio vacante que luego

es reoxigenado por O₂ en la oscuridad. Además, se ha logrado identificar algunas de las especies intermedias [Mo(O)(O₂)], formadas después de la reoxigenación con oxígeno molecular, por espectroscopias FT-IR, Raman, ¹³C RNM y EPR (Martínez Q. *et al.*, 2022).

Con el fin de evaluar la capacidad del sistema dioxo-Mo soportado en NT-TiO₂ para transferir átomos de oxígeno y formar selectivamente (>80%) los epóxidos de los monoterpenos, se propone estudiar esta reacción catalítica usando el dióxido de carbono supercrítico como solvente para aumentar la eficiencia de la reacción, por tal razón el sistema de reacción con CO₂ supercrítico se usará para realizar las oxidaciones selectivas de α-pineno y (R)-(+)-limoneno con el MoCl₂O₂(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina)/NT-TiO₂ usando O₂ y luz UV-Vis.

5.1. FOTO-OXIDACIÓN SELECTIVA DE A-PINENO.

5.1.1. Metodología experimental. En la oxidación selectiva del α-pineno en CO₂ supercrítico se evaluó el efecto de la de la temperatura, presión y masa de catalizador. Inicialmente la velocidad de agitación se mantuvo constante a 100 rpm (20% por encima de la velocidad mínima de agitación N_{Rm}), mientras se varió la temperatura (40 °C y 60°C), la presión (80 bar, 140 bar y 180 bar) y masa de catalizador MoO₂Cl₂Bipy/NT-TiO₂ (0,2 mmol MoO₂/g) (30, 60, 100, 150 y 200 mg).

En la tabla 11 se indican las condiciones de reacción usadas según la P y T usadas. Las reacciones duraron 3 h y se tomaron alícuotas cada hora, las cuales fueron analizadas por cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID). Se emplearon dos (2) luces LEDs con una longitud de onda de 365 nm y una potencia de 6 W (cada una). A

continuación, se presenta el resumen de las condiciones de operación de los ensayos realizados.

La oxidación selectiva del α -pineno en CO_2 supercrítico se desarrolló empleando $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Bipy}/\text{NT-TiO}_2$ (0,2 mmol MoO_2/g) como catalizador en presencia de oxígeno molecular. Se evaluó el efecto de la variación de la temperatura, presión y masa de catalizador. En estas pruebas experimentales, la velocidad de agitación se mantuvo constante a 100 rpm (20% por encima de la velocidad mínima de agitación N_{Rm}) mientras que la temperatura (40 °C y 60°C), presión (80 bar, 140 bar y 180 bar) y masa de catalizador (30 mg, 60 mg, 100 mg, 150 mg y 200 mg) se variaron en diferentes puntos.

Las reacciones se realizaron durante 3 h y se tomaron alícuotas cada hora, las cuales fueron analizadas por cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID). Se emplearon dos (2) luces LEDs con una longitud de onda de 365 nm y una potencia de 6 W (cada una). A continuación, se presenta el resumen de las condiciones de operación de los ensayos realizados.

Tabla 11. Condiciones de operación de los ensayos realizados.

Condiciones de reacción	Condiciones de T(°C) y P(bar)				
	40 - 80	40 - 140	60 -140	40 -180	60 - 180
Volumen solución reactor (mL)	131,3	223,1	216,1	240	225,8
Concentración terpeno (reactivo) (M)	6,17	6,17	6,17	6,17	6,17
Volumen de terpeno (mL)	10	10	10,0	10,0	10,0
Moles de terpeno	0,063	0,063	0,063	0,063	0,063
Concentración inicial del terpeno en el reactor (M)	0,470	0,277	0,286	0,257	0,273
Volumen de CO ₂ (mL)	108,8	200,6	193,6	217,5	203,3
Volumen de O ₂ (mL)	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
% V/V O ₂ /CO ₂	11,5	6,2	6,5	5,7	6,1

Una vez se llegó a las condiciones de presión y temperatura requeridas para la realización de los ensayos, el medio de reacción se mantuvo durante 1 hora con agitación y sin iluminación, esto con el fin de brindarle un periodo de estabilización al sistema y mejorar la interacción de las sustancias involucradas. El volumen de reacción de cada ensayo varía debido a que los cambios de temperatura y presión modifican el volumen de CO₂ requerido para llegar a las condiciones de operación establecidas. Se observa que, al aumentar la temperatura a una presión constante el volumen requerido de CO₂ disminuye, a una mayor temperatura las moléculas de CO₂ se mueven más rápido y aumenta el número de colisiones contra las paredes del reactor y otras moléculas, incrementando la presión ya que el recipiente es de volumen rígido, logrando conseguir la presión deseada con un menor volumen de CO₂. Este efecto se relaciona con la Ley de Gay-Lussac (Hadiningrum & Muldani, 2018). Los parámetros de reacción dependientes del volumen de CO₂ como, %VO₂/VCO₂, volumen de solución (mL), concentración inicial del terpeno en el reactor (M), también

son afectados por el volumen de CO₂ requerido para llegar a las condiciones de operación y también tienden a disminuir con el aumento de la temperatura a una presión constante, mientras que otros parámetros relacionados con el sustrato (α -pineno) se mantienen constantes como, moles del terpeno y concentración del terpeno, ya que estos dependen del volumen de α -pineno añadido al reactor al inicio del proceso y de la pureza del reactivo ((-)- α -Pineno, Sigma-Aldrich, $\geq 97\%$).

5.1.2. Resultados y discusión.

5.1.2.1. Ensayos blancos. Para comprobar la actividad catalítica (capacidad de oxotransferencia) del sistema MoO₂Cl₂Bipy/NT-TiO₂, se realizaron los siguientes blancos con α -pineno en scCO₂ (P = 80 bar y T= 40 °C):

- reacción de α -pineno con radiación y sin catalizador.
- reacción de α -pineno con catalizador (100 mg) y sin radiación.
- reacción de α -pineno con soporte (NT-TiO₂, 100 mg) y sin complejo de Mo anclado.
- reacción de α -pineno con catalizador (100 mg) y sin O₂.

Los ensayos se realizaron con las condiciones presentadas en la Tabla 11, durante estas pruebas se observó el fenómeno de opalescencia crítica cerca a los 80 bar y 40°C, fenómeno que se observa en las cercanías del punto crítico de la mezcla debido a las enormes fluctuaciones de la densidad del CO₂ en esta zona que causan una gran dispersión de la luz y le da el aspecto opaco a la solución (Zubkov & Romanov, 1988)

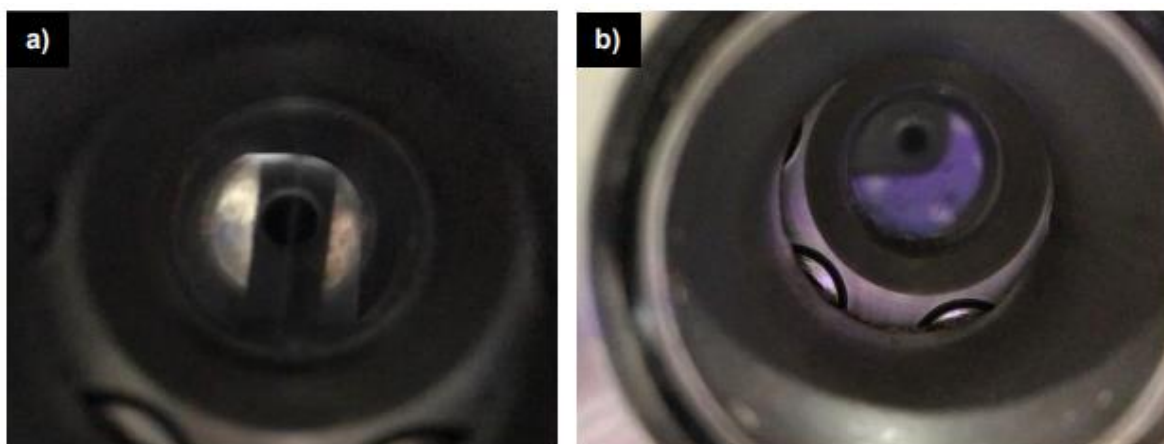


Figura 36. Medio de reacción: a) sin opalescencia (refleja la luz y se puede ver al otro lado de la ventana), 140 bar y 40°C; b) con opalescencia (no se refleja la luz, actúa como un espejo y no permite ver al otro lado de la ventana, 80 bar y 40°C.

En la Tabla 12 se presentan los resultados de los ensayos blancos realizados. Durante las 3 h de reacción. Se observa un porcentaje de conversión muy bajo ($10\% <$) para todos los blancos. Indicando que para que ocurra la reacción TAO fotoinducida es necesario la presencia del catalizador ($\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Bipy}/\text{NT-TiO}_2$), del agente oxidante (O_2) y la radiación ($\lambda=365 \text{ nm}$).

Tabla 12. Resultados de los blancos en la reacción de α -pineno a 80 bar y 40°C.

Catalizador	Oxígeno molecular	$\lambda=365 \text{ nm}$	Conversión (%)	Selectividad (%)	
				Epóxido	Cetona
Sí	No	Sí	1,3	85	15
NT-TiO ₂	Sí	Sí	6	15	85
Sí	Sí	No	1,8	77	23
No	Sí	Sí	4,2	19	81

En el caso de la presencia del soporte (NT-TiO₂) con oxígeno molecular y radiación UV-Vis (365 nm), la selectividad está orientada hacia la formación de la verbenona (85 %) como resultado de un mecanismo fotoinducido de radicales mediado por los nanotubos de dióxido de titanio, que al ser irradiados con fotones con una energía igual o superior a la diferencia energética entre sus bandas de valencia y conducción (Band-Gap: 3,2 eV), genera la formación de radicales como el anión superóxido (O₂⁻) que iniciarían la oxidación del α -pineno (Ochoa Rodríguez *et al.*, 2021; Ouidri *et al.*, 2010; Sébastien, 2012).

Al emplear el catalizador MoO₂Cl₂Bipy/NT-TiO₂ con O₂ y sin luz, se obtiene una baja conversión que podría estar asociada al hecho de que a una alta presión se generarían radicales O₂⁻ y O⁻ al colisionar el scCO₂ y O₂, provocando esta ligera oxidación del terpeno (Dury, Centeno, *et al.*, 2003; Dury, Gaigneaux, *et al.*, 2003; Michorczyk *et al.*, 2012).

En el último ensayo blanco se evidencia que una pequeña parte del α -pineno logra oxidarse en presencia de la radiación, esto sería resultado del comportamiento fotoquímico de olefinas cíclicas como el α -pineno que presentan un sutil grado de flexibilidad sobre su doble enlace para la formación de productos de oxidación (Cao, 1984; Kropp, 1969), presentando una mayor selectividad hacia la formación de la verbenona (81%).

Al aumentar la presión de los ensayos blancos a 140 bar manteniendo constante la temperatura, se observa la misma tendencia de los resultados anteriores, con algunas ligeras modificaciones en la conversión, esto se debería a una modificación en las propiedades de transporte del CO₂, ver Tabla 15, y la ausencia del fenómeno de opalescencia al sobrepasar el punto crítico de la mezcla.

Tabla 13. Resultados de los blancos en la reacción de α -pineno a 140 bar y 40°C.

Catalizador	Oxígeno molecular	$\lambda=365$ nm	Conversión (%)	Selectividad (%)	
				Epóxido	Cetona
Sí	No	Sí	2,8	86	14
NT-TiO ₂	Sí	Sí	12	20	80
Sí	Sí	No	6	78	22
No	Sí	Sí	10,4	18	82

Tabla 14. Resumen de las propiedades de transporte del scCO₂ (Jenzer, 2001).

Presión (bar)	Densidad (g/cm ³)	Viscosidad (P)	Coefficiente de difusión (cm ² /s)
80	0,45	$2,8 \times 10^{-4}$	$4,2 \times 10^{-4}$
140	0,78	$6,2 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$

5.1.2.2. Evaluación del efecto de la velocidad de agitación en las reacciones de oxidación fotoinducida de α -pineno en scCO₂. La evaluación del efecto de la velocidad de agitación en la conversión y selectividad se realizó en las condiciones de operación presentadas en la Tabla 11 para 140 bar y 40 °C, usando 100 mg de catalizador. Se tomó como referencia el valor de N_{Rm} (83 rpm) calculado en la etapa de diseño y se establecieron 5 puntos para evaluar su efecto (50, 75, 100, 150 y 200 rpm).

En la figura 37 se indican los resultados observados para cada velocidad. Cuando esta toma valores entre 50 y 100 rpm, la conversión aumenta con el incremento de la velocidad, indicando un mejoramiento en la interacción entre las partículas, facilitando el transporte de las especies reactivas y del O₂ desde

el seno del fluido al catalizador, pasando de una conversión de **29.8 %** al **69.4%**. Al cambiar la velocidad de 100 rpm a 150 rpm, no se observa un cambio en la conversión, pasando de (69.4%) a (68.9%), esto sugiere que en este rango de velocidades se garantiza la ausencia de limitaciones difusionales de transporte de masa interpartícula y se asegura un movimiento turbulento que proporcione el adecuado contacto entre las partículas; condición ideal para sistemas heterogéneos en donde la reacción está controlada por la difusión (Beckman, 2003). Al pasar a una mayor velocidad de agitación (200 rpm), se observó una disminución de la conversión manteniendo constante la selectividad (80%), este comportamiento permite suponer que, a velocidades cercanas o mayores a 200 rpm, el movimiento del fluido dentro del reactor se vuelve caótico y posiblemente parte del catalizador se quedaría incrustado en las ventanas del reactor, disminuyendo la masa disponible del catalizador en el medio de reacción. Los resultados observados a 200 rpm son similares a los medidos cuando se usa una menor masa (30 mg) de catalizador y una velocidad de agitación de 100 rpm, usando 140 bar, 40°C, ver figura 38, en la cual se observa una relación directa entre la masa del catalizador y la conversión manteniendo constante la velocidad de agitación.

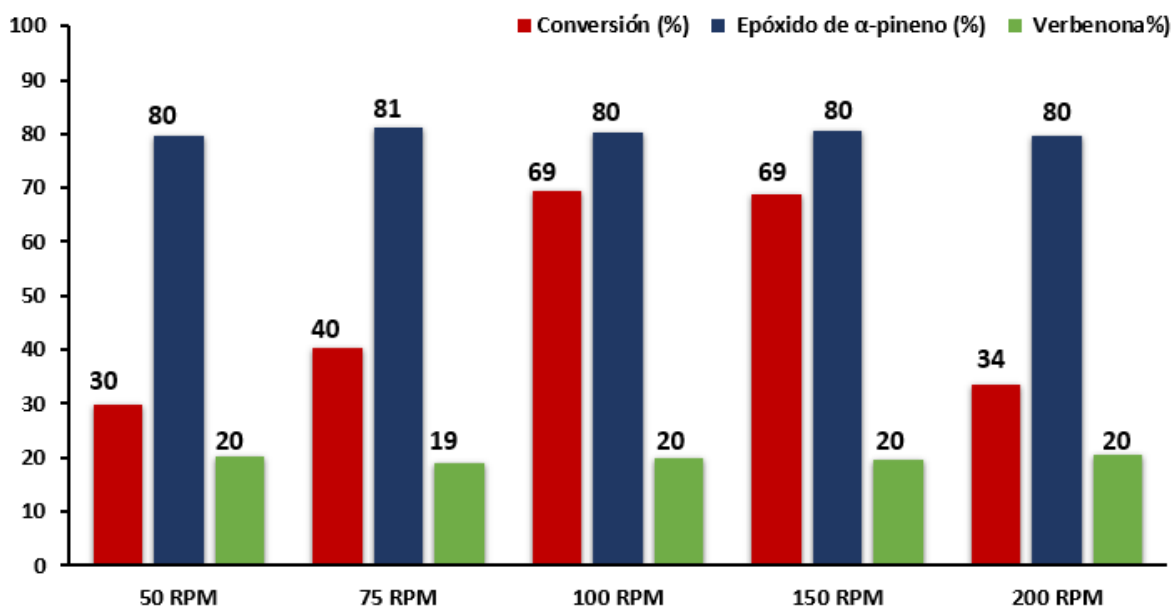


Figura 38. Conversión y selectividad de la oxidación de α -pineno en $scCO_2$ a 140 bar y 40°C variando la velocidad de agitación.

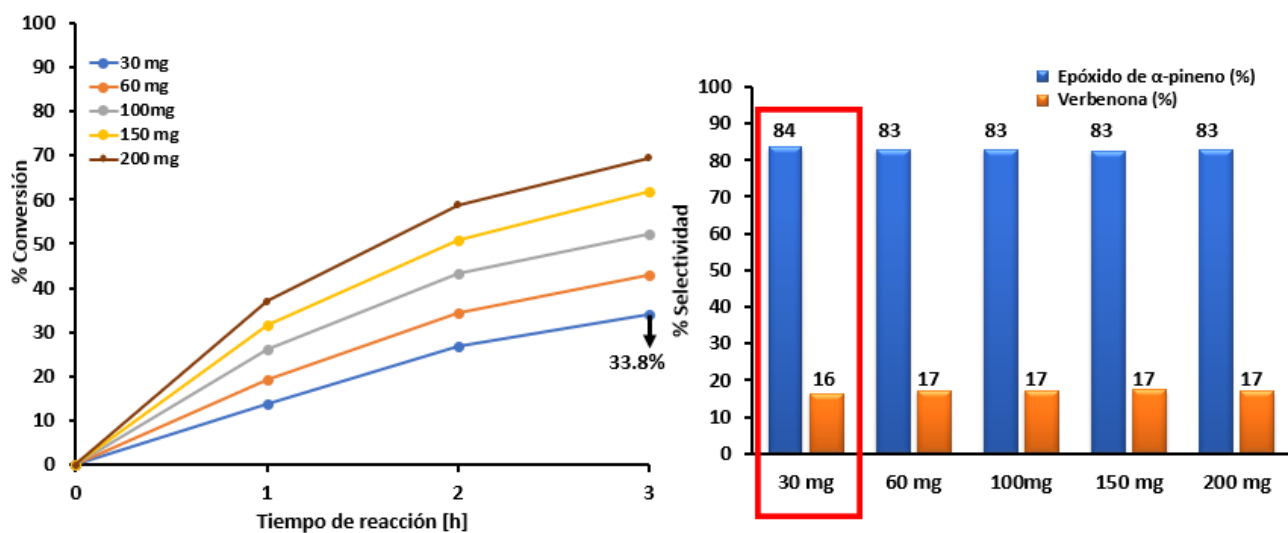


Figura 37. Conversión y selectividad de la oxidación de α -pineno en $scCO_2$ a 140 bar y 40 °C, 100 rpm.

5.1.2.3. Evaluación del efecto de la presión, temperatura y masa de catalizador en las reacciones de oxidación fotoinducida de α -pineno en $scCO_2$. Inicialmente se modificó la masa del catalizador ($MoO_2Cl_2Bipy/NT-TiO_2$) para identificar la masa que genera un efecto sombra en el fotoreactor de trabajo. Se tomaron 5 masas: 30, 60, 100, 150 y 200 mg, y se realizó la oxidación del α -pineno en $scCO_2$. La figura 39 muestra la conversión en función de la masa de catalizador, cuando $P = 80$ bar y $T = 40^\circ C$, ver Tabla 11. Se observa que a partir de 100 mg no hay una diferencia significativa en la conversión del terpeno, luego el efecto apantallamiento por parte del catalizador a 80 bar y $40^\circ C$, se manifiesta por encima de 100 mg ya el incremento de la conversión es ligero para las masas de 150 y 200 mg. No se observa una gran diferencia durante la primera hora en la conversión con 100, 150 y 200 mg; a 2h la diferencia entre 150 y 200 mg es ligera, y a las 3h la diferencia entre las 3 masas es observable. Este comportamiento puede estar relacionado con limitaciones en la transferencia de masa del oxígeno molecular hacia la superficie del catalizador que no permiten la reoxidación completa de la unidad catalítica reducida [$MoO(O_2)$] que se manifiesta en el cambio de la selectividad observada con el aumento de la masa. Dado que la selectividad del epóxido disminuyó, producto de la reacción TAO (Martínez *et al.*, 2018), y aumento el producto por vía radicales (O_2), la verbenona, formados en la superficie del soporte, sugiriendo que hay una limitación difusional del O_2 hacía el centro activo del catalizador, el grupo metaloxo, ver Tabla 16. Para las condiciones de operación (80 bar y $40^\circ C$), el $scCO_2$ cuenta con una viscosidad (η) cercana a 2.8×10^{-4} P, su coeficiente de difusión (D) ronda los $4,2 \times 10^{-4}$ cm^2/s , y su densidad (ρ) se aproxima a $0,45 g/cm^3$, la cual es inferior a la del α -pineno = $0,86 g/cm^3$; esta diferencia de densidades podría estar dificultando el transporte de las especies reactivas, ya que el $scCO_2$ es quien actúa como medio difusivo en la reacción.

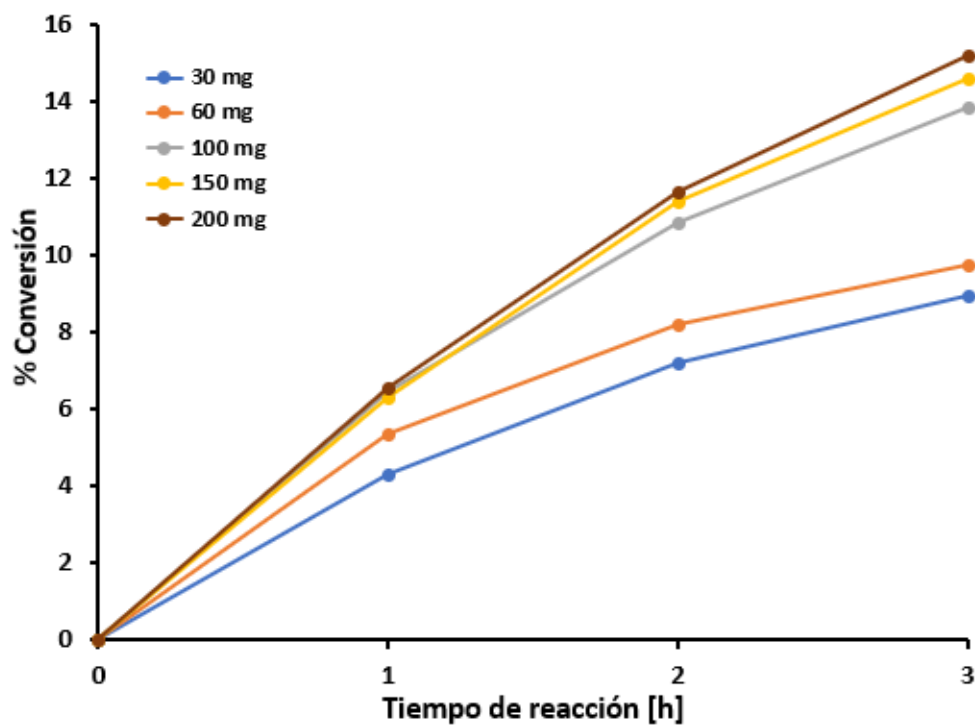


Figura 39. Conversión de α -pineno en la foto-oxidación con scCO₂ (80 bar, 40 °C), 3h.

Tabla 15. Resumen de las reacciones de oxidación a 80 bar y 40 °C.

Masa de catalizador (mg)	Conversión (%)	Selectividad (%)	
		Epóxido	Cetona
30	8,9	84	16
60	9,7	80	20
100	13,8	79	21
150	14,6	65	35
200	15,2	48	52

Las figuras 40 y 41 muestran los valores de la conversión y selectividad de los ensayos realizados con α -pineno variando la temperatura (40 °C y 60°C) y la masa (30, 60, 100,

150 y 200 mg) con presión constante a 140 bar. Se observa un aumento lineal de la conversión con respecto a la masa de catalizador, indicando que no se presenta apantallamiento por parte del catalizador a estas condiciones de presión y temperatura, presentándose una selectividad hacia el epóxido constante. Al aumentar la temperatura se observa un ligero incremento en el porcentaje de conversión, para una masa de catalizador de 200 mg un valor de 73.7% a 60°C y de 69.4% a 40 °C, además, la selectividad hacia el epóxido disminuyó de 83 a 77%%. El incremento de la temperatura en un proceso isobárico conlleva a una disminución de la densidad y viscosidad del scCO₂, a la vez que aumenta el valor del coeficiente de difusión de este fluido (Gourgouillon *et al.*, 1998; Moulton *et al.*, 2015; Onyebuchi *et al.*, 2018; Stahl & Gerard, 1985). Al reducirse la densidad y la viscosidad del scCO₂, ver Tabla 17, la solubilidad de este compuesto en el terpeno se hace menor, limitando el transporte del terpeno hacia los átomos de oxígeno presentes en el centro (MoO₂) del catalizador, responsable de la oxidación TAO, para la formación del epóxido. Sin embargo, al encontrarse en el sistema oxígeno molecular y presentarse un aumento en el coeficiente de difusión, posiblemente se estarían formando radicales O₂⁻, debido al O₂ adsorbido en la superficie del soporte del catalizador que promueven la oxidación del α-pineno vía radicalaria, dando lugar a la formación de la verbenona. Por ello, se estaría dando un incremento en la conversión y una modificación de la selectividad al variar la temperatura de 40 °C a 60 °C, aun cuando son variaciones muy pequeñas (menor del 10%). Se debe tener en cuenta que a la presión de 140 bar, los cambios de la temperatura entre 40 y 60 °C no desplazan el CO₂ de la zona de estado supercrítico, manteniendo una capacidad para disolver el O₂ y el α-pineno, pero con algunas variaciones en sus propiedades de transporte, reflejándose en conversión y selectividad (Jenzer, 2001).

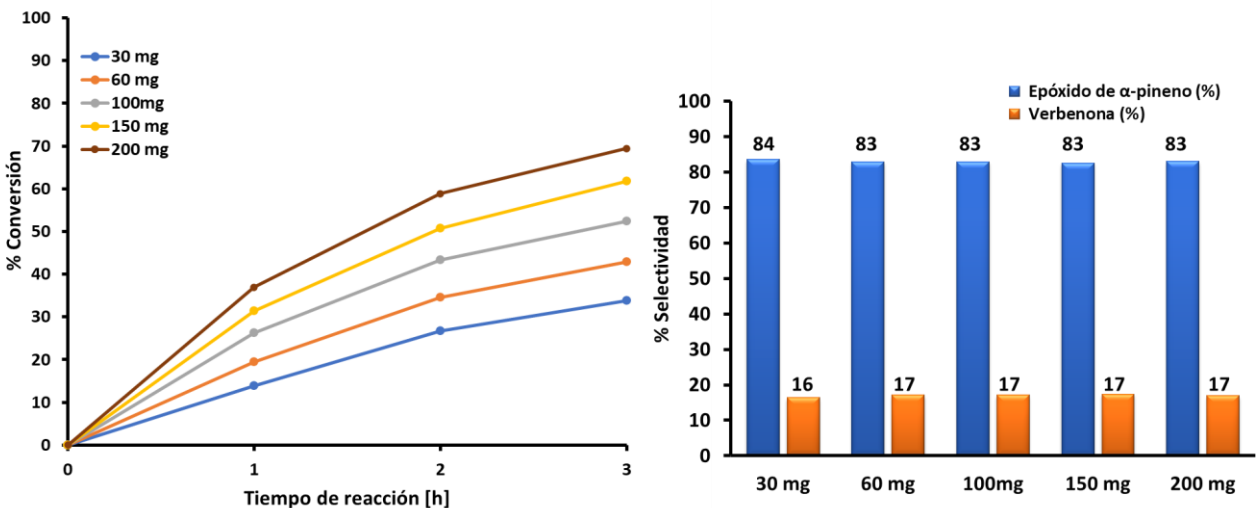


Figura 40. Conversión y selectividad del α -pineno en la foto-oxidación con $scCO_2$, 100 rpm, 140 bar y 40 °C

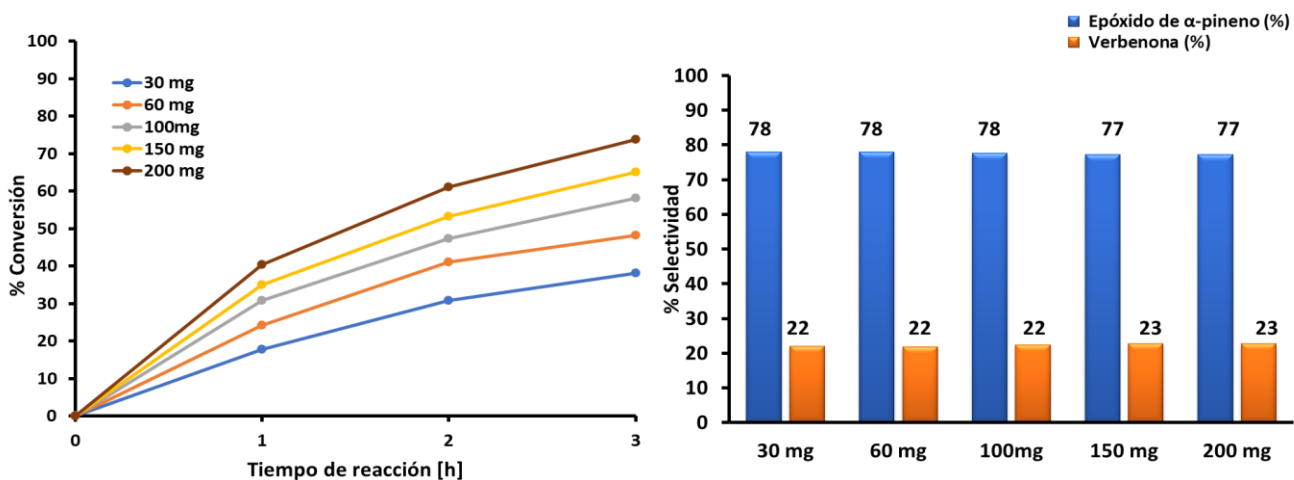


Figura 41. Conversión y selectividad del α -pineno en la foto-oxidación con $scCO_2$, 100 rpm, 140 bar y 60°C.

Tabla 16. Densidad del $scCO_2$ a 140 bar (Onyebuchi *et al.*, 2018).

Temperatura (°C)	Densidad (g/cm ³)
40	0,78
60	0,59

Al aumentar la presión de operación de 140 bar a 180 bar se evidencia que, a mayor temperatura se produce un incremento en el porcentaje de conversión del terpeno (77%), pero disminuye la selectividad del epóxido, ver figuras 42 y 43. Los cambios

en la conversión desde 140 bar (40, 60°C) a 180 bar (40, 60°C) son ligeros a las 3 h de reacción, aumentó ligeramente en un 3-4%, mientras que la selectividad varía entre en un 4-6%. Estos resultados posiblemente se deben a una modificación de las propiedades de transporte con el cambio de presión y temperatura, así, al aumentar la presión se incrementa la densidad y la viscosidad lo que podría suponer una mejor solubilidad del α -pineno en el CO₂, facilitando el transporte de la especie catalítica para la oxidación vía TAO, no obstante, cuando el fluido se vuelve muy viscoso dificultaría el transporte de las partículas ralentizando el paso de los átomos de oxígeno del centro catalítico hacia del terpeno y favoreciendo la formación del radical O₂ superficial, dando lugar a la formación de la verbenona, por lo tanto, se obtiene una mayor conversión pero una menor selectividad hacia el epóxido, observándose una mayor variación en la selectividad con los cambios de temperatura a presión constante, puesto que las densidades a 60 °C ($\rho \approx 0.6 \text{ g/cm}^3$ a 140 bar; $\rho \approx 0.7 \text{ g/cm}^3$ a 180 bar (Onyebuchi *et al.*, 2018)), son menores que la del terpeno ($\rho = 0.858 \text{ g/cm}^3$, $\eta = 2.2 \times 10^{-2} \text{ P}$, a condiciones normales), disminuyendo la solubilidad del CO₂ en el terpeno, mientras que a una menor temperatura (40°C) las densidades del scCO₂ son más cercanas al α -pineno. Ver Tabla 17.

Tabla 17. Resumen de las propiedades de transporte de scCO₂ a 40°C (Tenorio, 2013a; Welton, 2015).

Presión (bar)	Densidad (g/cm³)	Viscosidad (P)
140	0,78	6,2 X 10 ⁻⁴
180	0,82	7,3 X 10 ⁻⁴

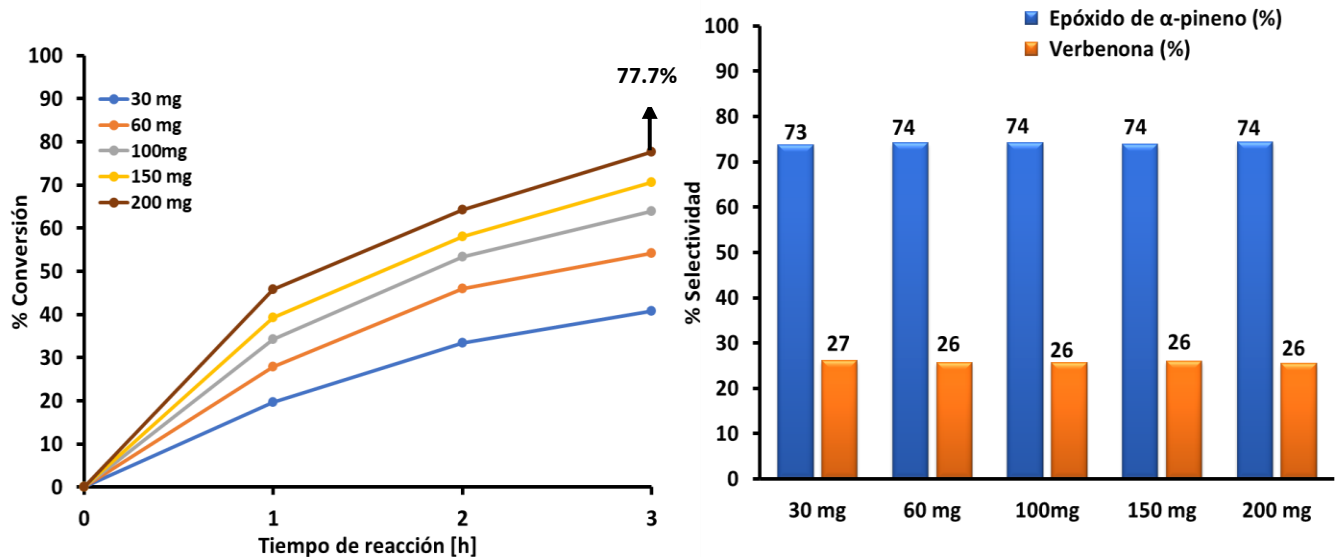


Figura 42. Conversión y selectividad del α -pineno en la foto-oxidación con $scCO_2$, 100 rpm, 180 bar y 40 °C.

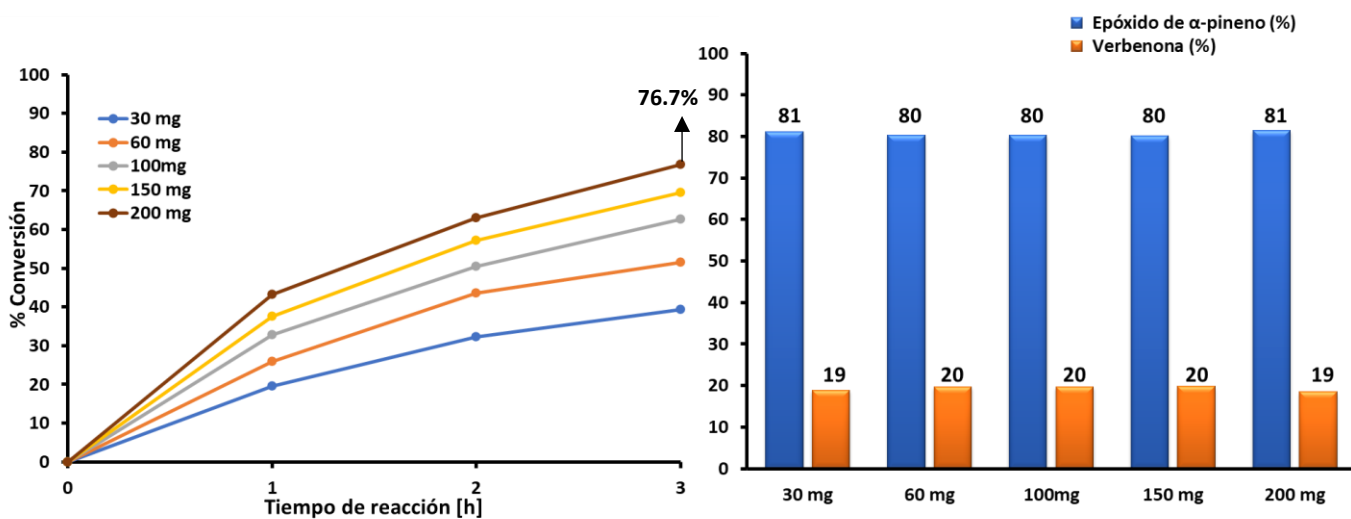


Figura 43. Conversión y selectividad del α -pineno en la foto-oxidación con $scCO_2$, 100 rpm, 180 bar y 60 °C.

Para evaluar la reproducibilidad de las reacciones catalíticas se realizaron dos replicas con cambios de presión y temperatura, además de la masa del catalizador (100 mg y

200 mg). Las reacciones se llevaron a cabo por 3 horas. La desviación estándar de estos ensayos señala que los resultados obtenidos para las reacciones de oxidación selectiva de α -pineno en scCO₂ son reproducibles, ver Tabla 18. La variabilidad en el porcentaje de conversión para los ensayos a 140 bar supera en un (1) punto a los observados a 180 bar, para las dos temperaturas. Sin embargo, en todos los casos los resultados se encuentran muy próximos a la media, ver Tabla 19, y las variaciones se deberían a errores aleatorios inherentes a la reacción como, toma y preparación de la alícuota, y la tolerancia del instrumento de medición (cromatógrafo de Gas CG Agilent 6890 PLUS). Tomando esto en consideración, se puede establecer que la reacción de oxidación del α -pineno usando scCO₂ como solvente es reproducible en las condiciones de presión y temperaturas evaluadas.

Tabla 18. Resumen ensayos a 100 mg y 200 mg.

Ensayo	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Masa catalizador (mg)	% Conversión	% Selectividad Epóxido de α -pineno	% Selectividad verbenona	Desviación estándar %Conversión	Desviación estándar %S. Epóxido de α -pineno	Desviación estándar %S. Verbenona
1	40	140	100	52.4	82.9	17.1			
2	40	140	100	48.9	84.2	15.8			
3	40	140	100	49.6	83.8	17.2			
							1.83	0.67	0.78
1	40	140	200	69.5	83.0	17.0			
2	40	140	200	65.5	83.2	16.8			
3	40	140	200	66.7	82.8	17.2			
							2.03	0.20	0.20
1	60	140	100	58.1	77.6	22.4			
2	60	140	100	59.4	76.8	23.2			
3	60	140	100	57.6	78.8	21.2			
							0.94	1.01	1.01
1	60	140	200	73.7	77.2	22.8			
2	60	140	200	74.8	76.2	23.8			
3	60	140	200	71.8	77.2	22.8			
							1.52	0.59	0.59

Continuación Tabla 18.

Ensayo	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Masa catalizador (mg)	% Conversión	% Selectividad Epóxido de α -pineno	% Selectividad verbenona	Desviación estándar %Conversión	Desviación estándar %S. Epóxido de α -pineno	Desviación estándar %S. Verbenona
1	40	180	100	62.6	80.3	19.7			
2	40	180	100	64.3	80.8	19.2			
3	40	180	100	62.7	80.4	19.6			
							0.94	0.28	0.28
1	40	180	200	76.7	81.5	18.5			
2	40	180	200	75.6	80.2	19.8			
3	40	180	200	74.9	79.2	20.8			
							0.90	1.14	1.14
1	60	180	100	63.9	74.3	25.7			
2	60	180	100	65	73.8	26.2			
3	60	180	100	65.3	74.8	25.2			
							0.71	0.50	0.50
1	60	180	200	77.7	74.5	25.5			
2	60	180	200	78.6	72.3	27.7			
3	60	180	200	77.3	73.2	26.8			
							0.67	1.10	1.10

Tabla 19. Media aritmética de los ensayos a 100 mg y 200 mg.

Temperatura (°C)	Presión (bar)	Masa catalizador (mg)	Media %Conversión	Media %S. Epóxido de α -pineno	Media %S. Verbenona
40	140	100	50.3	83.63	16.69
40	140	200	67.2	83.01	16.99
60	140	100	58.3	77.73	22.25
60	140	200	73.4	76.87	23.12
40	180	100	63.21	80.49	19.51
40	180	200	75.73	80.29	19.68
60	180	100	64.74	74.29	25.71
60	180	200	77.86	73.32	26.66

5.2. OXIDACIÓN SELECTIVA DE (R)-(+)-LIMONENO.

5.2.1. Metodología experimental. La metodología utilizada para la oxidación selectiva del (R)-(+)-limoneno (Sigma-Aldrich, 97%) con O₂ en CO₂ supercrítico fue similar a la usada con el α -pineno.

- Catalizador: MoO₂Cl₂-Bipy/NT-TiO₂ (0,2 mmol MoO₂/g NT-TiO₂).
- Tiempo de reacción: 3 horas, toma de alícuota cada hora.
- Longitud de onda: 365 nm.
- Potencia LED: 6W

Se evaluó el efecto de la temperatura (40°C y 60 °C), presión (80 bar-140 bar-180 bar) y masa de catalizador (100 mg y 200 mg). En estas pruebas experimentales, la velocidad de agitación se mantuvo constante a 100 rpm.

La Tabla 20 presenta el resumen de las condiciones de operación de los ensayos realizados.

Tabla 20. Condiciones de operación de los ensayos realizados para la oxidación del (R)-(+)-limoneno, variando la presión y temperatura del CO₂ supercrítico

Condiciones de reacción	Condiciones de T(°C) y P(bar)				
	40 - 80	40 - 140	60 - 140	40 - 180	60 - 180
Volumen solución reactor (mL)	135	208,9	197,9	236	225,7
Concentración terpeno (reactivo) (M)	6,00	6,00	6,00	6,00	6,00
Volumen de terpeno (mL)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Moles de terpeno	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06

Concentración inicial del terpeno en el reactor (M)	0,46	0,29	0,30	0,25	0,27
Volumen de CO ₂ (mL)	112,5	186,4	175,4	213,5	203,2
Volumen de O ₂ (mL)	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
% V/V O ₂ /CO ₂	11,1	6,7	7,1	5,9	6,2

5.2.2. Resultados y discusión.

5.2.2.1. Ensayos blancos. Para evaluar la actividad catalítica (oxotransferencia) del sistema MoO₂Cl₂Bipy/NT-TiO₂, se realizaron los siguientes blancos con (R)-(+)-limoneno en scCO₂ (P = 140 bar y T= 40 °C):

- reacción de α-pineno con radiación y sin catalizador.
- reacción de α-pineno con catalizador (100 mg) y sin radiación.
- reacción de α-pineno con soporte (NT-TiO₂, 100 mg) y sin complejo de Mo anclado.
- reacción de α-pineno con catalizador (100 mg) y sin O₂.

Los ensayos se realizaron con las condiciones presentadas en la Tabla 21. El comportamiento observado de las reacciones blanco es similar al exhibido por el α-pineno, es decir, para que ocurra la reacción TAO se requiere la presencia del catalizador oxígeno y luz. En las reacciones blanco las conversiones fueron menores el 10%, y la presencia del soporte (NT-TiO₂) favorece la formación de radicales generando productos de oxidación alílica (carvona y carveol) al usar radiación UV-Vis.

Tabla 21. Resultados ensayos blancos (R)-limoneno.

Catalizador	O ₂	λ=365 nm	Conversión (%)	Selectividad (%)				
				1,2-epóxido	8,9-epóxido	Diepóxido	Carvona	Carveol
Sí	No	Sí	2,3	83	-	10	7	-
NT-TiO ₂	Sí	Sí	10,2	11	5	4	68	12
Sí	Sí	No	5,5	65	7	4	17	7
No	Sí	Sí	8,4	9	7	6	63	15

5.2.2.2. Evaluación del efecto de la velocidad de agitación en las reacciones de oxidación fotoinducida de (R)-limoneno en scCO₂. Las condiciones de operación usadas para evaluar el efecto de la velocidad de agitación en la conversión y selectividad de la oxidación del (R)-(+)-limoneno en scCO₂ se indican en la Tabla 20 a presión de 140 bar y 40 °C, usando 100 mg de catalizador. Los puntos evaluados fueron (50,75,100,150, 200 rpm).

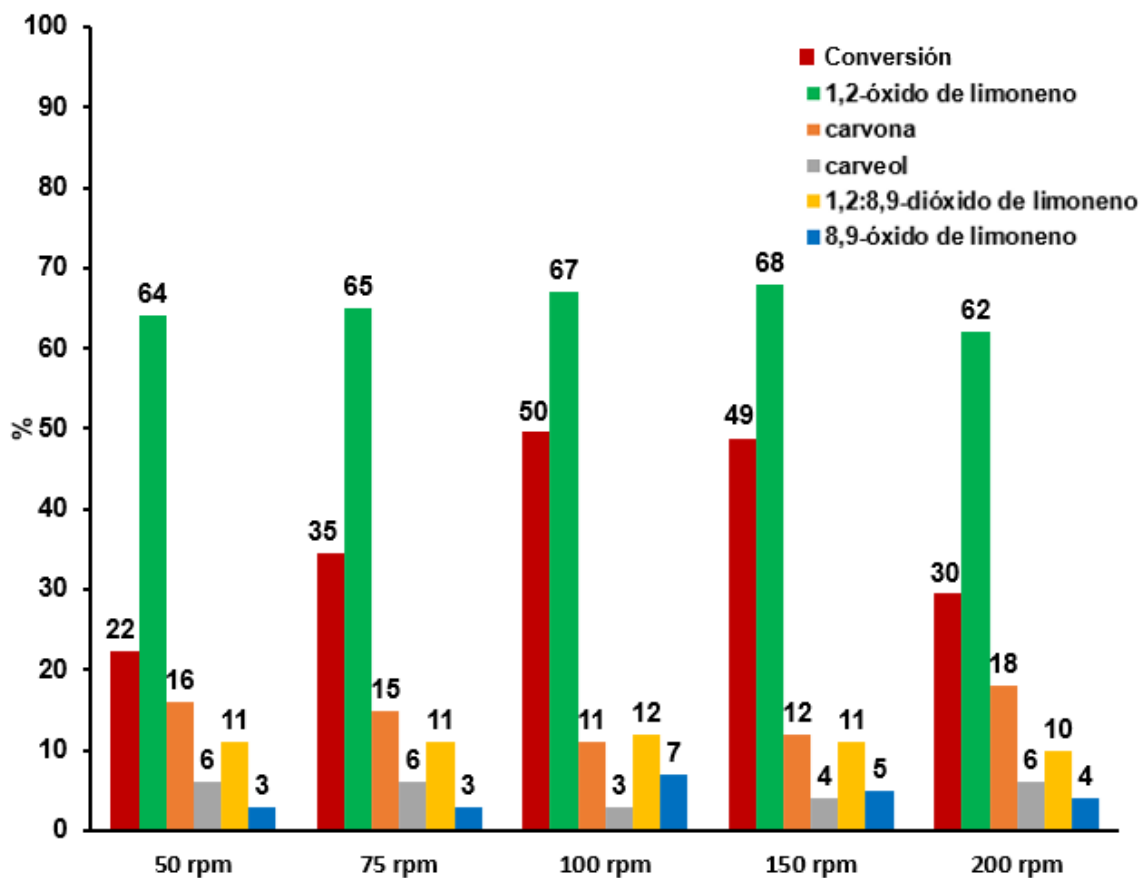


Figura 44. Conversión y selectividad de la oxidación de (R)-limoneno en scCO₂ a 140 bar y 40°C variando la velocidad de agitación.

Se observa que la velocidad tiene un efecto en la conversión y selectividad, la conversión aumenta con el incremento de la velocidad hasta los 100 rpm, evidenciando que se facilita el transporte de las especies reactivas y del O₂ desde el seno del fluido al catalizador, ver figura 44. La selectividad del epóxido es más alta para 100 (49,6%) y 150 rpm (48,7%), indicando que el O₂ accede al centro reducido de Mo y hay

ausencia de limitaciones difusionales de masa interpartícula y asegurando la suspensión del catalizador en el medio reacción. Mientras que un aumento en la velocidad de agitación (200 rpm) se presenta un régimen turbulento, cuyo movimiento caótico desplazando el sólido hacia las ventanas, reduciendo la cantidad de catalizador en el fluido. Se resalta aquí la formación del dióxido de limoneno (1,2:8,9), indicando la transferencia del átomo de oxígeno hacia los 2 dobles enlaces, hecho que no ocurre cuando se realiza la TAO fotoinducida a presión atmosférica y usando acetonitrilo como solvente. Además, se observa la presencia del 8,9 oxido de limoneno, lo cual aumenta la selectividad hacia los productos de transferencia de oxígeno. Finalmente, se observa la formación de productos de la oxidación alílica, los cuales se incrementa cuando hay flujo turbulento.

5.2.2.3. Evaluación del efecto de la presión, temperatura y masa de catalizador en las reacciones de oxidación fotoinducida de (R)-(+)-limoneno en scCO₂. En la Tabla 22 se presentan los resultados de la conversión y selectividad observados en los ensayos, en los cuales se modificó la presión, temperatura y masa de catalizador en la oxidación de (R)-(+)-limoneno, En el caso de las reacciones realizadas a 80 bar y 40°C, no se observa una gran diferencia en la conversión al duplicar la masa de catalizador (100 mg: 23,5%; 200 mg: 26,5 %), posiblemente se estarían presentando limitaciones en la transferencia de masa del O₂ hacia la superficie del catalizador que no permiten la reoxidación de la unidad catalítica [MoO(O₂)] dado que la selectividad favorece los productos vía oxidación alílica (carvona y carveol), por la generación de aniones superóxido (O₂⁻). Al incrementar la presión de operación (140 bar y 180 bar) y duplicar la masa del catalizador se aprecia un incremento en la conversión del limoneno. Adicionalmente, se observa una mayor selectividad hacia los productos vía TAO 1,2-óxido de limoneno, diepóxido (1,2-), (8,9-) y 8,9-óxido de limoneno. En este caso, la epoxidación en el doble enlace posición (1,2), con mayor densidad electrónica, se ve favorecida frente a la posición (8,9) que es más accesible pero menos rica en electrones, y da una baja selectividad hacia el diepóxido, siendo el 1,2-óxido de limoneno con una selectividad mayor al 60% el producto principal. Asimismo, al alejarnos del punto crítico del CO₂ mejoramos las propiedades del transporte del scCO₂ facilitando el paso de los átomos de oxígeno del centro catalítico hacía el limoneno y el transporte del O₂ hacia el material reducido MoO(IV), que en presencia de O₂ es capaz de reoxidarse y continuar con el proceso de oxidación vía TAO.

Tabla 22. Resumen reacciones de oxidación de (R)-(+)-limoneno en scCO₂.

Presión (bar)	Temperatura (°C)	Masa catalizador (mg)	% conversión	Selectividad				
				% 1,2- epóxido	% 8,9- epóxido	% diepóxido	% carvona	% carveol
80	40	100	23,5	23	2	5	58	12
140	40	100	48,5	67	7	12	11	3
140	60	100	54,6	62	6	9	16	7
180	40	100	61,6	68	13	6	10	3
180	60	100	62,5	58	5	7	16	14
80	40	200	26,5	20	1	6	60	13
140	40	200	64,6	63	10	13	10	4
140	60	200	70,3	58	9	8	17	8
180	40	200	73,5	64	16	5	11	4
180	60	200	75,5	60	4	5	18	13

Con el aumento de la temperatura se aprecia un ligero incremento en la conversión, siendo más notable a menor presión (~ 6% para 140 bar y ~ 2% para 180 bar), mientras que la selectividad hacia los productos vía TAO disminuye. Este comportamiento es respuesta a los cambios de densidad y viscosidad de la mezcla que pueden limitar el transporte de las especies activas del catalizador hacia el terpeno y facilitar la formación de O₂⁻ y HO⁻, que incrementan la selectividad de la carvona y carveol, resultados similares a los observados con el α-pineno.

6. CONCLUSIONES.

Se diseñó y construyó un reactor de alta presión que permite realizar reacciones de oxotransferencia fotoinducida del (-)- α -pineno y (R)-(+)-limoneno empleando CO₂ supercrítico como solvente y un complejo de dioxo-Mo soportado sobre nanotubos de TiO₂ como catalizador. El sistema construido permite realizar las reacciones hasta una presión de 3500 psi (241 bar), presión máxima soportada por las ventanas de zafiro, y una temperatura no mayor a 200 °C sin afectar la integridad del sistema integral de reacción (fotoreactor y accesorios) y la seguridad del operador.

Las condiciones de presión y temperatura del CO₂ supercríticas evaluadas permite que el catalizador MoO₂Cl₂Bipy/NT-TiO₂ sea activo y selectivo para la epoxidación del (-)- α -pineno y (R)-(+)-limoneno con O₂ y CO₂ supercrítico como solvente.

La modificación de la presión y de la temperatura afecta las propiedades de transporte y solubilidad del CO₂, influyendo en la selectividad y conversión de la reacción de oxidación de los monoterpenos. A presiones entre 140 y 180 bar con una temperatura superior a la temperatura crítica del CO₂, se observó una reducción de las limitaciones difusionales, usando una velocidad de agitación entre 100 y 150 rpm; Igualmente, en estas condiciones de presión no se observa un efecto de apantallamiento por parte del catalizador.

El aumento de temperatura de la reacción desplaza ligeramente la selectividad de la reacción hacía los productos de oxidación alílica, con pequeños cambios de conversión, mientras que el incremento de la presión conlleva a un aumento en la conversión del monoterpeno manteniendo una selectividad mayor al 80% hacia los productos vía TAO. Asimismo, las reacciones presentan mejores resultados a velocidades de agitación cercanas a N_{Rm} , y su impacto es mayor en la conversión del terpeno que en la selectividad.

BIBLIOGRAFÍA

- AFSHAN, S.; ROSSI, B. y GARDNER, L. Strength enhancements in cold-formed structural sections — Part I: Material testing. En: Journal of Constructional Steel Research [en línea]. Abril, 2013. vol. 83 [consultado el 19, septiembre, 2022], p. 177-188. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2012.12.008>>. ISSN 0143-974X.
- AMALRAJU, Dominic y DAWOOD, Shaik. Mechanical Strength Evaluation Analysis of Stainless Steel and Titanium Locking Plate for Femur Bone Fracture. En: Engineering Science and Technology an International Journal. 2012. vol. 3, no. 3, p. 381-388.
- ANDREOTTI, Gabriella y SILVERMAN, Debra T. Occupational risk factors and pancreatic cancer: A review of recent findings. En: Molecular Carcinogenesis [en línea]. 12, diciembre, 2011. vol. 51, no. 1 [consultado el 19, septiembre, 2022], p. 98-108. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1002/mc.20779>>. ISSN 0899-1987.
- ARZOUMANIAN, Henri, *et al.* Silicon-Assisted Direct Covalent Grafting on Metal Oxide Surfaces: Synthesis and Characterization of Carboxylate N,N'-Ligands on TiO₂. En: European Journal of Inorganic Chemistry [en línea]. 9, marzo, 2010. vol. 2010, no. 11 [consultado el 19, septiembre, 2022], p. 1633-1641. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1002/ejic.200901092>>. ISSN 1434-1948.
- ASME. ASME Boiler and Pressure Vessel Code (BPVC). 2017a ed. New York: The American Society of Mechanical Engineers, 2017. 1194 p.
- ASME. ASME Boiler and Pressure Vessel Code (BPVC), Section VIII. Div 1. 2017th ed. New York: The American Society of Mechanical Engineers, 2017. 799 p.
- AYRANCI, Inci y KRESTA, Suzanne M. Critical analysis of Zwietering correlation for solids suspension in stirred tanks. En: Chemical Engineering Research and Design

[en línea]. Marzo, 2014. vol. 92, no. 3 [consultado el 19, septiembre, 2022], p. 413-422. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.09.005>>. ISSN 0263-8762.

BAHNEMANN, Detlef W. Current challenges in photocatalysis: Improved photocatalysts and appropriate photoreactor engineering. En: Research on Chemical Intermediates [en línea]. Enero, 2000. vol. 26, no. 2 [consultado el 19, septiembre, 2022], p. 207-220. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1163/156856700x00255>>. ISSN 1568-5675.

BAI, Qiang y BAI, Yong. Subsea pipeline design, analysis, and installation. Massachusetts: Elsevier, 2014. 801 p. ISBN 9780123868886.

BAIKER, Alfons y MALLAT, Tamas. Towards environmentally benign catalytic oxidation. En: Catalysis Science & Technology [en línea]. 2013. vol. 3, no. 2 [consultado el 19, septiembre, 2022], p. 267. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1039/c2cy90058k>>. ISSN 2044-4761.

BAUMAN, Mark P. The adequacy of fixed asset disclosures under U.S. GAAP. En: Research in Accounting Regulation [en línea]. Noviembre, 2013. vol. 25, no. 2 [consultado el 19, septiembre, 2022], p. 149-156. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.racreg.2013.08.002>>. ISSN 1052-0457.

BAVYKIN, Dmitry , *et al.* The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes. En: Journal of Materials Chemistry [en línea]. 2004. vol. 14, no. 22 [consultado el 19, septiembre, 2022], p. 3370. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1039/b406378c>>. ISSN 1364-5501.

BECKMAN, Eric. Oxidation Reactions in CO₂: Academic Exercise or Future Green Processes? En: Environmental Science & Technology [en línea]. Diciembre, 2003. vol. 37, no. 23 [consultado el 19, septiembre, 2022], p. 5289-5296. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1021/es034540i>>. ISSN 1520-5851.

BELTRÁN, A.; GRACIA, L. y ANDRÉS, J. Density Functional Theory Study of the

Brookite Surfaces and Phase Transitions between Natural Titania Polymorphs. En: The Journal of Physical Chemistry B [en línea]. Noviembre, 2006. vol. 110, no. 46 [consultado el 19, septiembre, 2022], p. 23417-23423. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1021/jp0643000>>. ISSN 1520-5207.

BERTAGNA SILVA, Danilo, *et al.* Impact of UV-LED photoreactor design on the degradation of contaminants of emerging concern. En: Process Safety and Environmental Protection [en línea]. Septiembre, 2021. vol. 153 [consultado el 19, septiembre, 2022], p. 94-106. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.07.015>>. ISSN 0957-5820.

BLANCO, Julian. El reactor solar fotocatalítico: estado del arte. En: Solar safe water. 2005. vol. 1, no. 17, p. 277-302.

BLANCO, J., *et al.* Review of feasible solar energy applications to water processes. En: Renewable and Sustainable Energy Reviews [en línea]. Agosto, 2009. vol. 13, no. 6-7 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 1437-1445. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.08.016>>. ISSN 1364-0321.

BOURNE, Richard A., *et al.* Homogeneous photochemical oxidation via singlet O₂ in supercritical CO₂. En: Chemical Communications [en línea]. 2008. no. 37 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 4457. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1039/b806063k>>. ISSN 1364-548X.

BOURNE, Richard A, *et al.* Cleaner Continuous Photo-Oxidation Using Singlet Oxygen in Supercritical Carbon Dioxide. En: Angewandte Chemie [en línea]. 12, junio, 2009. vol. 121, no. 29 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 5426-5429. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1002/ange.200901731>>. ISSN 0044-8249.

BRUNNER, Gerd. Applications of Supercritical Fluids. En: Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering [en línea]. 15, junio, 2010. vol. 1, no. 1 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 321-342. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-073009-101311>>. ISSN 1947-5446.

ZHANG, Bao-wen; MING, Yang-fu y CAO, Yi. Sensitized photooxidation of pinenes by 9,10-dicyanoanthracene. En: *Photochemistry and Photobiology* [en línea]. Noviembre, 1984. vol. 40, no. 5 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 581-587. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1984.tb05345.x>>. ISSN 1751-1097.

Castellanos, Nelson. *Estudio del Efecto de Ligandos N-Heterocíclicos Insaturados en la Oxo-Transferencia Fotoinducida por Complejos del Tipo MoO₂Cl₂Ln/TiO₂*. Bucaramanga, 2011, 110 p. Trabajo de investigación (Doctorado en Química) Universidad Industrial de Santander.

CASTELLANOS, Nelson J., *et al.* Dioxygen activation in photooxidation of diphenylmethane by a dioxomolybdenum(VI) complex anchored covalently onto mesoporous titania. En: *Transition Metal Chemistry* [en línea]. 19, noviembre, 2012. vol. 38, no. 2 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 119-127. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1007/s11243-012-9668-2>>. ISSN 1572-901X.

CASTELLANOS, Nelson J., *et al.* Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)acetate bound to titania and complexed to molybdenum dioxide as a bidentate N,N'-ligand. Direct comparison with a bipyridyl analog in a photocatalytic arylalkane oxidation by O₂. En: *Transition Metal Chemistry* [en línea]. 20, julio, 2012. vol. 37, no. 7 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 629-637. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1007/s11243-012-9631-2>>. ISSN 1572-901X.

CHAPMAN, Adrian O., *et al.* Continuous heterogeneous catalytic oxidation of primary and secondary alcohols in scCO₂. En: *Green Chemistry* [en línea]. 2010. vol. 12, no. 2 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 310. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1039/b913434d>>. ISSN 1463-9270.

CHAPPLE, David., *et al.* The Effect of Impeller and Tank Geometry on Power Number for a Pitched Blade Turbine. En: *Chemical Engineering Research and Design* [en línea]. Mayo, 2002. vol. 80, no. 4 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 364-372. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1205/026387602317446407>>. ISSN

0263-8762.

CHAUDHARI, R. V. y RAMACHANDRAN, P. A. Three phase slurry reactors. En: AIChE Journal [en línea]. Marzo, 1980. vol. 26, no. 2 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 177-201. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1002/aic.690260202>>. ISSN 1547-5905.

CHEBBI, Rachid. Chemical reactors sequencing. En: Computer Applications in Engineering Education [en línea]. 22, abril, 2011. vol. 22, no. 2 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 195-199. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1002/cae.20545>>. ISSN 1061-3773.

CHEN, Xiaobo y MAO, Samuel S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. En: Chemical Reviews [en línea]. Julio, 2007. vol. 107, no. 7 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 2891-2959. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1021/cr0500535>>. ISSN 1520-6890.

CHONG, Ruifeng, *et al.* Selective conversion of aqueous glucose to value-added sugar aldose on TiO₂-based photocatalysts. En: Journal of Catalysis [en línea]. Mayo, 2014. vol. 314 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 101-108. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.03.009>>. ISSN 0021-9517.

CLIFFORD, Anthony y WILLIAMS, John. Introduction to Supercritical Fluids and Their Applications. En: Supercritical Fluid Methods and Protocols [en línea]. Abril, 2000. vol. 13 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 1–16. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1385/1-59259-030-6:1>>.

COKER, Akintunde. Industrial and Laboratory Reactors – Chemical Reaction Hazards and Process Integration of Reactors. En: Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants. Diciembre, 2015. [consultado el 20, septiembre, 2022], p.1095-1208. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/b978-0-08-094242-1.00021-8>>.

CONSTABLE, David J. C.; CURZONS, Alan D. y CUNNINGHAM, Virginia L. Metrics to

'green' chemistry—which are the best? En: *Green Chem.* [en línea]. 2002. vol. 4, no. 6 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 521-527. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1039/b206169b>>. ISSN 1463-9270.

CORMA, Avelino, *et al.* New Heterogenized Gold(I)-Heterocyclic Carbene Complexes as Reusable Catalysts in Hydrogenation and Cross-Coupling Reactions. En: *Advanced Synthesis & Catalysis* [en línea]. Septiembre, 2006. vol. 348, no. 14 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 1899-1907. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1002/adsc.200606163>>. ISSN 1615-4169.

CROUCH, Ian, *et al.* Glasses and ceramics. En: *The Science of Armour Materials* [en línea]. Septiembre, 2017. [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 331–393. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100704-4.00007-4>>

DAVIS, James; BATES, Eleanor y MAYTON, Rebecca. (2001). Ionic liquids as sequestering agents for CO₂. En: *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* [en línea]. Abril, 2001.vol. 221. p. U577–U577.

DENG, Yaocheng, *et al.* Nanohybrid Photocatalysts for Heavy Metal Pollutant Control. En: *Nanohybrid and Nanoporous Materials for Aquatic Pollution Control* [en línea]. [s.l.]: Elsevier, 2019 [consultado el 20, septiembre, 2022]. p. 125-153. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814154-0.00005-0>>. ISBN 9780128141540.

DESIMONE, Joseph. Practical Approaches to Green Solvents. En: *Science* [en línea]. 2, agosto, 2002. vol. 297, no. 5582 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 799-803. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1126/science.1069622>>. ISSN 1095-9203.

DIAMANTOUDIS, A. Th y KERMANIDIS, Th. Design by analysis versus design by formula of high strength steel pressure vessels: a comparative study. En: *International Journal of Pressure Vessels and Piping* [en línea]. Enero, 2005. vol. 82, no. 1 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 43-50. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2004.06.001>>. ISSN 0308-0161.

- DURY, Frederick, *et al.* An attempt to explain the role of CO₂ and N₂O as gas dopes in the feed in the oxidative dehydrogenation of propane. En: *Catalysis Today* [en línea]. Junio, 2003. vol. 81, no. 2 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 95-105. Disponible en Internet: <[https://doi.org/10.1016/s0920-5861\(03\)00120-2](https://doi.org/10.1016/s0920-5861(03)00120-2)>. ISSN 0920-5861.
- DURY, Frederick; GAIGNEAUX, Emmanuel y RUIZ, Paul. The active role of CO₂ at low temperature in oxidation processes: the case of the oxidative dehydrogenation of propane on NiMoO₄ catalysts. En: *Applied Catalysis A: General* [en línea]. Marzo, 2003. vol. 242, no. 1 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 187-203. Disponible en Internet: <[https://doi.org/10.1016/s0926-860x\(02\)00516-1](https://doi.org/10.1016/s0926-860x(02)00516-1)>. ISSN 0926-860X.
- ECKERT, Charles ; KNUTSON, Barbara y DEBENEDETTI, Pablo. Supercritical fluids as solvents for chemical and materials processing. En: *Nature* [en línea]. Septiembre, 1996. vol. 383, no. 6598 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 313-318. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1038/383313a0>>. ISSN 1476-4687.
- ERASLAN, Ahmet Nedim. Von Mises' yield criterion and nonlinearly hardening rotating shafts. En: *Acta Mechanica*, [en línea]. Abril, 2004. vol. 168, no.3 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 129–144. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1007/s00707-004-0088-z>>.
- ESPINOSA, Susana.; HEGEL, Pablo y GAÑÁN, Nicolas. (2021). Extracción y fraccionamiento supercrítico de aceites naturales. Bahía Blanca. Editorial de la Universidad Nacional del Sur, 2021.431 p.
- Everhart, Brian, *et al.* Hydrothermal synthesis of carbon nanotube-titania composites for enhanced photocatalytic performance. En: *Journal of Materials Research*, [en línea]. Junio, 2020. vol 35 no.11 [consultado el 20, septiembre, 2022], p.1451–1460. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1557/JMR.2020.97>>.
- Fasakin, Oladepo, *et al.* Preparation and physico-chemical investigation of anatase TiO₂ nanotubes for a stable anode of lithium-ion battery. En: *Energy Reports* [en línea]. Diciembre, 2020, vol. 6, [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 92–101. Disponible

en Internet: <<https://doi.org/10.1016/J.EGYR.2020.02.010>>.

FENG, Qixiang, *et al.* Quasi-static analysis of mechanical properties of Ti6Al4V lattice structures manufactured using selective laser melting. En: *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* [en línea]. Febrero, 2018, vol. 94 no. 5, [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 2301–2313. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1007/s00170-017-0932-7>>.

FUJISHIMA, Akira y XINTONG, Zhang. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. En: *Comptes Rendus Chimie* [en línea]. Mayo, 2006, vol. 9 no.5, [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 750–760. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/J.CRCI.2005.02.055>>.

GIROTTI, Sergio.; MINETTO, Silvia y NEKSA, Petter. Commercial refrigeration system using CO₂ as the refrigerant. En: *International Journal of Refrigeration* [en línea]. Noviembre, 2004, vol 27 no. 7, [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 717–723. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/J.IJREFRIG.2004.07.004>>.

GONZAGA, José. Epoxidación regioselectiva de diófilinas terpénicas mediante catalizadores heterogéneos. Madrid, 2008, 292 p. Trabajo de investigación (Doctorado en Química). Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas.

GORGES, Roger.; MEYER, Sussan y KREISEL, Günter. Photocatalysis in microreactors. En: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [en línea], octubre, 2004, vol.167, no. 2, [consultado el 20, septiembre, 2022], p.95–99. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEM.2004.04.004>>.

Gourgouillon, Didier, *et al.* Simultaneous viscosity and density measurement of supercritical CO₂-saturated PEG 400. En: *Journal of Supercritical Fluids* [en línea], junio, 1998, vol 13, no.3, [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 177–185. Disponible en Internet: <[https://doi.org/10.1016/S0896-8446\(98\)00050-3](https://doi.org/10.1016/S0896-8446(98)00050-3)>.

GRUJICIC, Mica.; BELL, William y PANDURANGAN, Bhaskar. Design and material

selection guidelines and strategies for transparent armor systems. En: *Materials & Design* [en línea]. Febrero, 2012. vol. 34 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 808-819. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.07.007>>. ISSN 0261-3069.

GRUJICIC, Mica., *et al.* A simple ballistic material model for soda-lime glass. En: *International Journal of Impact Engineering* [en línea]. Marzo, 2009. vol. 36, no. 3 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 386-401. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.ijimpeng.2008.08.001>>. ISSN 0734-743X.

GÜNYAR, Alev, *et al.* Highly soluble dichloro, dibromo and dimethyl dioxomolybdenum(VI)-bipyridine complexes as catalysts for the epoxidation of olefins. En: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* [en línea]. 1, octubre, 2010. vol. 331, no. 1-2 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 117-124. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.08.014>>. ISSN 1381-1169.

HAAS, Geoffrey y KOLIS, Joseph. Oxidation of Alkenes in Supercritical Carbon Dioxide Catalyzed by Molybdenum Hexacarbonyl. En: *Organometallics* [en línea]. Septiembre, 1998. vol. 17, no. 20 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 4454-4460. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1021/om970755n>>. ISSN 1520-6041.

HADININGRUM, Kunlestiowati y MULDANI, Ratu Fenny. Optimization of the Amount of Gas Moles Determination through Boyle's Law and Gay-Lussac's Law Experiments. En: *Journal of Physics: Theories and Applications* [en línea]. 30, septiembre, 2018. vol. 2, no. 2 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 53. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.20961/jphystheor-appl.v2i2.30666>>. ISSN 2549-7324.

HALL, Jessica, *et al.* Synthesis of antimalarialtrioxanesvia continuous photo-oxidation with $1O_2$ in supercritical CO_2 . En: *Green Chem.* [en línea]. 2013. vol. 15, no. 1 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 177-180. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1039/c2gc36711d>>. ISSN 1463-9270.

HAN, Xue y POLIAKOFF, Martyn. Continuous reactions in supercritical carbon dioxide:

- problems, solutions and possible ways forward. En: Chemical Society Reviews [en línea]. 2012. vol. 41, no. 4 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 1428. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1039/c2cs15314a>>. ISSN 1460-4744.
- HARRIS, Daniel, *et al.* (1994). Mechanism of mechanical failure of sapphire at high temperature. En: Window and Dome Technologies and Materials IV [en línea]. Septiembre, 1994, vol. 2286, [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 16–25. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1117/12.187355>>.
- HOLLAND, Frederick Anthony y CHAPMAN, Frederick. Liquid mixing and processing in stirred tanks, New York, 1996 : Reinhold publishing corporation. 319 p.
- HU, Kangkai, *et al.* Hydrothermal synthesis of a rutile/anatase TiO₂ mixed crystal from potassium titanil oxalate: crystal structure and formation mechanism. En: CrystEngComm [en línea]. Mayo, 2018, vol. 20, no. 24 [consultado el 20, septiembre, 2022], p.3363-3369. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1039/c8ce00330k>>
- IBHADON, Alex, *et al.* The design and photoreaction kinetic modeling of a gas-phase titania foam packed bed reactor. En: Chemical Engineering Journal [en línea]. Septiembre, 2007. vol. 133, no. 1-3 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 317-323. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.02.018>>. ISSN 1385-8947.
- IHRACSKA, Balazs, *et al.* Opto-mechanical design for sight windows under high loads. En: Materials & Design [en línea]. Marzo, 2017. vol. 117 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 430-444. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.12.080>>. ISSN 0264-1275.
- ISLAMOV, Alexander; IBRAGIMOVA, Eleanor y NURITDINOV, Izzatillo. Radiation-optical characteristics of quartz glass and sapphire. En: Journal of Nuclear Materials [en línea]. Mayo, 2007. vol. 362, no. 2-3 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 222-226. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2007.01.047>>. ISSN 0022-3115.

- JAVIDINEJAD, Amir. Failure Criteria. En: Essentials of Mechanical Stress Analysis [en línea]. Noviembre, 2020, [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 64–71. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1201/b17655-7>>.
- JENZER, Gregor. Supercritical fluids in amination and partial oxidation reactions. Zurich, 2011, 197p. Trabajo de investigación (Doctorado en Ciencias). Institute of Technology Zürich.
- KALYANASUNDARAM, Kuppuswamy y GRÄTZEL, Michael. Applications of functionalized transition metal complexes in photonic and optoelectronic devices. En: Coordination Chemistry Reviews [en línea]. Octubre, 1998. vol. 177, no. 1 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 347-414. Disponible en Internet: <[https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(98\)00189-1](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(98)00189-1)>. ISSN 0010-8545.
- KANDIYOTI, Rafael, *et al.* High-pressure reactor design. En: Solid Fuels and Heavy Hydrocarbon Liquids [en línea]. [s.l.]: Elsevier, 2017 [consultado el 20, septiembre, 2022]. p. 125-203. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100784-6.00004-7>>. ISBN 9780081007846.
- KNEZ, Ž., *et al.* Industrial applications of supercritical fluids: A review. En: Energy [en línea]. Diciembre, 2014. vol. 77 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 235-243. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.07.044>>. ISSN 0360-5442.
- KROPP, Paul J. Photochemistry of cycloalkenes. V. Effects of ring size and substitution. En: Journal of the American Chemical Society [en línea]. Octubre, 1969. vol. 91, no. 21 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 5783-5791. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1021/ja01049a014>>. ISSN 0002-7863.
- LATIF, Nur Hidayah Abdul; ANI, Farid Nasir y HAMDAN, Halimatun. The performance of a bench scale liquefaction of carbon dioxide. En: Jurnal Mekanikal [en línea]. Diciembre, 2009, vol. 29 [consultado el 20, septiembre, 2022], p.84–99.
- LAU, Phei Li; ALLEN, Ray W. K. y STYRING, Peter. Continuous-flow Heck synthesis of

4-methoxybiphenyl and methyl 4-methoxycinnamate in supercritical carbon dioxide expanded solvent solutions. En: Beilstein Journal of Organic Chemistry [en línea]. 17, diciembre, 2013. vol. 9 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 2886-2897. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.3762/bjoc.9.325>>. ISSN 1860-5397.

LEE, Darren S., *et al.* Continuous Photo-Oxidation in a Vortex Reactor: Efficient Operations Using Air Drawn from the Laboratory. En: Organic Process Research & Development [en línea]. 3, julio, 2017. vol. 21, no. 7 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 1042-1050. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1021/acs.oprd.7b00153>>. ISSN 1520-586X.

LEITNER, Walter. Supercritical Carbon Dioxide as a Green Reaction Medium for Catalysis. En: Accounts of Chemical Research [en línea]. Septiembre, 2002. vol. 35, no. 9 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 746-756. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1021/ar010070q>>. ISSN 1520-4898.

LI, Changjiang, *et al.* Enhanced photocatalytic hydrogen evolution activity of CuInS₂ loaded TiO₂ under solar light irradiation. En: Journal of Solid State Chemistry [en línea]. Marzo, 2015. vol. 226 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 94-100. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.02.011>>. ISSN 0022-4596.

LISNYCHA, T. V., *et al.* Hydrothermal synthesis of anatase nanoleaves and size dependence of anatase–rutile transformation upon heating. En: International Nano Letters [en línea]. 22, enero, 2016. vol. 6, no. 2 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 111-117. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1007/s40089-015-0174-3>>. ISSN 2228-5326.

LÓPEZ ZAVALA, Miguel Ángel; LOZANO MORALES, Samuel Alejandro y ÁVILA-SANTOS, Manuel. Synthesis of stable TiO₂ nanotubes: effect of hydrothermal treatment, acid washing and annealing temperature. En: Heliyon [en línea]. Noviembre, 2017. vol. 3, no. 11 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. e00456. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2017.e00456>>. ISSN

2405-8440.

- MARTÍNEZ, Henry. Estudio del grado de funcionalización del TiO₂ en el anclaje covalente de un complejo de dioxo molibdeno. Bucaramanga, 2015, 130 p. Trabajo de grado (Maestría en Química). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias.
- MARTÍNEZ, Henry, *et al.* Highly efficient epoxidation of α -pinene with O₂ photocatalyzed by dioxoMo (VI) complex anchored on TiO₂ nanotubes. En: Microporous and Mesoporous Materials [en línea]. Julio, 2018. vol. 265 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 202-210. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.02.005>>. ISSN 1387-1811.
- MARTÍNEZ, Henry, *et al.* Photo-epoxidation of cyclohexene, cyclooctene and 1-octene with molecular oxygen catalyzed by dichloro dioxo-(4,4'-dicarboxylato-2,2'-bipyridine) molybdenum(VI) grafted on mesoporous TiO₂. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical [en línea]. Noviembre, 2016. vol. 423 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 248-255. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.07.006>>. ISSN 1381-1169.
- MARTÍNEZ QUIÑONEZ, Henry, *et al.* Characterization of peroxo-Mo and superoxo-Mo intermediate adducts in Photo-Oxygen Atom Transfer with O₂. En: Catalysis Today [en línea]. Marzo, 2022. [Consultado el 20, septiembre, 2022]. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.02.016>>. ISSN 0920-5861.
- MASSA, Julio; GIRO, Julio y GIUDICI, Alejandro. Compendio de Cálculo Estructural II. *FCEFN-UNC*. En: Academia [en línea]. Abril, 2015, [Consultado el 20, septiembre, 2022], p. 384–387. Disponibles en Internet: <http://www.cat.calc_est_2_im.efn.uncor.edu/wp-content/uploads/2013/10/Cap-16_RECIPIENTES_Parte-1.pdf>
- ASHBY, Michael. Materials selection in mechanical design. Segunda edición. Londres: Elsevier, 1992, 665p.

- MICHORCZYK, Piotr; PIETRZYK, Piotr y OGONOWSKI, Jan. Preparation and characterization of SBA-1–supported chromium oxide catalysts for CO₂ assisted dehydrogenation of propane. En: *Microporous and Mesoporous Materials* [en línea]. Octubre, 2012. vol. 161 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 56-66. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.05.011>>. ISSN 1387-1811.
- MOLAK, Rafal, *et al.* Measurement of mechanical properties in a 316L stainless steel welded joint. En: *International Journal of Pressure Vessels and Piping* [en línea]. Enero, 2009. vol. 86, no. 1 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 43-47. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2008.11.002>>. ISSN 0308-0161.
- MORE, Santosh y YADAV, Ganapati. Effect of Supercritical CO₂ as Reaction Medium for Selective Hydrogenation of Acetophenone to 1-Phenylethanol. En: *ACS Omega* [en línea]. 29, junio, 2018. vol. 3, no. 6 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 7124-7132. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00001>>. ISSN 2470-1343.
- MOULTOS, Othonas, *et al.* Atomistic molecular dynamics simulations of H₂O diffusivity in liquid and supercritical CO₂. En: *Molecular Physics* [en línea]. 20, marzo, 2015. vol. 113, no. 17-18 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 2805-2814. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1023224>>. ISSN 1362-3028.
- OCHOA RODRÍGUEZ, Pablo A., *et al.* LED visible-light activated mesoporous TiO₂: A better understanding about carbon role in the photocatalytic performance of solid. En: *Catalysis Today* [en línea]. Octubre, 2020. [Consultado el 20, septiembre, 2022]. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.10.015>>. ISSN 0920-5861.
- ONYEBUCHI, Victor, *et al.* A systematic review of key challenges of CO₂ transport via pipelines. En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [en línea]. Enero, 2018. vol. 81 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 2563-2583. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.06.064>>. ISSN 1364-0321.

- OUIDRI, Siham, *et al.* Epoxidation of olefins on photoirradiated TiO₂-pillared clays. En: Applied Clay Science [en línea]. Abril, 2010. vol. 48, no. 3 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 431-437. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.01.018>>. ISSN 0169-1317.
- PÁEZ, Carlos, *et al.* Arylalkane photo-oxidation under visible light and O₂ catalyzed by molybdenum(VI)dioxo-dibromo (4,4'-dicarboxylato-2,2'-bipyridine) anchored on TiO₂. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical [en línea]. Febrero, 2009. vol. 299, no. 1-2 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 53-59. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.10.020>>. ISSN 1381-1169.
- PARR, Andrew. Hydraulic Pumps and Pressure Regulation II Hydraulics and Pneumatics. Tercera edición. Oxford: 2011, Elsevier, 289 p.
- PIQUERAS, Cristian, *et al.* Selective hydrogenation of cinnamaldehyde in supercritical CO₂ over Me–CeO₂ (Me = Cu, Pt, Au): Insight of the role of Me–Ce interaction. En: Applied Catalysis B: Environmental [en línea]. Mayo, 2016. vol. 185 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 265-271. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.031>>. ISSN 0926-3373.
- RAHMAN, Abu Zayed (2018). Optical Material-Based High Temperature Sensors. En: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering [en línea]. 2018 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 1-7. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10263-2>>.
- ROIBU, Anca, *et al.* Design and characterization of visible-light LED sources for microstructured photoreactors. En: Reaction Chemistry & Engineering [en línea]. 2018. vol. 3, no. 6 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 849-865. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1039/c8re00165k>>. ISSN 2058-9883.
- ROSNER, David y MARKOWITZ, Gerald. Persistent pollutants: A brief history of the discovery of the widespread toxicity of chlorinated hydrocarbons. En: Environmental Research [en línea]. Enero, 2013. vol. 120 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 126-133. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.envres.2012.08.011>>.

ISSN 0013-9351.

- SÉBASTIEN, Sophie. Les soignants face à la mort. En: *Revue de l'Infirmiere* [en línea]. Abril, 2012, vol. 1, no.180, [consultado el 20, septiembre, 2022], p.39–41. Disponible en Internet: < <https://doi.org/10.3917/inka.182.0069a>>.
- SENDER, Maximilian y ZIEGENBALG, Dirk. Light sources for photochemical processes—estimation of technological potentials. En: *Chemie Ingenieur Technik* [en línea]. Julio, 2017, vol.89, no.9, [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 1159-1173. Disponible en Internet: < <https://doi.org/10.1002/cite.201600191>>.
- SHELDON, Roger. Green solvents for sustainable organic synthesis: state of the art. En: *Green Chemistry* [en línea]. 2005. vol. 7, no. 5 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 267. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1039/b418069k>>. ISSN 1463-9270.
- SHI, Jinwen, *et al.* Site-Selected Doping of Upconversion Luminescent Er³⁺ into SrTiO₃ for Visible-Light-Driven Photocatalytic H₂ or O₂ Evolution. En: *Chemistry - A European Journal* [en línea]. 24, abril, 2012. vol. 18, no. 24 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 7543-7551. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1002/chem.201102807>>. ISSN 0947-6539.
- SILVESTRINI, Simone; CAROFIGLIO, Tommaso y MAGGINI, Michele. Shape-selective growth of silver nanoparticles under continuous flow photochemical conditions. En: *Chem. Commun.* [en línea]. 2013. vol. 49, no. 1 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 84-86. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1039/c2cc35652j>>. ISSN 1364-548X.
- STAHL, Egon y GERARD, Davy. Solubility behaviour and fractionation of essential oils in dense carbon dioxide. En: *Perfumer And Flavorist* [en línea]. Mayo, 1985, Vol. 10, [consultado el 20, septiembre, 2022], p. pp. 29–37). Disponible en Internet: < <https://img.perfumerflavorist.com/files/base/allured/all/document/2016/03/pf.8514.pdf>>.

- STEEL TUBES INDIA. "Stainless Steel Price Per Kg". [En línea]. [Consultado el 20, septiembre, 2022]. Disponible en: <https://www.stindia.com/stainless-steel-304-316l-price-per-kg-india.html>
- STORCK, Sebastian; BRETINGER, Helmut y MAIER, Wilhelm. Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. En: Applied Catalysis A: General [en línea]. Noviembre, 1998. vol. 174, no. 1-2 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 137-146. Disponible en Internet: <[https://doi.org/10.1016/s0926-860x\(98\)00164-1](https://doi.org/10.1016/s0926-860x(98)00164-1)>. ISSN 0926-860X.
- STRENG, Emilia, *et al.* Continuous N-alkylation reactions of amino alcohols using γ -Al₂O₃ and supercritical CO₂: unexpected formation of cyclic ureas and urethanes by reaction with CO₂. En: Beilstein Journal of Organic Chemistry [en línea]. 21, febrero, 2017. vol. 13 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 329-337. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.3762/bjoc.13.36>>. ISSN 1860-5397.
- SU, Yuanhai, *et al.* Photochemical Transformations Accelerated in Continuous-Flow Reactors: Basic Concepts and Applications. En: Chemistry - A European Journal [en línea]. 23, julio, 2014. vol. 20, no. 34 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 10562-10589. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1002/chem.201400283>>. ISSN 0947-6539.
- SUTRISNO, Hari. Synthesis and characterization of tio₂(b) nanotubes prepared by hydrothermal method using [ti₈o₁₂(h₂o)₂₄]cl₈.hcl.7h₂o as precursor. En: MAKARA of Science Series [en línea]. 13, mayo, 2011. vol. 14, no. 1 [consultado el 20, septiembre, 2022]. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.7454/mss.v14i1.476>>. ISSN 1693-6671.
- Tenorio, María José. (2013a). Nanoestructurados metal – soporte en CO₂ supercrítico. Madrid, 2013, 280p. Trabajo de investigación (Doctorado en Química). Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas.
- THEYSSEN, Nils; HOU, Zhenshan y LEITNER, Walter. Selective Oxidation of Alkanes with Molecular Oxygen and Acetaldehyde in Compressed (Supercritical) Carbon

Dioxide as Reaction Medium. En: Chemistry - A European Journal [en línea]. 12, abril, 2006. vol. 12, no. 12 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 3401-3409. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1002/chem.200501385>>. ISSN 1521-3765.

THEYSSEN, Nils y LEITNER, Walter. Selective oxidation of cyclooctane to cyclootanone with molecular oxygen in the presence of compressed carbon dioxide. En: Chemical Communications [en línea]. Febrero, 2002. no. 5 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 410-411. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1039/b111212k>>. ISSN 1364-548X.

TOE, Erlandy Dwinanto, *et al.* Synthesis of N-doped mesoporous TiO₂ by facile one-step solvothermal process for visible light photocatalytic degradation of organic pollutant. En: Journal of Environmental Chemical Engineering [en línea]. Agosto, 2018. vol. 6, no. 4 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 5125-5134. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.005>>. ISSN 2213-3437.

TOLOSA, Itziar, *et al.* Study of mechanical properties of AISI 316 stainless steel processed by “selective laser melting”, following different manufacturing strategies. En: The International Journal of Advanced Manufacturing Technology [en línea]. 29, abril, 2010. vol. 51, no. 5-8 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 639-647. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1007/s00170-010-2631-5>>. ISSN 1433-3015.

TRAMBOUZE, Pierre; VAN LANDEGHEM, Hugo y WAUQUIER, Jean Paul. Chemical reactors: design, engineering, operation. Paris: Editions Technip, 1988, 608p. (Editions Technip (ed.)).

UMRAO, Sima, *et al.* A possible mechanism for the emergence of an additional band gap due to a Ti–O–C bond in the TiO₂–graphene hybrid system for enhanced photodegradation of methylene blue under visible light. En: RSC Adv. [en línea]. 2014. vol. 4, no. 104 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 59890-59901. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1039/c4ra10572a>>. ISSN 2046-2069.

- WANG, Hui, *et al.* Nickel nanoparticles modified CdS – A potential photocatalyst for hydrogen production through water splitting under visible light irradiation. En: International Journal of Hydrogen Energy [en línea]. Enero, 2015. vol. 40, no. 1 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 340-345. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.005>>. ISSN 0360-3199.
- WELTON, Tom. Solvents and sustainable chemistry. En: Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences [en línea]. Noviembre, 2015. vol. 471, no. 2183 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 20150502. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1098/rspa.2015.0502>>. ISSN 1471-2946.
- WU, Lingqiao, *et al.* Front Cover: Photooxidation of Fulvenes in a Continuous Flow Photoreactor using Carbon Dioxide as a Solvent (ChemPhotoChem 7/2018). En: ChemPhotoChem [en línea]. Julio, 2018. vol. 2, no. 7 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 507. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1002/cptc.201800139>>. ISSN 2367-0932.
- XU, Ji-Chuan, *et al.* Zinc ions surface-doped titanium dioxide nanotubes and its photocatalysis activity for degradation of methyl orange in water. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical [en línea]. Febrero, 2005. vol. 226, no. 1 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 123-127. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.09.051>>. ISSN 1381-1169.
- YANG, Ying, *et al.* Covalent heterogenization of discrete bis(8-quinolinolato)dioxomolybdenum(VI) and dioxotungsten(VI) complexes by a metal-template/metal-exchange method: Cyclooctene epoxidation catalysts with enhanced performances. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical [en línea]. Octubre, 2014. vol. 392 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 134-142. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.04.037>>. ISSN 1381-1169.
- YE, N., *et al.* Functional Crystals. En: Modern Inorganic Synthetic Chemistry [en línea]. [s.l.]: Elsevier, 2017 [consultado el 20, septiembre, 2022]. p. 575-611. Disponible en

Internet: <<https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63591-4.00020-3>>. ISBN 9780444635914.

YODER, Paul. Mounting Optics in Optical Instruments. Segunda edición. Washington:SPIE, 2008, 752p.

YU, Jiaguo, *et al.* Effects of calcination temperature on the microstructures and photocatalytic activity of titanate nanotubes. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical [en línea]. Abril, 2006. vol. 249, no. 1-2 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 135-142. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.01.003>>. ISSN 1381-1169.

ZHANG, Ruizhen, *et al.* Selective oxidation of cyclohexane in supercritical carbon dioxide over CoAPO-5 molecular sieves. En: Catalysis Today [en línea]. Diciembre, 2005. vol. 110, no. 3-4 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 351-356. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.09.033>>. ISSN 0920-5861.

ZHU, Xianchun; PATHAKOTI, Kavitha y HWANG, Huey-Min. Green synthesis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles and their usage for antimicrobial applications and environmental remediation. En: Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles [en línea]. [s.l.]: Elsevier, 2019 [consultado el 20, septiembre, 2022]. p. 223-263. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102579-6.00010-1>>. ISBN 9780081025796.

ZIEGENBALG, Dirk, *et al.* Investigation of Photon Fluxes within Microstructured Photoreactors Revealing Great Optimization Potentials. En: Chemical Engineering & Technology [en línea]. 11, diciembre, 2015. vol. 39, no. 1 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 123-134. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1002/ceat.201500498>>. ISSN 0930-7516.

ZOTOVA, Edgar. Mechanical properties of stainless steels. En: Metal Science and Heat Treatment [en línea]. 1964. vol. 5, no. 7 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 371-373. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1007/bf00654194>>. ISSN 1573-8973.

ZUBKOV, Leonid y ROMANOV, Vadim. Critical opalescence. En: Soviet Physics Uspekhi [en línea]. 30, abril, 1988. vol. 31, no. 4 [consultado el 20, septiembre, 2022], p. 328-353. Disponible en Internet: <<https://doi.org/10.1070/pu1988v031n04abeh005749>>. ISSN 0038-5670.

ANEXOS.

Anexo A. Información de interés

. Materiales del reactor: Aceros inoxidables.

El uso del CO₂ en condiciones supercríticas (31,1°C y 74 bar) requiere que el material del reactor soporte presiones por encima de la presión crítica, esto conduce a seleccionar un acero con propiedades que resistan las presiones de trabajo.

De acuerdo con su microestructura los aceros inoxidables se pueden distinguir en: ferríticos, austeníticos y austenítico-ferrítico (dúplex), estos a su vez se dividen en grados según su composición química y propiedades físicas, mecánicas y térmicas.

Los aceros inoxidables austeníticos se caracterizan por tener una curva de tensión-deformación (σ - ϵ) no lineal, incluso en la etapa elástica del comportamiento del material, figura 1. Los aceros inoxidables pueden ser mucho más dúctiles que los grados de carbono, y esto se manifiesta en una mayor capacidad para lograr grandes deformaciones plásticas en el rango entre el límite elástico y la resistencia máxima a la tracción, de modo que el alargamiento de un acero inoxidable austenítico puede ser superior al 45 %, mientras que para el acero al carbono estructural no supera el 25 %. Esto ha provocado que el acero inoxidable se emplee de forma más generalizada en una gran variedad de aplicaciones de ingeniería (Zotova, 1964).

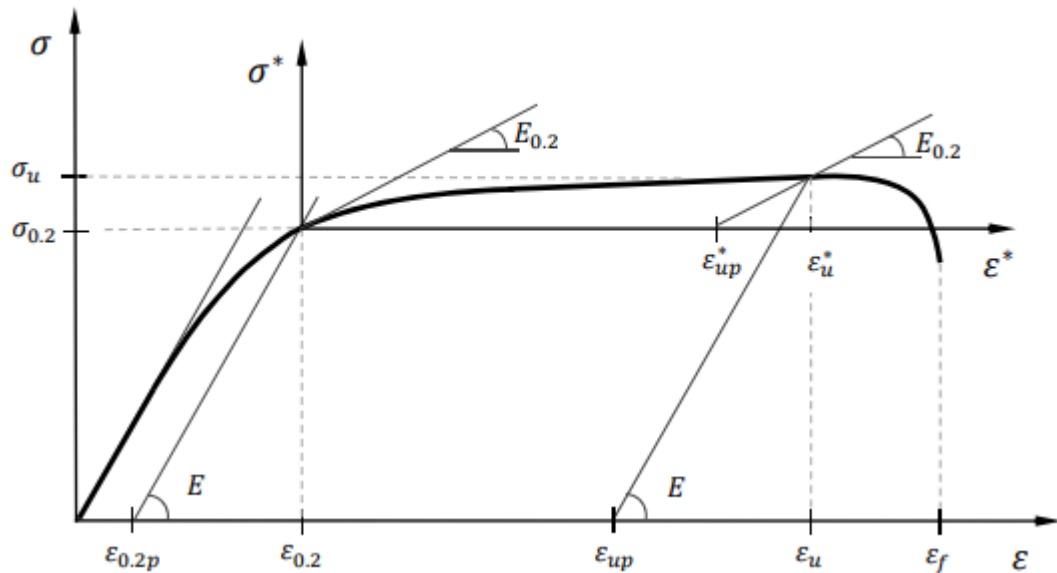


Figura 1. Curvas de tensión-deformación típica para aceros inoxidables austeníticos(Zotova, 1964).

Donde,

ϵ_{up} , es la deformación plástica última.

ϵ_f , es la deformación a la fractura.

$\epsilon_{0,2}$, es la deformación total al 0,2% de tensión de prueba.

σ_u y ϵ_u , son la resistencia última y la deformación total en términos del sistema general.

Análisis de esfuerzos estáticos bajo una carga.

El estudio estático de un dispositivo pretende calcular los efectos de cargas constantes en una estructura cuando las fuerzas que actúan sobre un cuerpo se encuentran en equilibrio. Mediante el método de elementos finitos se realiza el cálculo de la tensión, la distribución del factor de seguridad y el desplazamiento experimentado por la pieza, permitiendo validar la calidad, el rendimiento y la seguridad del diseño de forma precisa, y proporcionando un rango de cargas en donde el diseño y el material

seleccionado pueden fallar (Afshan et al., 2013; Amalraju & Dawood, 2012; Feng et al., 2018).

Las cargas estructurales que se analizan con este estudio suelen ser:

- Fuerzas externas como la fuerza de sujeción en conectores submarinos.
- Cargas superficiales como la carga de presión que soportan los recipientes a presión.
- Fuerzas del cuerpo como la gravedad y aceleración (como la fuerza centrífuga en máquinas rotativas).

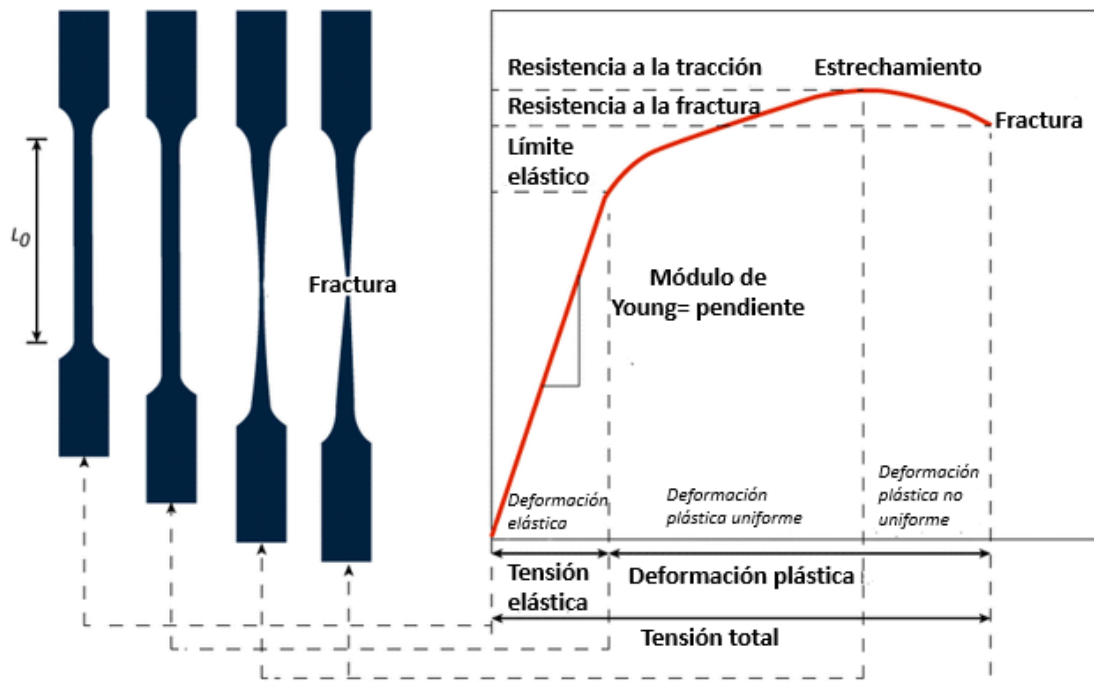


Figura 2. Curva tensión-deformación de un ensayo de tracción de un material dúctil (Afshan et al., 2013).

resultados de este análisis estructural se suelen presentar con la distribución de tensión de von Mises y el factor de seguridad. El criterio de von Mises es una fórmula que combina las tres tensiones principales σ_1 (es la tensión principal máxima, más resistente a la tracción), σ_2 (es la tensión principal intermedia) y σ_3 (es la tensión principal mínima, más compresiva). La figura 2 indica una tensión equivalente, que luego se compara con la tensión de fluencia del material para juzgar la condición de

falla del material, esta tensión equivalente se conoce como tensión de von Mises (Eraslan, 2004), Ec. 1.

$$\sigma_e = \sqrt{\frac{1}{2}[(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2]} \quad (\text{Ec. 1})$$

El criterio de máxima tensión de von Mises permite determinar de manera precisa si el material seleccionado cederá o se fracturará al estar sometido a una carga, basándose en la teoría de von Mises-Hencky, en donde se expone que si un material dúctil, como el acero, se expone a una carga igual o mayor que el límite de fluencia del mismo material bajo tensión, el material cederá y se podrá facturar (Javidinejad, 2020).

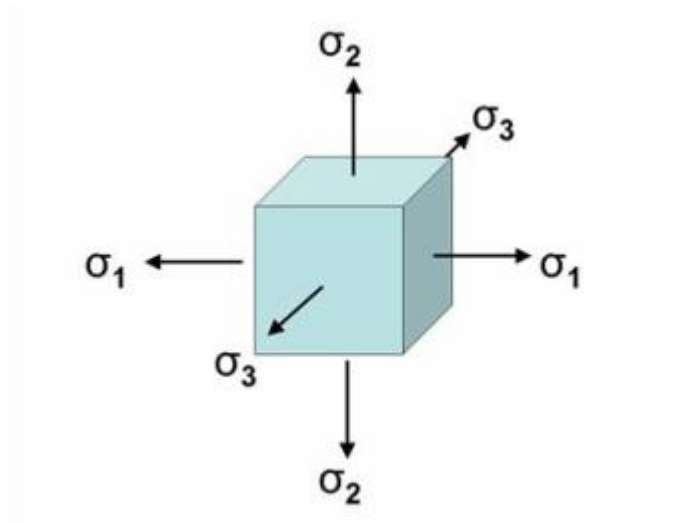


Figura 3. Tensiones principales de un cuerpo (Javidinejad, 2020).

El factor de seguridad de un diseño es la relación de la última carga y la carga permisible de la estructura. La carga permisible o carga de operación es la máxima carga que puede soportar un dispositivo en condiciones de trabajo, por otro lado, la

última carga corresponde al máximo esfuerzo admisible que puede soportar la estructura por diseño, pero se encuentra cerca del fallo. El esfuerzo de operación debe ser menor al esfuerzo último. El factor de seguridad es el cociente entre el límite elástico del material y la tensión máxima de von Mises, se debe asegurar que este valor sea mayor de 1,5. Entre mayor sea el cociente, menos probabilidades hay de que se presente una fractura en el material (Bai & Bai, 2014).

Fotocatálisis en sistemas heterogéneos.

La fotocatalisis ocurre cuando un compuesto adsorbe luz pasando a un estado energético favorable para la reacción. En el caso de los semiconductores su exposición a una longitud de onda específica genera un par electrón-hueco que da lugar a una reacción de oxidación y reducción (Deng et al., 2018). El TiO_2 es ampliamente usado por ser altamente fotorreactivo, económico, químicamente inerte y estable, y no tóxico (Zhu et al., 2019). La figura 4 indica el mecanismo de generación de las especies reactivas generadas (radicales) por la presencia del semiconductor fotoexcitado, tal como ocurre para el agua y O_2 (Fujishima & Zhang, 2006).

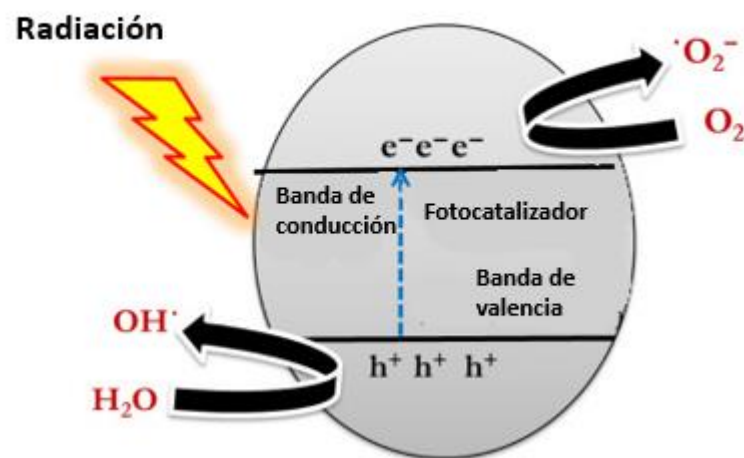


Figura 4. Mecanismo general de una reacción fotocatalítica (Blanco et al., 2009).

Los parámetros de mayor influencia en estos procesos son: la frecuencia e intensidad de la radiación, la masa de catalizador, que dependiendo del sistema de reacción se debe considerar un “efecto sombra”, asociado a la masa requerida para aprovechar la radiación incidente, por último, los parámetros derivados del diseño y del tipo de reactor, ya que factores como la geometría, la óptica, distribución de luz, y el régimen de flujo van a influir sobre el rendimiento final del mismo (Blanco, 2005).

Anexo B. Sistema de iluminación LED



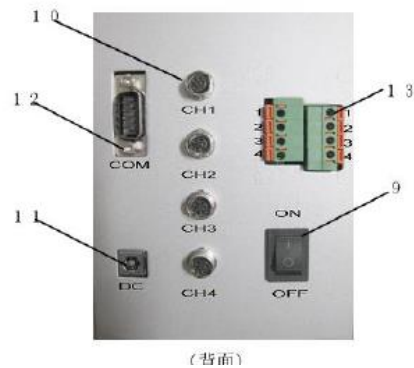
Controlador



Adaptador de corriente directa



Cabezal UV LED



Ítem	Nombre	Función
1	Menú	Visualiza el menú de inicio
2	Enter	Confirma la selección
3	Esc	Regresa
4	▼▲◀▶	Control del cursor
5	Teclas de irradiación (1, 2, 3, 4)	Inicia o detiene la lámpara de curado UV LED del correspondiente canal
6	Llave	Activa o bloquea la configuración de los parámetros de la pantalla
7	Total	Inicia o detiene la irradiación de la lámpara UV LED por los cuatro canales
8	Indicador Lumínico	Detección de conexión normal del cabezal de irradiación UV LED o no, indicación del inicio o parada de la irradiación LED UV
9	Power (ON – OFF)	Controla el encendido y apagado
10	Puerto de conexión del cabezal de irradiación (CH1, CH2, CH3, CH4)	Conecta el cabezal de irradiación UV LED
11	Enchufe DC	Conecta la corriente directa
12	Conexión RS-232C (COM)	Conecta las comunicaciones periféricas para controlar el controlador
13	Puerto I/O	Conexión de programación de pedal o PLC para

		controlar la irradiación UV
--	--	-----------------------------

Anexo C. Comparación de tipos de bombas hidráulicas

Tipo de bomba	Presión máxima (bar)	Flujo máximo (L/min)
Centrífuga	20	3000
Engranaje	200	375
Pistón (axial)	350	750
Pistón (radial)	1000	100

Anexo D. Descripción de la bomba recíproca doble pistón para CO₂

Vista frontal de la bomba




- 1) Pantalla LCD y teclado; 2) Transductor de presión; 3) Botón Run/Stop
 4) Botón Purga 5) Cabezal de la bomba



- | | |
|-----------------------------------|---|
| 1) Salida del fluido | 7) Capilar de retro lavado del pistón |
| 2) Transductor de presión | 8) Casquillo de la válvula superior |
| 3) Rueda de válvula de purga | 9) Tornillo de fijación del cabezal de la bomba |
| 4) Salida de residuos | 10) Cabezal de la bomba |
| 5) conexión capilar | 11) Casquillo de la válvula inferior |
| 6) Conexión capilar en forma de U | 12) Entrada al cabezal de la bomba |

Anexo E. Especificaciones sistema de enfriamiento para CO₂.

	<p>MODELO DL5B-5/10</p> <p>ZZKD Zhengzhou Keda Machinery and Instrument Equipment Co. Ltd.</p>
<p>Volumen del reservorio (L)</p>	<p>5</p>
<p>Temperatura mínima sin carga (°C)</p>	<p>-15</p>
<p>Rango de temperatura de operación (°C)</p>	<p>Temperatura ambiente ~ -15</p>
<p>Humedad ambiental (°C)</p>	<p>5 ~ 25</p>
<p>Humedad relativa (%)</p>	<p>≤ 70</p>
<p>Fuente de poder para trabajo (V/Hz)</p>	<p>Corriente monofásica 220/50</p>
<p>Modo de visualización de la temperatura</p>	<p>LCD</p>
<p>Estabilidad de la temperatura (°C)</p>	<p>± 2</p>
<p>Referencia del sensor</p>	<p>PT100</p>
<p>Rango de ajuste del instrumento (°C)</p>	<p>± 150</p>
<p>Método de configuración</p>	<p>Ajuste la configuración arbitrariamente dentro del rango de uso.</p>
<p>Protección de seguridad</p>	<p>Retraso, fugas, sobre corriente,</p>

		sobrecalentamiento
Capacidad de refrigeración de salida (W)	10°C	620
	0°C	460
	-10°C	280
	-20°C	-
Potencia total (W)		420
Corriente del equipo (A)		2.1
Refrigerante		134A
Bomba de circulación	Potencia (W)	100
	Flujo (L/min)	20
	Altura (M)	4~6
Interfaz de laso externo		Conexión roscada de ½ In
Tamaño de la apertura (mm)		160*160
Forma del reservorio		Cuadrada
Diámetro interior y altura del reservorio (mm)		170*170*170
Tamaño total (mm)		400*260*530
Peso total (Kg)		28
Fusible		5A
Partes del equipo		1 pieza

Anexo F. Especificaciones técnicas de los accesorios que componen el foto-reactor y el sistema integral de alta presión.

DESCRIPCIÓN	ESPECIFICACIONES TÉCNICAS ACCESORIOS
Accesorios del foto-reactor.	<p>Una (1) termocupla tipo K con bulbo en acero inoxidable 316, racor NPT de 1/8 in (pulgada) roscado macho, con conexión compatible al sistema de control de temperatura y con temperatura de servicio máxima de 250 °C.</p>
	<p>Una (1) válvula de bola de 2 vías construida en acero inoxidable 316, conexiones NPT de 1/4 in (pulgada) roscado hembra, Cv (coeficiente de apertura de la válvula) igual a 0,8 y soporta una presión máxima de trabajo igual a 10.000 psi.</p>
	<p>Una (1) Tee de unión con conexiones NPT de 1/4 in (pulgada) roscado hembra, construido en acero inoxidable 316, soporta una presión máxima de trabajo igual a 10.000 psi.</p>
	<p>Una (1) válvula de alivio de alta presión con dos (2) conexiones construidas en acero inoxidable 316, presión de configuración de 3.500 psi, una (1) conexión NPT de 1/4 in (pulgada) roscado macho y una (1) conexión NPT de 1/4 in (pulgada) roscado hembra, con tuerca de ajuste en acero inoxidable 316.</p>
	<p>Dos (2) válvulas de aguja con conexión NPT de 1/4 in (pulgada) roscado hembra, Cv igual a 0,55 y soporta una presión máxima de trabajo igual a 10.000 psi</p>
	<p>Un (1) transmisor de presión con indicador, medición mediante capa fina de acero en un rango de 0 a 7.500 psi con presión de rotura a 29.000 psi, precisión a 25°C de $\pm 0,5\%$ y conexión NPT 1/4 in (pulgada)</p>

DESCRIPCIÓN	ESPECIFICACIONES TÉCNICAS ACCESORIOS
<p>Accesorios y tubería anexa al foto-reactor (sistema de reacción de alta presión).</p>	<p>Un (1) mezclador estático con placas internas con rango de volumen de trabajo de 200 mL, fabricado en acero inoxidable 316, diámetro 40 mm, con placas internas corrugadas de acero inoxidable 316, que permite la formación de canales abiertos para el cruce de los flujos gaseosos. El mezclador cuenta con:</p> <p>Un (1) sistema de calentamiento externo por resistencia eléctrica con temperatura de calentamiento máxima de 200°C, una (1) termocupla tipo K con bulbo de acero inoxidable 316, conexión NPT de 1/8 in (pulgada) roscado macho o hembra y que la conexión sea compatible con el Sistema de control PLC y un (1) transmisor de presión con indicador, medición mediante capa fina de acero en un rango de 0 a 7.500 psi con presión de rotura a 29.000 psi, precisión a 25°C de ± 0,5% y conexión NPT 1/4 in (pulgada).</p>
	<p>Un (1) controlador/medidor de flujo másico para O₂ construido en acero inoxidable 316 con un rango de flujo 0,2 y 100 mL/min y presión máxima de servicio de 5800 psi y conexión OD 1/4 in (pulgada).</p>
	<p>Un (1) sistema de iluminación LED compuesto por un controlador que permite la conexión de 4 luces LEDs al mismo tiempo y, el ajuste de la potencia y del tiempo de iluminación de las luces LED, dos (2) soportes para las luces y LEDs intercambiables de diferentes longitudes de onda (365 nm, 385 nm, 395 nm y 410 nm) con sistema de disipación de calor integrado y 6 w de potencia.</p>

DESCRIPCIÓN	ESPECIFICACIONES TÉCNICAS ACCESORIOS
	<p>Sistema de agitación magnética compuesto por un (1) un motor compacto en línea de accionamiento magnético con un regulador e indicador de velocidad, sin rotación externa (la rotación se realiza dentro de la carcasa), esta ajustado al foto-reactor diseñado. El motor cuenta con una velocidad máxima de 1.200 rpm y con una velocidad mínima de 100 rpm (escala), capacidad de torque de 0,785 N/m. La conexión final del agitador, para conectar al fotoreactor, es BSPP (<i>British Standard Pipe</i>) macho roscada de 1/4 in (pulgada) y tiene una conexión BSF (<i>British Standard Fine</i>) roscada hembra de 1/4 in (pulgada) para enroscar el eje y la propela del agitador tipo hélice. La propela está construida en SS316, es de tipo palas inclinadas con un diámetro de 30 mm, el número de aspas es de 3, la altura de las aspas inclinadas es de 6 mm y el ángulo de inclinación de las aspas es de 45°; la y tiene una conexión final roscada BSF macho de 1/4 in (pulgada).</p> <p>La instrumentación del proceso cuenta con tubería en SS 316 de 1/4 in (pulgada), tres (3) válvulas antirretornos en SS 316 1/4 in (pulgada) presión de trabajo máxima de 6000 psi, un (1) regulador de presión alta-alta para CO₂, un (1) regulador de presión alta-baja para O₂, cinco (5) válvulas de bola de dos vías en SS 316 con CV de 0,8 y presión máxima de 10.000 psi, un regulador de baja presión de una sola etapa para CO₂ y dos (2) transmisores de presión con indicador, medición mediante capa fina de acero en un rango de 0 a 7.500 psi con presión de rotura a 29.000 psi, precisión a 25°C de ± 0,5% y conexión NPT 1/4 in (pulgada) de acuerdo con lo especificado en el diagrama de tubería e instrumentación P&ID.</p> <p>Sistema de control PLC (controlador lógico programable), compuesto por:</p>

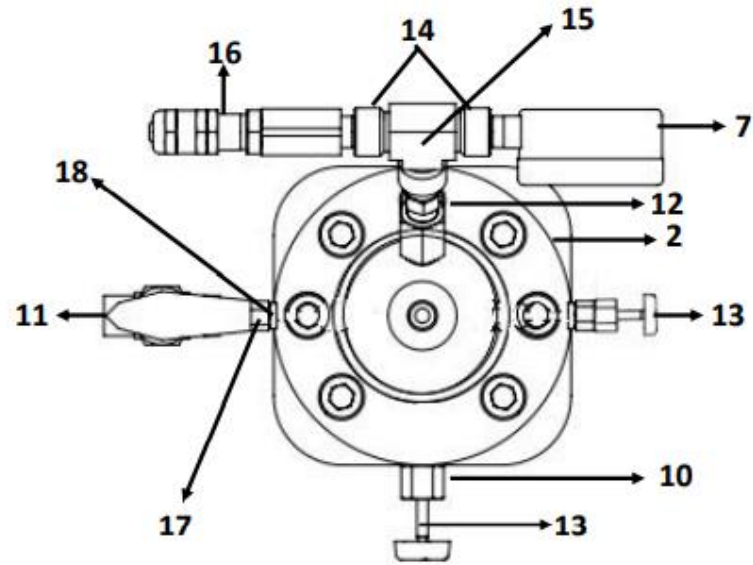
DESCRIPCIÓN	ESPECIFICACIONES TÉCNICAS ACCESORIOS
	<p>- Un (1) software de supervisión, control, adquisición de datos y lectura en tiempo real, de las variables temperatura y presión en manómetros, termocuplas, reguladores de presión, sensores de temperatura y presión. El software debe entregarse instalado en un computador y entregar una (1) copia de seguridad en USB.</p> <p>- Un (1) computador con un sistema de adquisición de datos con puerto USB y con capacidad (memoria RAM, disco duro y procesador) de ejecutar el software del Sistema de control PLC. El computador debe contar con un procesador que contenga mínimo 4 núcleos y un caché igual o superior a 4 MB, memoria RAM con capacidad igual o superior a 20 GB y un disco duro con capacidad de almacenamiento igual o superior a 1 TB.</p> <p>- Un (1) Controlador PLC que contenga una CPU, fuentes de alimentación de voltaje para las tarjetas de programación de los sensores de presión y temperatura, y la CPU, de acuerdo con la configuración del PLC que se adapte al Sistema integral de reacción con CO₂ en condiciones supercríticas, módulos de entrada y salida de las señales de los sensores (el número de módulos debe ser igual o mayor a 16 módulos, los requeridos de acuerdo con el Diagrama de tubería e instrumentación, P&ID)</p>

Anexo G. Elementos del foto-reactor

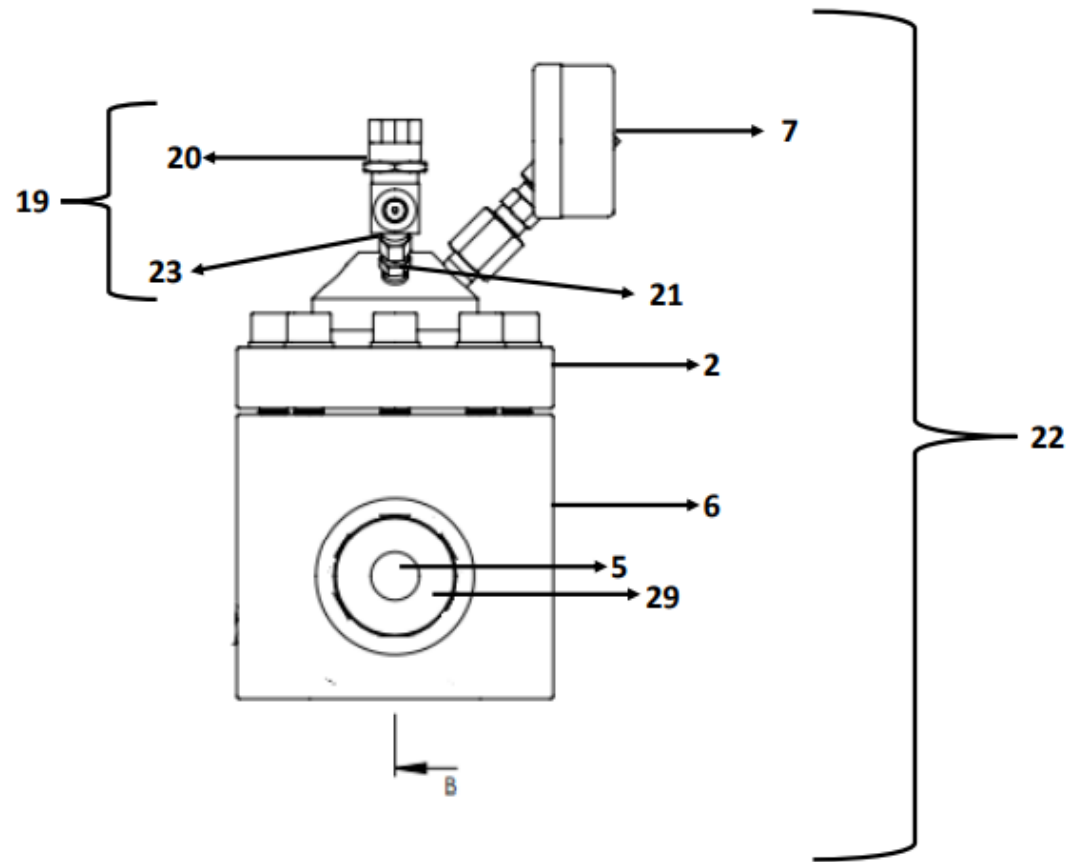
ELEMENTOS EQUIPO DE FOTO-REACCIÓN CON CO₂ SUPERCRÍTICO

1. Recipiente de reacción
2. Tapa
3. Sello en acero inoxidable
4. Chaqueta de calentamiento externa
5. Ventanas de zafiro
6. Recipiente del foto-reactor
7. Indicador/ transductor de presión
8. Termocupla tipo K
9. Bulbo en acero inoxidable
10. Racor NPT de 1/8 in (pulgada) roscado macho
11. Válvula de bola de 2 vías
12. Conexiones NPT de 1/8 in (pulgada)
13. Dos (2) válvulas de aguja
14. Conexiones NPT de 1/8 in (pulgada) roscado hembra
15. Tee de unión con conexiones NPT de 1/8 in (pulgada) roscado hembra
16. Válvula de alivio de alta presión
17. Conexión NPT de 1/4 in (pulgada) roscado macho de la válvula
18. Conexión NPT de 1/4 in (pulgada) roscado hembra de la válvula
19. Sistema (mecanismo) de agitación magnética
20. Motor compacto en línea de accionamiento magnético
21. Conexión final del agitador
22. Fotoreactor
23. BSPP (*British Standard Parallel Pipe*) macho roscada de 1/4 in (pulgada)
24. Conexión BSF roscada hembra de 1/4 in (pulgada)
25. Eje
26. Propela (agitador) con aspas tipo náutica
27. Rodete
28. Fondo de la cavidad
29. Carcasa de las ventanas de zafiro
30. Tubing de muestreo
31. Cavidad para el recipiente del foto-reactor.
32. Cavidad para los LEDs y no entorpecer la iluminación

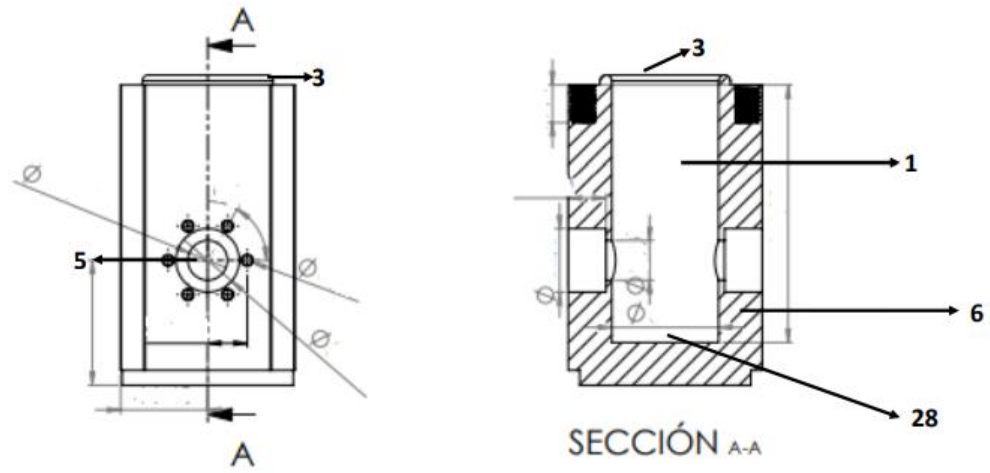
Vista superior



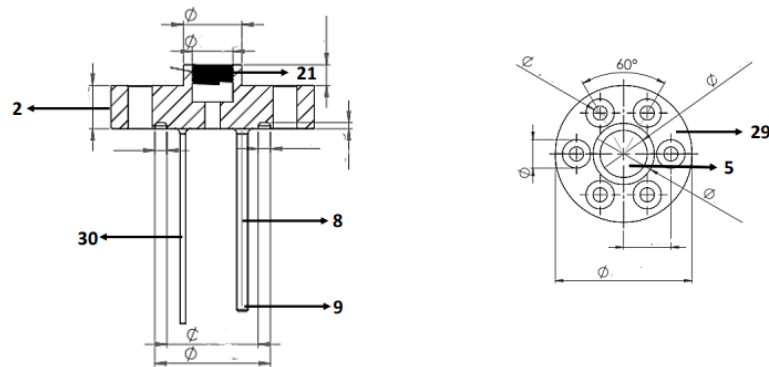
Vista lateral



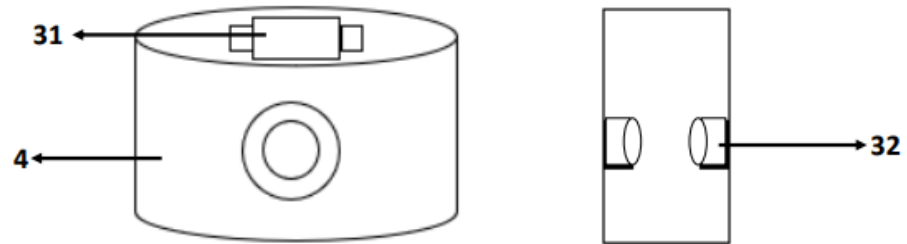
Vista interior recipiente



Vista tapa interior

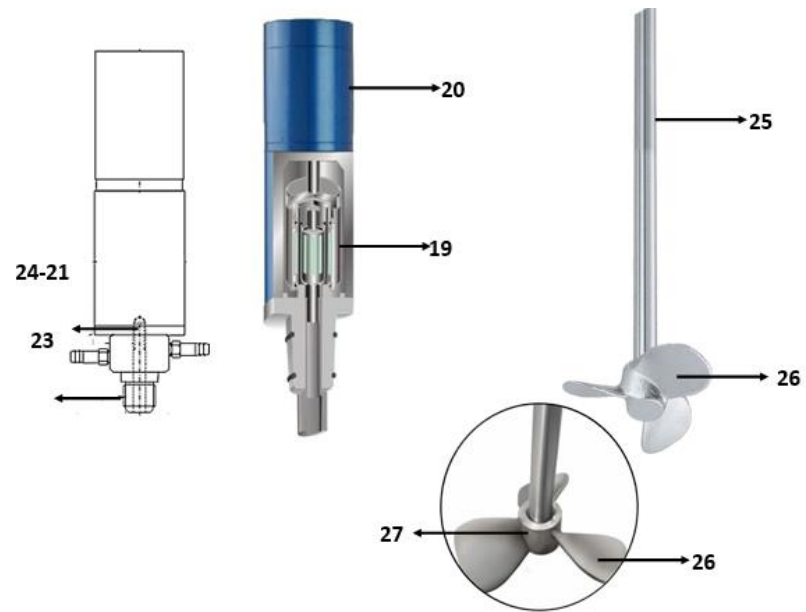


Chaqueta de calentamiento/enfriamiento



Sistema de agitación

Imagen de referencia:
El agitador magnético no se diseñó dentro del proyecto, es un elemento comercial, al igual que las válvulas, la termocupla y los accesorios de conexión



Anexo H. Información de la malla, modelo 1

Tipo de malla	Malla sólida
Mallado utilizado	Malla estándar
Calidad de la malla	Elementos cuadráticos de alto orden
Número total de nodos	14465
Número total de elementos	8959
Número de grados de libertad	43395
Tiempo total de solución	0:06:38

Anexo I. Información de la malla, modelo 2

Tipo de malla	Malla sólida
Mallado utilizado	Malla estándar
Calidad de la malla	Elementos cuadráticos de alto orden
Número total de nodos	15642
Número total de elementos	9705
Número de grados de libertad	46926
Tiempo total de solución	0:02:57

Anexo J. Información de la malla, modelo 3.

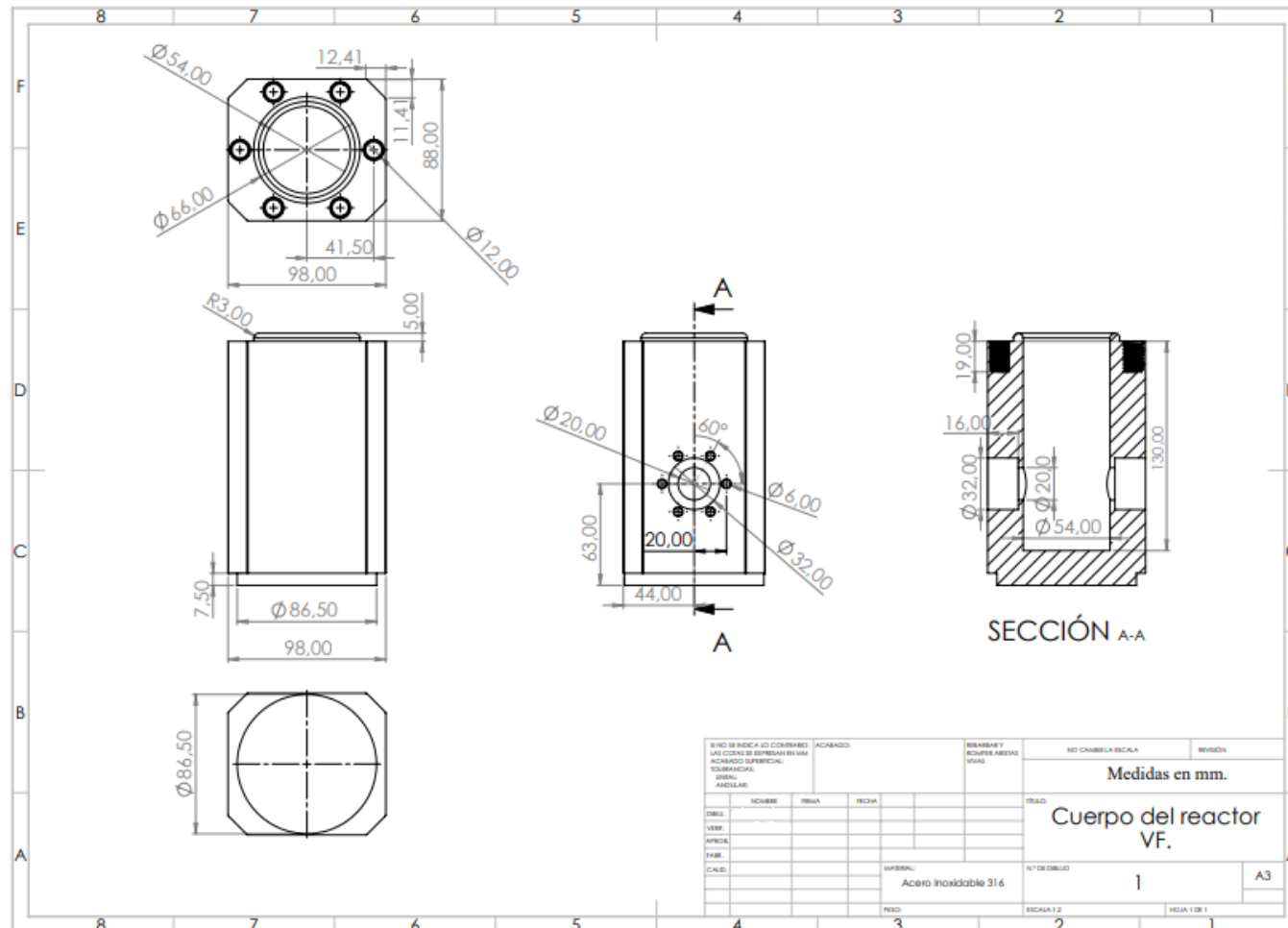
Tipo de malla	Malla sólida
Mallado utilizado	Malla estándar
Calidad de la malla	Elementos cuadráticos de alto orden
Número total de nodos	34022
Número total de elementos	22896
Número de grados de libertad	102066
Tiempo total de solución	0:04:03

Anexo K. Información de la malla para la tapa, modelo 3

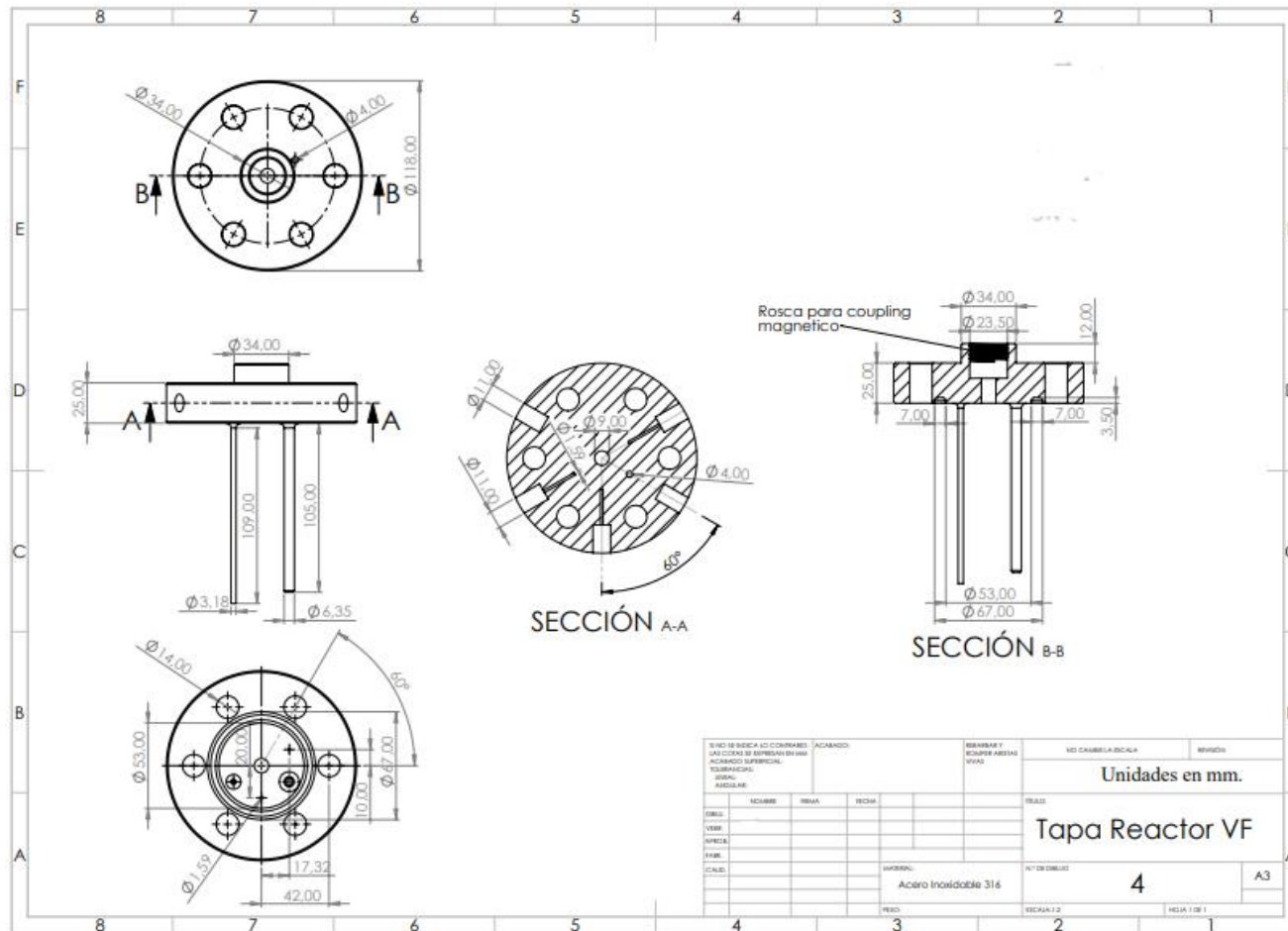
Tipo de malla	Malla sólida
Mallado utilizado	Malla estándar
Calidad de la malla	Elementos cuadráticos de alto orden
Número total de nodos	33764
Número total de elementos	22257
Número de grados de libertad	101292
Tiempo total de solución	0:00:55

Anexo L. Planos técnicos del foto-reactor diseñado.

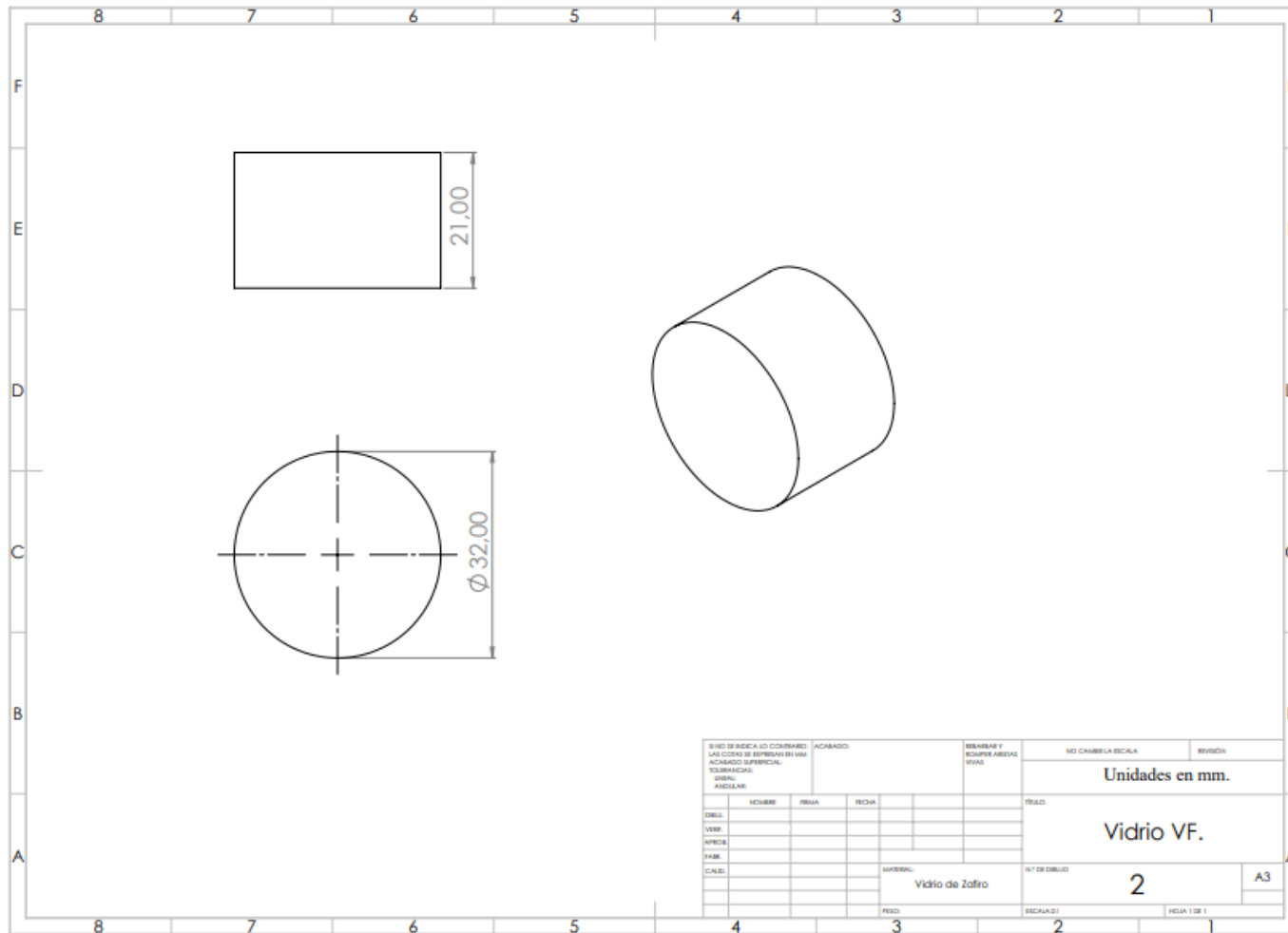
Recipiente



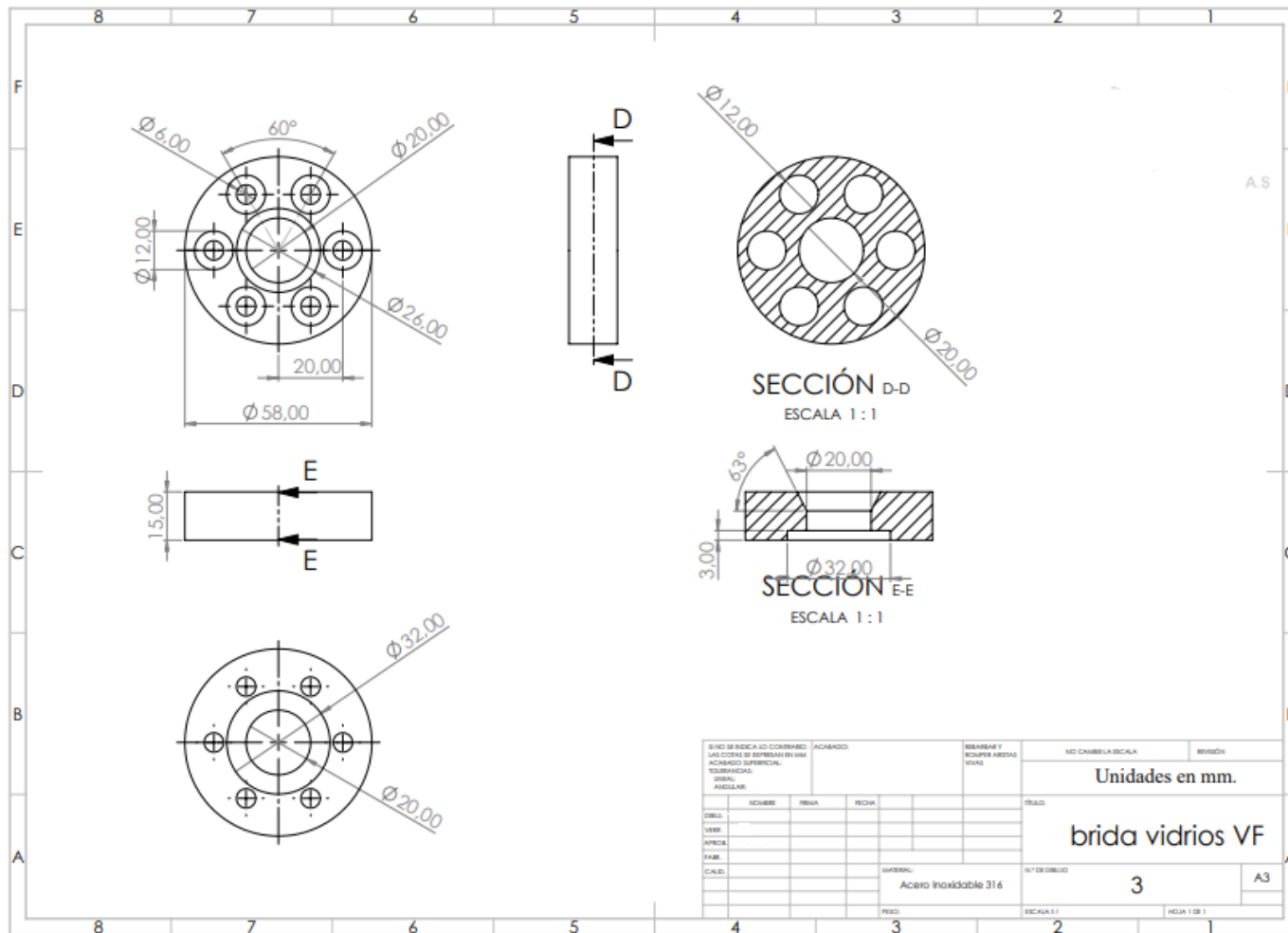
Tapa.



Ventana.



Brida ventanas.



Anexo M. Concepto emitido por Comité de Propiedad Intelectual PI-013-2022

4110

Bucaramanga, 9 de mayo de 2022

Profesor

FERNANDO MARTÍNEZ ORTEGA

Escuela de Química

Universidad Industrial de Santander



Universidad
Industrial de
Santander

Asunto: Concepto emitido por Comité de Propiedad Intelectual PI-013-2022

Reciba un cordial saludo.

El Comité de la Propiedad Intelectual – CPI – en sesión realizada el pasado 5 de mayo de 2022, trató el caso correspondiente a la solicitud de aval para iniciar el proceso de protección a través de mecanismos de propiedad industrial con recursos del programa para las actuaciones posteriores a la radicación de la solicitud ante la Superintendencia de Industria y Comercio, de la invención denominada "Equipo de Foto-reacción con CO_2 supercrítico", frente al cual emitió concepto FAVORABLE.

Lo anterior debido a que la invención cumple con los parámetros mínimos que se han determinado para iniciar un proceso de protección, toda vez que los riesgos evaluados, asociados con los requisitos de patentabilidad, se encuentran en un nivel aceptable y su nivel de madurez da cuenta de un potencial de aprovechamiento.

Cordialmente,

FERNANDO RONDÓN GONZÁLEZ

Presidente del Comité de la Propiedad Intelectual

Vicerrector de Investigación y Extensión

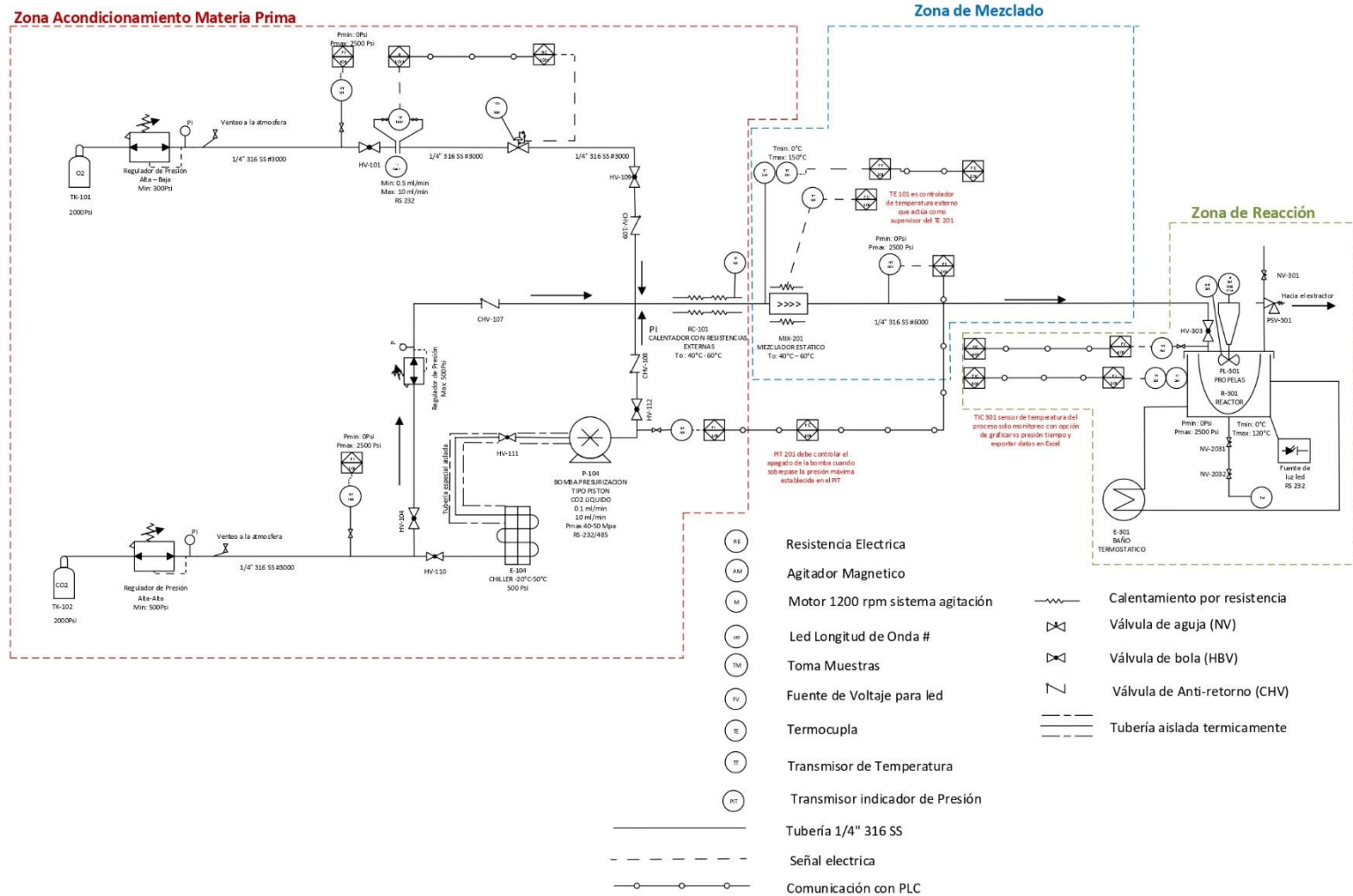
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y EXTENSIÓN

Ciudad universitaria, Carrera 27 - calle 9, Edificio Administración 2, Piso 5.
PBX: (7) 6344000 Ext. 2220 FAX: 635 0540 A.A 678 Bucaramanga, Colombia.

E-mail: vie@uis.edu.co <http://www.uis.edu.co>



Anexo N. Diagrama de tubería e instrumentación del sistema de reacción con CO₂ supercrítico



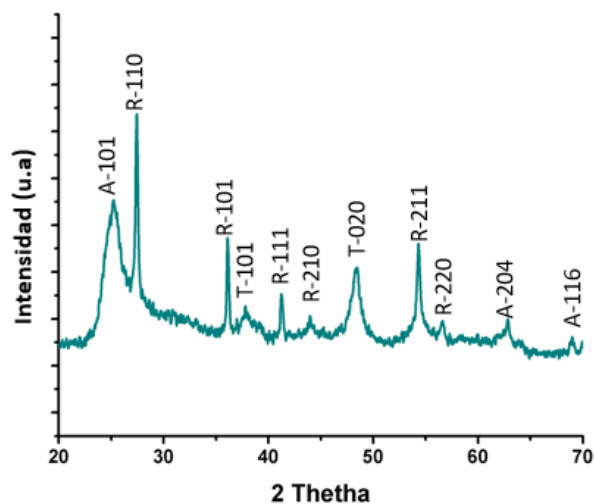
⊗

Anexo O. Resumen de las fases cristalinas identificadas en: a) NT-TiO₂ sin calinar, b) NT-TiO₂ calcinadas a 320°C, c) NT-TiO₂ calcinadas a 370°C, y d) NT-TiO₂ calcinados a 400°C.

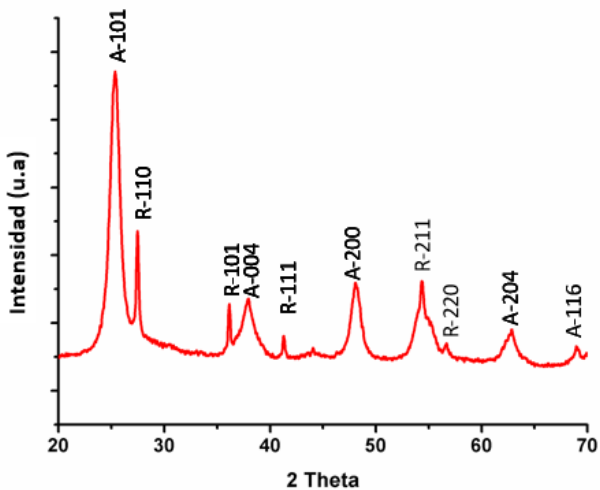
a)

TNT (titanato de hidrógeno)

2θ	Plano	Fase cristalina identificada
25.2	101	Anatasa
27.4	110	Rutilo
36.2	101	Rutilo
37.6	113	(Titanato) H ₂ Ti ₃ O ₇
41.3	111	Rutilo
43.9	210	Rutilo
48.5	020	(Titanato) H ₂ Ti ₃ O ₇
54.2	211	Rutilo
56.5	220	Rutilo
62.7	204	Anatasa
68.9	116	Anatasa



b)



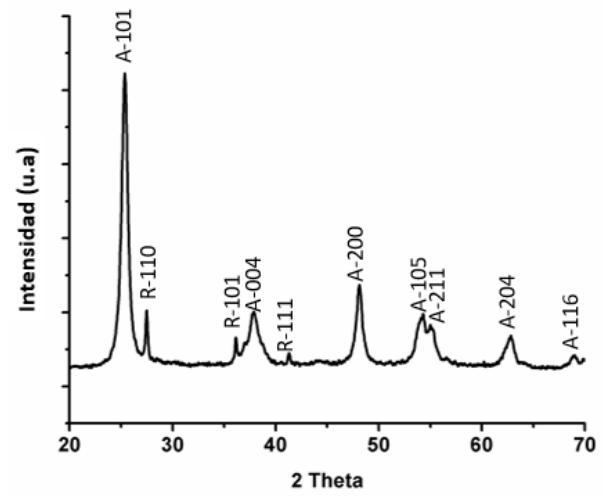
NT-TiO₂ 320 °C

2θ	Plano	Fase cristalina identificada
25.4	101	Anatasa
27.4	110	Rutilo
36.1	101	Rutilo
38.2	004	Anatasa
41.3	111	Rutilo
48.1	200	Anatasa
54.1	211	Rutilo
56.5	220	Rutilo
62.4	204	Anatasa
69.1	116	Anatasa

c)

NT-TiO₂ 370 °C

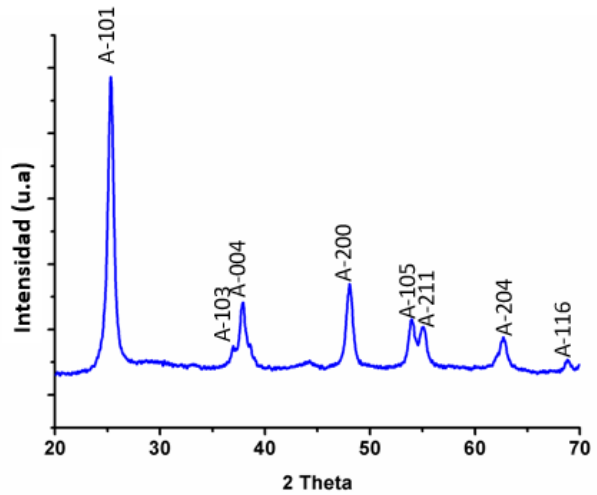
2θ	Plano	Fase cristalina identificada
25.4	101	Anatasa
27.4	110	Rutilo
36.1	101	Rutilo
38.2	004	Anatasa
41.3	111	Rutilo
48.1	200	Anatasa
53.9	105	Anatasa
55.1	211	Anatasa
62.4	204	Anatasa
69.1	116	Anatasa



d)

NT-TiO₂ 400 °C

2θ	Plano	Fase cristalina identificada
25.4	101	Anatasa
37.1	103	Anatasa
37.9	004	Anatasa
48.1	200	Anatasa
53.9	105	Anatasa
55.1	211	Anatasa
62.4	204	Anatasa
69.1	116	Anatasa



Anexo P. Espectro infrarrojo del $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4,4'\text{-dicarboxilato-2,2'\text{-bipiridina)}$ anclado sobre NT-TiO_2

