

EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE METOMIL EN EFLUENTES
MEDIANTE EL USO DE UN CATALIZADOR DE DIÓXIDO DE TITANIO (TiO₂)
DOPADO CON NITRÓGENO EN LA EMPRESA SYGLA COLOMBIA LTDA

VANESSA AVILA SEGURA
ANA MARIA CORREAL RUBIO

FUNDACION UNIVERSIDAD DE AMERICA
FACULTAD DE INGENIERIAS
PROGRAMA INGENIERIA QUIMICA
BOGOTA D.C
2019

EVALUACIÓN DE LA DEGRADACIÓN DE METOMIL EN EFLUENTES
MEDIANTE EL USO DE UN CATALIZADOR DE DIÓXIDO DE TITANIO (TiO₂)
DOPADO CON NITRÓGENO EN LA EMPRESA SYGLA COLOMBIA LTDA

VANESSA AVILA SEGURA
ANA MARIA CORREAL RUBIO

Proyecto Integral de Grado para optar al título de
INGENIERO QUIMICO

FUNDACION UNIVERSIDAD DE AMERICA
FACULTAD DE INGENIERIAS
PROGRAMA INGENIERIA QUIMICA
BOGOTA D.C
2019

Nota de aceptación:

Ing. Jaime Eduardo Arturo Calvache
Jurado 1

Ing. Juan Andrés Sandoval Herrera
Jurado 2

Bogotá D.C. Agosto de 2019

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente Institucional y Rector del Claustro

Dr. MARIO POSADA GARCIA-PEÑA

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos.

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrectora Académica y de Posgrados

Dra. ANA JOSEFA HERRERA VARGAS

Decano Facultad de Ingeniería

Ing. JULIO CÉSAR FUENTES ARISMENDI

Director Programa Ingeniería Química

Ing. LEONARDO DE JESÚS HERRERA GUTIÉRREZ

Las directivas de la Fundación Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

DEDICATORIA

El presente proyecto de grado va dedicado especialmente a Dios, a mis abuelitos Margarita Huertas y Francisco Ávila por ser un ejemplo a seguir. A mí mamá, Blanca Cecilia Segura por tanto amor, comprensión y ser una guerrera.

Con todo mi cariño para ustedes.

Vanessa Ávila Segura

DEDICATORIA

Este proyecto es dedicado a Dios, por guiarme y bendecirme a lo largo de este camino.

A mi mamá, Jimena Rubio, por su amor incondicional, por ser un ejemplo a seguir para mí, por apoyarme, creer en mí en todo momento y estar junto a mí en los momentos más difíciles. A mi papá, Rolando Correal, por todas las enseñanzas, el amor y por recordarme siempre que soy capaz de hacer todo aquello que me propongo.

A mis abuelos, que me han enseñado el significado del sacrificio y del amor y por apoyarme en cada paso que he dado.

A mi tía, Patricia Rubio, que siempre ha estado junto a mí, apoyándome y protegiéndome.

A Christian, por el amor, el apoyo y la paciencia durante todo este proceso.

A todos, muchas gracias

Ana María Correal Rubio

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos de manera muy especial a la empresa Sygla Colombia LTDA por todo su apoyo para la realización del presente trabajo de grado. Especialmente al ingeniero German Rengifo Ospina y a Luis Alfonso Calderón por su dedicación, enseñanza y paciencia para que este proyecto fuera culminado.

A la Universidad Javeriana por permitirnos hacer uso de los equipos presentes en los laboratorios de física y nanotecnología, para obtener resultados satisfactorios en este proyecto; agradecimiento especial a Luis Alberto Jaramillo, Camilo Jiménez y Edgar Emir González.

A Freider Gabriel Durán, por todo el apoyo y el material brindado durante el proceso de experimentación.

A la Universidad de América por abrirnos las puertas y darnos la oportunidad de fórmanos en ella; gracias a todas las personas que hicieron parte de este proceso.

Mil Gracias a todos.

Vanessa Ávila Segura y Ana María Correal Rubio

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCION	21
OBJETIVOS	23
1. MARCO TEORICO	24
1.1 LOS INSECTICIDAS COMO CONTAMINANTES ESPECÍFICOS	24
1.1.1 Metomil (Ingrediente activo)	25
1.2 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN	25
1.3 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	26
1.3.1 Dióxido de titanio y estructuras (anatasa, rutilo, brookita)	28
1.3.2 Dopaje con nitrógeno (Luz visible)	29
1.3.3 Método sol-gel	32
1.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	34
1.4.1 Difracción de Rayos X (DRX)	29
1.4.2 Espectroscopia de reflectancia difusa y Banda de “Bang Gap”	34
1.4.3 Microscopía Electrónica de barrido (SEM)	35
1.4.4 Espectrometría de energía dispersiva (EDS)	36
1.5 MARCO LEGAL	36
2. SINTESIS DE FOTOCATALIZADORES	38
2.1 SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADOR DOPADO CON NITRÓGENO	38
2.1.1 Materiales y equipos del proceso de síntesis	40
2.1.2 Reactivos utilizados en el proceso de síntesis	40
2.1.3 Diagrama de proceso de síntesis	40
2.2. DISEÑO DE EXPERIMENTOS	41
2.2.1 Factores	41
2.2.2 Niveles	45
2.2.3 Elección del diseño de experimentos	46
2.2.4 Determinación de concentración final de metomil en agua como Variable respuesta.	46
2.3 CALCINACIÓN DE LAS MUESTRAS	48
2.4 RESULTADO DE LA OBTENCIÓN DE POLVOS DE DIÓXIDO DE TITANIO	51
3. CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES	56
3.1 MATERIALES Y EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN	56
3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	56
3.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA (RD) Y BANDA DE BANG GAP	62
3.4 ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO(SEM)	69
4. EVALUACION DE LA DEGRADACIÓN DE METOMIL	72

4.1	ESTABLECIMIENTO DE PARÁMETROS Y ADECUACIÓN DE LA SOLUCIÓN	72
4.2	CURVA DE CALIBRACIÓN CROMATOGRAFÍA LIQUIDA DE ALTA EFICIENCIA HPLC	75
4.2.1	Curvas de adsorción del catalizador	78
4.2.2	Evaluación de actividad fotocatalítica bajo luz visible	83
4.3	RESULTADO DE DISEÑO DE EXPERIMENTOS	88
4.4	SELECTIVIDAD	88
4.4.1	Carbono orgánico total-TOC	89
4.4.2	Demanda química de oxígeno (DQO)	90
4.5	SELECCIÓN DEL CATALIZADOR CON LAS CARACTERÍSTICAS MÁS ADECUADAS	90
4.5.1	Comparación de degradación de Metomil con métodos alternativos	92
4.6	VELOCIDAD DE REACCIÓN DE DEGRADACIÓN DE METOMIL	93
4.6.1	Orden de reacción.	95
4.6.2	Mecanismo de reacción catalítica	97
4.6.3	Diagrama de flujo de proceso degradación y cuadro balance de masa	101
5.	EVALUACION DE LA VIABILIDAD DEL REUSO DE LOS FOTOCATALIZADORES	103
5.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	103
5.2	ESPECTROMETRÍA DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS)	105
6.	CONCLUSIONES	107
7.	RECOMENDACIONES	108
	BIBLIOGRAFIA	109
	ANEXOS	115

LISTA DE IMÁGENES

	pág.
Imagen 1. Mecanismo indirecto de fotocatalisis heterogenia	28
Imagen 2. Estructura cristalina TiO ₂ . a) Rutilo. b) Anatasa. c) Brookita	29
Imagen 3. TiO ₂ dopado con nitrógeno sustitucional e intersticial	31
Imagen 4. Técnica sol-gel. Procesos físicos y químicos	33
Imagen 5. Generación de un fotón de Rayos X a través de transiciones electrónicas producidas en el ánodo de un tubo de Rayos X	30
Imagen 6. Semiconductores con actividad fotocatalítica	35
Imagen 7. Difractograma de la fase anatasa y rutilo ¡Error! Marcador no definido.	
Imagen 8. Fotoexcitación del TiO ₂ dopado con nitrógeno bajo luz visible	50
Imagen 9. Proceso de síntesis	51
Imagen 10. Proceso de hidrolisis	53
Imagen 11. Polvos obtenidos después de la evaporación del solvente	53
Imagen 12. Fotocatalizadores obtenidos en el proceso de síntesis	54
Imagen 13. Proceso de pastillaje para análisis de DRX	57
Imagen 14. a. Montaje experimental para el DRX. b. Equipo de DRX	58
Imagen 15. XRD patterns of TiO ₂ . a) Anatasa b). Rutilo. c). Brookita	59
Imagen 16. Difractograma de Ni/T 0.4 a 450°C	59
Imagen 17. Difractograma de Ni/T 0.4 a 550°C	60
Imagen 18. Difractograma de Ni/T 0.4 a 650°C	61
Imagen 19. Espectroelectromagnetico en región espectral, ultravioleta, visible e infrarrojo	69
Imagen 20. Muestras metalizadas con Au para análisis SEM	70
Imagen 21. Proceso de filtración al vacío y solución incolora obtenida	73
Imagen 22. Proceso de adsorción en oscuridad	74
Imagen 23. Equipo de HPLC WATERS 2489 UV/VISIBLE DETECTOR	75
Imagen 24. Curva de calibración de metomil en HPLC	76
Imagen 25. Resultados la curva de calibración por duplicado	77
Imagen 26. Diluciones para lectura en el equipo de HPLC	78
Imagen 27. Proceso de filtrado para la caracterización por DRX de los fotocatalizadores	103
Imagen 28. Difractograma de Ni/T 0.4 a 450°C después de estar en contacto con el metomil	103
Imagen 29. Difractograma de Ni/T 0.6 a 450°C después de estar en contacto con el metomil	104
Imagen 30. Difractograma de Ni/T 0.2 a 650°C después de estar en contacto con pág el metomil	104
imagen 31. EDS para la muestra N-TiO ₂ . a) punto 1. b) punto 2	90

LISTA DE GRAFICOS

	pág.
Gráfica 1. Reflectancia difusa a 450°C	63
Gráfica 2. Reflectancia difusa a 550°C	63
Gráfica 3. Reflectancia difusa a 650°C	64
Gráfica 4. $[F(R) HV]^{1/2}$ vs energía absorbida a 450°C	65
Gráfica 5. Gráfica 6 $[F(R) HV]^{1/2}$ vs energía absorbida a 550°C	66
Gráfica 7. $[F(R) HV]^{1/2}$ vs energía absorbida a 650°C	67
Gráfica 8. Determinación de la banda prohibida	68
Gráfica 9. Variación de la concentración de metomil a oscuridad en el proceso de adsorción a 450°C	79
Gráfica 10. Porcentaje de adsorción metomil a 450°C	80
Gráfica 11. Variación de la concentración de metomil a oscuridad en el proceso de adsorción a 550°C	81
Gráfica 12. Porcentaje de adsorción metomil a 550°C	81
Gráfica 13. Variación de la concentración de metomil a oscuridad en el proceso de adsorción a 650°C	82
Gráfica 14. Porcentaje de adsorción metomil a 650°C	82
Gráfica 15. Variación de la concentración de metomil bajo luz visible 450°C	83
Gráfica 16. Porcentaje degradación de metomil a 450°C	84
Gráfica 17. Variación de la concentración de metomil bajo luz visibles 550°C	85
Gráfica 18. Porcentaje degradación de metomil a 550°C	85
Gráfica 19. Variación de la concentración de metomil bajo luz visibles 650°C	86
Gráfica 20. Porcentaje degradación de metomil a 650°C	86
Gráfica 21. Porcentaje de carbonos totales	89
Gráfica 22. Porcentaje de demanda química de oxígeno	90
Gráfica 23. Concentración vs Tiempo de reacción	96
Gráfica 24. $\ln (C_0 - C_t)$ vs Tiempo	97
Gráfica 25. Isoterma de Langmuir	99
Gráfica 26. Isoterma de Freundlich	100

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Materiales y equipos utilizados	40
Tabla 2. Reactivos utilizados en la síntesis de los fotocatalizadores	40
Tabla 3. Niveles diseño de experimentos	45
Tabla 4. Propiedades del isopropóxido de titanio, urea, titanio y nitrógeno	51
Tabla 5. Cantidad de reactivos utilizados para la síntesis de fotocatalizadores	52
Tabla 6. Cantidad en gramos de peso de fotocatalizadores a 450, 550 y 650°C	54
Tabla 7. Materiales y equipos en el proceso de caracterización	56
Tabla 8. Resultados de la fase cristalina del TiO ₂ a 450°C	60
Tabla 9. Resultados de la fase cristalina del TiO ₂ a 550°C	61
Tabla 10. Resultados de la fase cristalina del TiO ₂ a 650°C	62
Tabla 11. Datos para determinación de la banda prohibida a 450°C	65
Tabla 12. Datos para determinación de la banda prohibida a 550°C	66
Tabla 13. Datos para determinación de la banda prohibida a 650°C	67
Tabla 14. Resultado eV de la banda prohibida a 450, 550 y 650°C	68
Tabla 15. Variables en la evaluación de la degradación de metomil	73
Tabla 16. Cantidad en gramos de catalizador utilizados para la lectura en el HPLC	74
Tabla 17. Datos curva de calibración	76
Tabla 18. Porcentajes de adsorción y degradación de metomil a 450°C	87
Tabla 19. Porcentajes de adsorción y degradación de metomil a 550°C	87
Tabla 20. Porcentajes de adsorción y degradación de metomil a 650°C	88
Tabla 21. Resultados de selectividad de los mejores fotocatalizadores	91
Tabla 22. Parámetros y condiciones de degradación de metomil	93
Tabla 23. Datos para la determinación de las isothermas de Langmuir y Freundlich	99
Tabla 24. Balance de masa de las corrientes de proceso	102
Tabla 25. Resultados por elemnto de EDS de fotocatalizador N-Ti 0,4 a 450°C	106

LISTA DE DIAGRAMAS

Diagrama 1. proceso de síntesis fotocatalizadores	pág. 41
Diagrama 2. Procedimiento de reacción y toma de muestras para análisis	75
Diagrama 3. Diagrama de flujo de proceso de degradación	101

LISTA DE ECUACIONES

	pág.
Ecuación 1 . Determinación del cristal por Scherrer	30
Ecuación 2. Energía del fotón	43
Ecuación 3. Determinación porcentaje de adsorción	47
Ecuación 4. Proceso de adsorción del TiO ₂ inicio	48
Ecuación 5. Reacción en la superficie	48
Ecuación 6. Reacción en la superficie II	48
Ecuación 7. Reacción en la superficie III	49
Ecuación 8. Transferencia de carga en la interface I	49
Ecuación 9. Transferencia de carga en la interface II	49
Ecuación 10. Formación del radical súper- oxido I	49
Ecuación 11. Formación del radical súper- oxido II	49
Ecuación 12. Formación del radical súper- oxido II	50
Ecuación 13. Determinación gramos de titanio	52
Ecuación 14. Determinación gramos de nitrógeno	52
Ecuación 15. Ley de bragg	57
Ecuación 16. Reflectancia limite	64
Ecuación 17. Reflectancia limite	64
Ecuación 18. Determinación porcentaje de adsorción	79
Ecuación 19. Conversion de mg/L a mol de cantidad inicial de Metomil	91
Ecuación 20. Conversion de mg/L a mol de cantidad final de Metomil	92
Ecuación 21. Conversión de Metomil en CO ₂ y subproductos	92
Ecuación 23. Reacción ideal para la degradación de metomil	95
Ecuación 24. Reacción de subproductos en la degradación de metomil	95
Ecuación 25. Velocidad de reacción para el metomil	96
Ecuación 26. Velocidad de degradación del metomil	97

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Difractogramas de rayos X de los 12 catalizadores	pág. 116
Anexo B. Graficas para la determinación de la banda prohibida	122
Anexo C. Formatos de registro de pesadas de metomil en agua para la lectura en el HPLC	124
Anexo D. Analisis de varianza de los resultados de concentracion final de metomil	127
Anexo E. Graficas individuales de adsorción de metomil y degradación	128
Anexo F. Resultados analisis SEM	162

GLOSARIO

ADSORCIÓN: fenómeno por el cual un sólido o líquido atrae y retiene en su superficie gases, vapores, líquidos o cuerpos disueltos.

AGUAS RESIDUALES: tipo de aguas procedentes de poblaciones, zonas industriales o viviendas que traen consigo contaminantes y detritos; las sustancias residuales pueden encontrarse presentes en el agua como disueltas, suspendidas o en estado intermedio denominado coloidal. Dichas aguas se encuentran contaminadas con elementos tóxicos tales como materia fecal, residuos industriales, bacterias patógenas, entre otros que provocan una modificación en apariencia y composición del agua haciéndola nociva tanto para la salud humana como para la vida acuática.

BANDA DE CONDUCCIÓN: nivel de energía donde la atracción del núcleo del átomo sobre los electrones es más débil. Ese nivel corresponde a la última órbita del átomo, la que puede compartir así sus electrones entre el resto de los átomos de un cuerpo, permitiendo que se desplacen por el mismo en forma de nube electrónica.

BANDA PROHIBIDA: también conocida como banda *bandgap* es la cantidad mínima de energía necesaria para que un electrón sea excitado y se libere de su estado de enlace y pueda participar en la conducción.

BANDA DE VALENCIA: está definida como el rango más alto de energías de electrones en el que los electrones están normalmente presentes en la temperatura del cero absoluto. Los electrones de valencia están ligados a los átomos individuales, en lugar de electrones de conducción

CATALIZADOR: sustancia química simple o compuesta, que modifica la velocidad de reacción, interviniendo en ella, pero sin llegar a ser parte de los productos resultantes de la misma; su funcionamiento se basa en la disminución de la energía de activación de reactivos, acelerando la velocidad de reacción sin llegar a alterar el equilibrio de la misma y sus propiedades.

CATALIZADOR HETEROGÉNEO: es aquel catalizador que se encuentra en una fase distinta a los reactivos o reactantes dando lugar a una superficie donde se puede llevar a cabo la reacción dando como resultado otras sustancias de propiedades, características y distribución diferente; generalmente los catalizadores heterogéneos son sólidos y los reactivos son líquidos o gases

CARBAMATO: grupo de compuestos orgánicos denominados ésteres del ácido carbámico (NH_2COOH) que contienen un nitrógeno en el grupo carboxilo y de igual forma pueden formar grupos alquilo sustituidos en el nitrógeno o en la función

amida; son grupos funcionales que se encuentran interrelacionados y pueden ser interconvertidos químicamente.

CROMATOGRAFÍA: técnica de separación en donde se aprovechó el movimiento de una mezcla sobre un soporte debido a que los elementos de las mezclas se mueven a diferentes velocidades separándose en dos fases una fase móvil y una fase estacionaria y de esta manera medir la proporción de cada elemento dentro de una mezcla.

DOPAJE: técnica utilizada para variar el número de electrones y huecos agregando de manera intencional impurezas en los con el fin de mejorar las propiedades eléctricas del material.

METOMIL: ingrediente activo con nombre común *methomyl* cuya fórmula molecular es ($C_5H_{10}N_2O_2S$) perteneciente a la familia de los carbamatos con acción biocida de tipo insecticida y acaricida y de uso restringido por su alta toxicidad en humanos clasificación IB según la OMS. Utilizado ampliamente para el control de larvas, huevos, coleópteros, hemípteros, homópteros y ácaros.

PLAGUICIDAS: sustancia o mezcla de ellas destina a prevenir, destruir o controlar plagas, incluyendo los vectores de enfermedad humana o animal; las especies no deseadas de plantas o animales que ocasionan un daño duradero o que logran afectar la producción, almacenamiento, procesamiento, transporte y comercialización; estos productos pueden administrarse para el control de insectos, arácnidos u otras plagas corporales.

RELACIÓN MOLAR: correspondencia entre las cantidades en los moles de cualquiera de los compuestos involucrados en una reacción química, las proporciones de moles son utilizados como el factor de conversión entre productos y reactivos.

RESUMEN

En el presente trabajo de grado se realizó la síntesis de 12 fotocatalizadores de dióxido de titanio dopado con nitrógeno en donde la fuente de nitrógeno se obtuvo a partir de la urea y como precursor del titanio se utilizó el isopropóxido de titanio, en donde a partir de un diseño factorial de 3^2 se estableció una variación en la proporción molar de N/Ti entre 0.0, 0.2, 0.4 y 0.6 con el fin de evaluar la influencia del nitrógeno en los fotocatalizadores; y de la misma forma se establecieron 3 diferentes temperaturas de calcinación 450°C, 550°C y 650°C a las que fueron sometidos los fotocatalizadores para obtener las fases cristalinas de interés: anatasa y rutilo.

Cada una de las muestras de los catalizadores se caracterizó por difracción de rayos X (DRX), reflectancia difusa (RD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectrometría de energía dispersiva (EDS). Mediante resultados de DRX de los fotocatalizadores tratados a 450°C se obtuvieron materiales cristalinos en la fase anatasa; a 550°C se obtuvo una fase combinada entre anatasa y rutilo y los calcinados a 650°C presentaron como estructura cristalina el rutilo, a excepción del fotocatalizador de Ni/T= 0.0 a 650°C que se encuentra en una fase combinada de anatasa y rutilo. Mediante el análisis de reflectancia difusa se demostró que los polvos dopados con nitrógeno se pueden utilizar bajo luz visible ya que se observa un desplazamiento en el rango espectral hacia la región visible disminuyendo la energía de banda prohibida con respecto a los fotocatalizadores sin dopaje. Los resultados de microscopía electrónica de barrido, realizada a la muestra con mejor desempeño fotocatalítico correspondiente al N/Ti con relación de 0.4, revelaron la formación de una estructura poco homogénea en cuanto a tamaño y forma, atribuyéndose las de mayor tamaño a la formación de fase rutilo y las de menor tamaño a fase anatasa.

La actividad fotocatalítica se determinó mediante la elaboración de una solución de 100mL de agua con 400 ppm del estándar de metomil a la cual se le adicionó 4 g/L del fotocatalizador; para determinar la variación de la concentración en ausencia y presencia de luz en un periodo de 90 minutos se tomaron 6 muestras cada 15 minutos por duplicado para un total de 24 muestras por cada relación de N/Ti con su respectiva temperatura; los cambios en la concentración se midieron por medio de un equipo de cromatografía líquida de alta eficiencia, encontrando que el mejor fotocatalizador fue el de relación N/Ti 0.4 calcinado a 450°C con un porcentaje de degradación del 32.38% de metomil en solución.

Finalmente, se realizó el análisis de DRX a los fotocatalizadores después de haber estado en contacto con el ingrediente activo, obteniendo como resultado que la estructura de los materiales es lo suficientemente estable y no presentó ningún cambio en la estructura cristalina.

PALABRAS CLAVES: DIÓXIDO DE TITANIO, DOPAJE, METODO SOL-GEL; NITRÓGENO, ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA EN VISIBLE, METOMIL.

ABSTRACT

In the present work of degree was made the synthesis of 12 catalysts of titanium dioxide doped with nitrogen in which as precursors of nitrogen and titanium made use of urea and titanium isopropoxide, where a factorial design of 3^2 was carried out in which the molar proportion of N / Ti was varied between 0.0, 0.2, 0.4 and 0.6 to evaluate with influence of nitrogen in the photocatalysts; in addition to this the different Ni / T ratios were subjected to three different temperatures of 450 °, 550 and 650 ° C.

All the catalysts were subjected to the following characterization techniques: X-ray diffraction, diffuse reflectance (RD), scanning electron microscopy (SEM) and dispersive energy spectrometry (EDS). Where the XRD results of the photocatalysts treated at 450 ° C crystalline materials were obtained in the anatase phase, a combined phase between anatase and rutile was obtained at 550 ° C and those calcined at 650 ° C have the rutile crystalline structure, except for the Ni / T photocatalyst = 0.0 to 650 ° C which is in a combined phase of anatase and rutile. With the diffuse reflectance analysis, it was demonstrated that the nitrogen-doped powders can be used under visible light, as there is evidence of a shift in the spectral range towards the visible region, decreasing the band gap energy with respect to photocatalysts without doping. The results of scanning electron microscopy performed on the sample with the best photocatalytic performance corresponding to N / Ti in relation to 0.4 revealed the formation of an inhomogeneous structure in terms of size and shape, with the larger ones attributed to rutile phase formation. and those of smaller size to anatase phase.

The photocatalytic activity was evaluated as follows: in a 100 mL of effluent with methomyl and 4 g / L of the photocatalyst was incorporated and the decrease of the HPLC concentration was determined by taking samples in duplicate every 15 minutes up to 90 minutes in the absence and presence of visible light. The N / Ti ratio photocatalyst = 0.4 calcinated at 450 ° C showed the best performance degrading a 32.38 % of methomil in solution.

Finally, the photocatalysts after being in contact with the active ingredient were filtered and the XRD analysis was performed again, in which the structure of the materials was very stable and there was no change in its crystalline structure.

KEY WORDS: TITANIUM DIOXIDE, DOPE, NITROGEN, PHOTOCATALYTIC ACTIVITY IN VISIBLE, METHOMYL

INTRODUCCION

El agua es el recurso más abundante en la tierra, sin embargo, únicamente el 2.53% del total es agua dulce, de la cual el ser humano extrae un 8% anual.¹ Durante los últimos años los recursos de agua dulce se han visto afectados por la contaminación, debido a que aproximadamente dos millones de toneladas de desechos son arrojados diariamente a las corrientes hídricas, dentro de los tipos de contaminantes se encuentran residuos industriales y químicos, vertidos humanos y desechos agrícolas (fertilizantes, herbicidas, pesticidas y residuos de pesticidas).

En el año 2015 se determinó que la producción mundial de aguas residuales fue aproximadamente $1.5 \times 10^{12} \text{ m}^3$; teniendo en cuenta que un litro de agua residual contamina 8 litros de agua dulce, la carga mundial de contaminación asciende anualmente a $1.2 \times 10^{13} \text{ m}^3$.²

En Colombia, el sector industrial hace uso del 32% de la demanda de agua, dentro de dicho sector se encuentra la producción de plaguicidas; siendo uno de los perjuicios de mayor impacto, la contaminación del agua por dichos plaguicidas, la cual se produce al ser arrastrados por el agua de los campos de cultivo hasta los ríos y mares, donde se introducen en las cadenas alimenticias provocando la muerte de varias formas de vida necesarias en el balance de algunos ecosistemas.

Según la EPA los principales ingredientes activos para la fabricación de insecticidas son fipronil, paraquat, propanil y metomil; el metomil es un compuesto carbamato registrado en una amplia variedad de aplicaciones que incluyen su empleo en campos vegetales y cultivos hortícolas. En 1978 todos los productos de metomil se clasificaron como pesticidas de uso restringido por sus niveles altos de toxicología³.

Recientemente se han reportado diversas investigaciones para el tratamiento de aguas residuales de agroquímicos por distintos métodos, fisicoquímicos y biológicos convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, permanganato de potasio, etc.). Sin embargo, en algunos casos estos procedimientos resultan inadecuados para alcanzar el grado de pureza requerido por ley, razón por la cual la industria ha decidido ampliar el rango de procesos de tratamiento de aguas contaminadas, entre dichos procesos se encuentra que los

¹ STEPHENSON, G.A. y SOLOMON, K.R. Pesticides and the Environment. Department of Environmental Biology. University of Guelph. Ontario, Canada. 1993.

² AGUA PARA UN MUNDO SOSTENIBLE CIFRAS Y DATOS. [sitio web]. INFORME DE LAS NACIONES UNIDAS SOBRE LOS RECURSOS HIDRICOS EN EL MUNDO 2015. [Consulta: 7 de junio de 2019]. Disponible en: http://www.unesco.org/new/fileadmin/MULTIMEDIA/HQ/SC/images/WWDR2015Facts_Figures_SP_A_web.pdf

³ UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Reregistration Eligibility Decision (RED) Methomyl, 1998

métodos aeróbicos han demostrado ser bastante efectivos en la remoción de ingredientes activos como el metomil. En estos casos y cada vez con mayor frecuencia, se está recurriendo en los países industrializados al uso de las llamadas Tecnologías o Procesos Avanzados de Oxidación (TAOs), muy poco aplicados y difundidos en los países de economías emergentes como los de América Latina. La mayoría de las TAOs puede aplicarse a la remediación y destoxificación de aguas especiales, generalmente en pequeña o mediana escala; dentro de estas se encuentra la fotocatalisis heterogenea la cual es un proceso basado en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (el fotocatalizador heterogéneo, que normalmente es un semiconductor de banda ancha). ⁴

Se ha demostrado que el dióxido de titanio es el fotocatalizador con mayores aplicaciones reportadas en la remoción de contaminantes en fase acuosa y se han hecho esfuerzos por desplazar su actividad fotocatalítica hacia la región visible. Recientemente se han realizado experimentos consistentes en el dopaje de dióxido de titanio con elementos metálicos y no metálicos⁵. Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente se propone obtener un catalizador de dióxido de titanio dopado con nitrógeno y evaluar su aplicación en la degradación del ingrediente activo metomil en los efluentes de la empresa SYGLA COLOMBIA LTDA.

⁴ DOMÈNECH, Xavier; JARDIM, Wilson y LITTER, Marta. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. En: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Argentina: Miguel Blesa, 2001, p. 22. ISBN 987-43-3809-1

⁵ PELÁEZ, Miguel *et al.* A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. Applied Catalysis B: Environmental [en línea]. 2012, agosto, 125 (21) 331-349. [Consulta 15 marzo 2019]. ISSN 09263373. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la degradación del metomil presente en efluentes por medio de un catalizador de dióxido de titanio dopado con nitrógeno de la empresa SYGLA COLOMBIA LTDA.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Sintetizar el catalizador de dióxido de titanio dopado con nitrógeno por el método sol-gel.
- Seleccionar la mejor estructura cristalina del catalizador en función de la temperatura, mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), reflectancia difusa (RD) y microscopia electrónica de barrido (SEM).
- Determinar la eficiencia en la remoción de metomil bajo la radiación de luz visible mediante el uso del catalizador de dióxido de titanio sintetizado.

1. MARCO TEORICO

El uso y disposición de aguas empleadas en procesos industriales ha sido objeto de estudio durante los últimos años, debido al impacto que genera tanto al medio ambiente como a la salud del ser humano gracias al alto grado de toxicidad que presentan las sustancias en dichos vertimientos; a consecuencia de ello, es de vital importancia realizar una búsqueda bibliográfica que permita, de manera clara y concisa, comprender la problemática actual referente a los vertimientos de compuestos sintéticos, las características de los compuestos agrícolas como materiales no biodegradables, así como los métodos alternativos de degradación y sus condiciones de operación.

Dentro de los diferentes productos agrícolas industriales, se encuentran los insecticidas definidos como “compuestos químicos empleados para controlar o matar insectos portadores de enfermedades”⁶, entre los que se destaca el metomil, motivo por el cual se escogió como compuesto principal a degradar, por ser un ingrediente activo con un amplio rango de aplicación entre los cultivos y en cuya estructura se encuentra un grupo organofosforado de compleja degradación y altamente tóxico.

Así mismo, es necesario determinar el funcionamiento y la clasificación de los procesos avanzados de oxidación como alternativa para la degradación de contaminantes orgánicos, con el fin de permitir la correcta elección del proceso de degradación y la determinación de los factores más relevantes con respecto a las técnicas empleadas.

1.1 LOS INSECTICIDAS COMO CONTAMINANTES ESPECÍFICOS

Los insecticidas son compuestos químicos empleados para el control de insectos portadores de enfermedades, se encuentran disponibles en diversas formas, tales como polvos humectables, aerosoles, gases, gránulos, soluciones oleosas, concentrados emulsionables, tratamientos de semillas, aerosoles líquidos, concentrado de nebulización, entre otros.⁷

De acuerdo con su composición química, acción toxicológica o método de penetración, los insecticidas se clasifican en orgánicos e inorgánicos. Los insecticidas orgánicos atacan el sistema nervioso central generando una interrupción del crecimiento de los insectos; estos incluyen compuestos organofosforados (como el malatión y metomil), compuestos organoclorados (como el DDT), carbamatos, piretro, piretroides sintéticos, reguladores del crecimiento de

⁶ INSTITUTO NACIONAL DE SALUD PÚBLICA. [sitio web]. México: INSTITUTO NACIONAL DE SALUD PÚBLICA, Los insecticidas. [Consulta: 15 marzo 2019]. Disponible en: <https://www.insp.mx/avisos/4736-insecticidas.html>

⁷ INSTITUTO NACIONAL DE SALUD PÚBLICA.Op. cit. p. 1.

insectos y fumigantes. Entre los insecticidas de mayor toxicidad se encuentran los organofosforados como malathion, disulfoton, metomil y acephate.

1.1.1 Metomil (Ingrediente activo). El metomil es un compuesto químico perteneciente a la familia de los carbamatos utilizado comúnmente como insecticida no selectivo, con el fin de eliminar principalmente plagas de insectos no deseados en el proceso de cultivo; es un insecticida que actúa por contacto y por ingestión, el cual presenta generalmente una acción sistémica. El contacto directo es uno de los métodos más efectivos para el control ya que permite una rápida y eficaz penetración en el organismo del insecto a través de las membranas intersegmentales.

La EPA reveló que el metomil es altamente tóxico a través de la exposición ocular mediante un tratamiento realizado a un conejo hembra con 15 mg de metomil técnico (92.4%) el cual murió 20 minutos después del tratamiento con síntomas colinérgicos típicos indicativos de neurotoxicidad.⁸

Los efectos tóxicos del contacto directo son evidentes en reducidos minutos y el máximo control es alcanzado dentro de los dos días siguientes del tratamiento; siendo este un compuesto tan complejo, no debe ser mezclado con productos alcalinos y en caso de requerir una mezcla con diversos plaguicidas se deben realizar previamente las pruebas de compatibilidad.⁹

Se ha calculado que los niveles de metomil en aguas superficiales a disponibilidad de la comunidad se consideran de exposición aguda a 470 ppb para la población y 56 ppb para niños (1-6 años) y se considera una exposición crónica sin indicios de cáncer en 275 ppb para la población y 78 ppb para niños¹⁰

1.2 PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN

Los procesos avanzados de oxidación son aquellos que brindan la facilidad de degradar compuestos orgánicos, basados principalmente en métodos fisicoquímicos los cuales tienen la capacidad de producir cambios en la estructura química del contaminante, generando radicales libres oxidantes y no selectivos de

⁸ AGENCIA DE PROTECCION AMBIENTAL. [sitio web] Prevención, pesticidas y sustancias toxicas. NTP 143. [Consulta: 15 marzo 19]. España: EPA, 1998. p. 3. Disponible en: http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/NTP/Ficheros/101a200/ntp_143.pdf

⁹ ROTAM. Ficha técnica fungicida Tebuconazole. En: ROTAM [sitio web]. Chile: Rotamandina.. [Consulta 23 marzo 2019]. Archivo pdf. Disponible en: https://www.rotam.com/andina/UserFiles/ufyhto/image/products/fungicida/chile/FT_SEEDCOVER.pdf

¹⁰ AGENCIA DE PROTECCION AMBIENTAL. [sitio web] Prevención, pesticidas y sustancias toxicas. NTP 143. [Consulta: 15 marzo 19]. España: EPA, 1998. p. 3. Disponible en: http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/NTP/Ficheros/101a200/ntp_143.pdf

tipo hidroxilo (OH) con un potencial de oxidación de 2.8V¹¹; para la generación de dichos radicales es necesario la presencia de medios fotoquímicos incluyendo luz solar, sin embargo es posible emplear diversas fuentes de energía y obtener una alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica.

Este proceso se lleva a cabo mediante la reacción del radical libre hidroxilo y el compuesto orgánico a degradar, generando la completa transformación de la materia orgánica en CO₂, agua e iones inorgánicos.¹²

Las diferentes técnicas de oxidación avanzada se dividen en procesos fotoquímicos y no fotoquímicos, explicados en el cuadro a continuación:

Cuadro 1. Tecnologías avanzadas de oxidación.

Tecnologías avanzadas de oxidación	
Procesos no fotoquímicos	Procesos Fotoquímicos
-Ozonización en medio alcalino (O ₃ /OH●)	-Oxidación en agua sub/ y supercrítica
-Ozonización con peróxido de hidrogeno (O ₃ /H ₂ O ₂)	-Procesos fotoquímicos
-Procesos de Fenton (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂) y relacionados.	-Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
-Oxidación electroquímica	-UV/ peróxido de hidrogeno
-Plasma no térmico	-UV/ O ₃
-Descarga electrohidráulica- Ultrasonido.	-Foto-Fenton y relacionadas.
-Radiolisis γ y tratamiento con haces de electrones	-Fotocatálisis heterogénea.

Fuente: DOMÈNECH, Xavier; JARDIM, Wilson y LITTER, Marta. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. En: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Argentina: Miguel Blesa, 2001, p. 4. ISBN 987-43-3809-1

1.3 FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Según la IUPAC (Unión Internacional para la Química Pura y Aplicada), en el año 2002 el término de fotocatálisis se definió como la aceleración de una foto-reacción por la acción de un catalizador; según esto la fotocatálisis heterogénea es aquella que ocurre en el límite entre dos fases (Sólido-Líquido; Sólido-Gas, Líquido-Gas), basada en la irradiación directa o indirecta de energía (solar o UV) sobre la superficie de óxidos semiconductores de banda ancha, constituida por pares electrón-hueco.¹³

¹¹ LEGRINI, O., E. OLIVEROS A. M. BRAUN. Photochemical processes for water treatment. Chemical Reviews. Universitat karlsruhe. [en línea]. Germany. 1993 [consulta 15 enero 2019]. Disponible en : <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00018a003>

¹² DOMÈNECH, Xavier; JARDIM, Wilson y LITTER, Marta. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. En: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Argentina: Miguel Blesa, 2001, p. 4. ISBN 987-43-3809-1

¹³ RAJESHWAR, Krishnan; et al. Titania-based heterogeneous photocatalysis. Materials, mechanistic issues, and implications for environmental remediation. [online]. Estados Unidos: UTA, 2001. [Citado 05/Marzo/2010]. Disponible en: <http://www.uta.edu/cos/raj/pub/PureAppl. Chem..pdf>.

En el caso de la fotocatalisis oxidativa, los huecos pueden oxidar las moléculas adsorbidas directamente o a través de la formación de radicales $\text{OH}\bullet$, mientras que los electrones son atrapados por un oxidante.¹⁴

El proceso fotocatalítico se divide en 3 etapas principales:

- Adsorción de los reactivos en la superficie del semiconductor
- Reacciones de reducción/oxidación en la superficie del semiconductor
- Desorción de los productos finales

Las reacciones de oxidación o reducción que se presentan en la superficie del sólido excitado o en la región interfacial entre el sólido y la solución no deben producir cambios químicos en el catalizador (sólido semiconductor).¹⁵

Uno de los principales requisitos para el completo funcionamiento de la fotocatalisis heterogénea es que el semiconductor debe poseer la energía suficiente, igual o superior a la energía de banda prohibida; dicha energía se encuentra entre el mínimo de la banda de conducción E_c y el máximo de la banda de valencia E_v .¹⁶

Técnicamente, la fotocatalisis heterogénea consiste en la producción de radicales libres, para la eliminación de compuestos orgánicos o inorgánicos que se encuentren disueltos en soluciones acuosas, debido a los procesos de degradación, mineralización y reducción de los subproductos que se van generando.¹⁷

En la imagen1 se observa el proceso de fotoexcitación en la superficie del semiconductor durante el proceso de fotocatalisis heterogénea; generando como productos CO_2 , H_2O y compuestos inorgánicos; inicialmente se produce una adsorción por parte del sólido semiconductor en su superficie, como segundo paso se realiza la reacción superficial en la que se degrada el contaminante y finalmente se produce la desorción de los productos como agentes de menor toxicidad y riesgo para la salud.

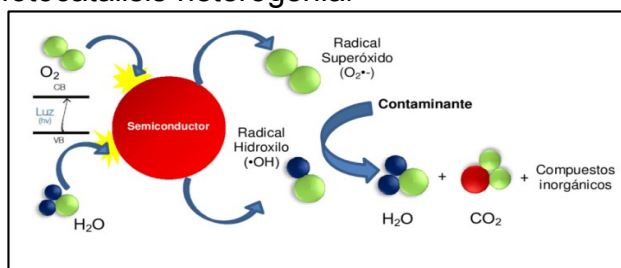
¹⁴ CARBAJO OLLEROS, Javier. Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO_2 . [en línea]. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, 2013. p. 157.

¹⁵ GIL PAVAS, Edison. Fotocatalisis: una alternativa viable para la eliminación de compuestos orgánicos. En: Universidad EAFIT. 2002. Vol. 127, p. 59 – 64.

¹⁶ BENCH-COLOMBIA. Fotocatalisis Heterogénea. [online]. Colombia: BENCH-COLOMBIA, 2009. [Citado 20/Marzo/2010]. Disponible en: <http://bdigital.eafit.edu.co/bdigital/PROYECTO/P660.2995V732/capitulo5.pdf>.

¹⁷ MALATO, Sixto; et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. En: Catalysis Today. 2009. Vol.147, p. 1-59.

Imagen 1. Mecanismo indirecto de fotocatalisis heterogena.



Fuente: RESEARCHGATE. [sitio web]. RESEARCHGATE, Mecanismo de la fotocatalisis heterogénea. [Consulta: 15 marzo 2019]. Disponible en: https://www.researchgate.net/figure/Figura-14-Mecanismo-de-la-fotocatalisis-heterogénea-Omo-y-Fitzpatrick-2013-p-191_fig4_318756058

1.3.1 Dióxido de titanio y estructuras (anatasa, rutilo, brookita). El TiO₂ es un fotocatalizador empleado en diferentes y variadas áreas de la industria, ya que se trata de un material inerte tanto química como biológicamente, es un compuesto estable bajo irradiación de UV de baja toxicidad y fácil de producir con una alta eficiencia en un amplio número de procesos fotocatalíticos. El carácter semiconductor del dióxido de titanio posibilita su aplicación para tratamientos fotocatalíticos en contaminantes tanto en aire como en agua.¹⁸

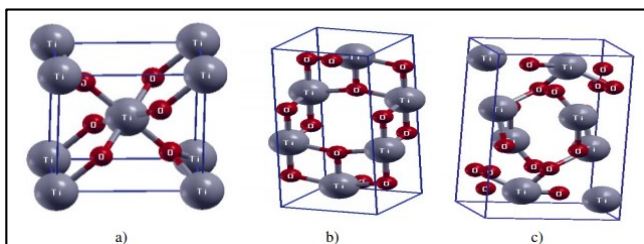
Cada una de las fases del TiO₂ se encuentran constituidas por octaedros TiO₆ unidos y ligeramente elongados, los cuales comparten aristas tal como se ilustra en la imagen 2; las fases más utilizadas son anatasa y rutilo, de las cuales en el caso del rutilo cada octaedro está rodeado de otros diez, ocho de los cuales comparten vértices; en el caso de la anatasa cada unidad TiO₆ se une a otras ocho, cuatro conectadas por los vértices y cuatro por las aristas.

Termodinámicamente se considera que el TiO₂- rutilo es la fase más estable en un amplio rango de temperaturas; sin embargo, la diferencia en la entalpia de formación con respecto a las estructuras anatasa o brookita es pequeña. Desde el punto de vista fotocatalítico se ha demostrado que la anatasa es la forma estructural más activa de las tres a temperaturas menores de 700 °C mientras que el rutilo presenta una mayor eficiencia y estabilidad a temperaturas altas. A continuación, se muestra una imagen que permite visualizar la estructura del TiO₂ tanto en anatasa como en rutilo.

¹⁸ PACHECO, Diego et al. Estudio de propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio en sus fases: rutilo, anatasa y brookita. En Revista Colombiana de Materiales [en línea]. 2014, 2324. [Consultado 25 marzo 2019]. ISSN 2256-1013. .p. 181.

La anatasa cuenta con aplicaciones principalmente en áreas de alta tecnología como catálisis, debido a sus propiedades semiconductoras, el TiO_2 en su fase anatasa ha sido ampliamente estudiado en su aplicación para tratamientos de aguas y aires donde se utiliza la fotocatalisis heterogénea; por otro lado el rutilo es una de las fases más estables del TiO_2 , por ello muchos compuestos cristalizan presentando este tipo de estructura así que artículos recientes han realizado estudios con resultados satisfactorios sobre nano partículas empleadas en la catálisis heterogénea en fase rutilo.¹⁹

Imagen 2. Estructura cristalina TiO_2 . a) Rutilo. b) Anatasa. c) Brookita.



Fuente: PACHECO, Diego et al. Estudio de propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio en sus fases: rutilo, anatasa y brookita. En Revista Colombiana de Materiales [en línea]. 2014, 2324. [Consultado 25 marzo 2019]. ISSN 2256-1013. .p. 181.

1.3.2 Difracción de Rayos X (DRX). La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados; ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg.

El método de difracción de rayos X de polvo cristalino suministra información cualitativa y cuantitativa sobre la composición de las fases cristalinas presentes en una muestra sólida. Las estructuras cristalinas poseen planos, producidos por ordenamientos repetitivos de átomos, que son capaces de difractar rayos X.

¹⁹ SHIVAM Bajpai. SUNDARAM, Singh. Rutile phase nano TiO_2 as an effective heterogeneous catalyst for condensation reaction of isatin derivatives with 1,2-diaminobenzene under solvent free conditions: A greener “NOSE” approach. Indian Institute of Technology (BHU). [en línea]. 2014, diciembre, [15 marzo 2019]. ISSN 1878-5352. DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.11.037.

Esta técnica de difracción de rayos X efectúa la identificación de fases y estima el tamaño de los cristales²⁰.

Para la estimación del tamaño del cristal, se utiliza la ecuación de Scherrer:

Ecuación 1 . Determinación del cristal por Scherrer.

$$d_{hkl} = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Fuente: RAMÓN GARCÍA, Ma. Luisa. Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5. En: Centro de Investigación en Energía Universidad Nacional Autónoma de México [sitio web]. México.

Donde:

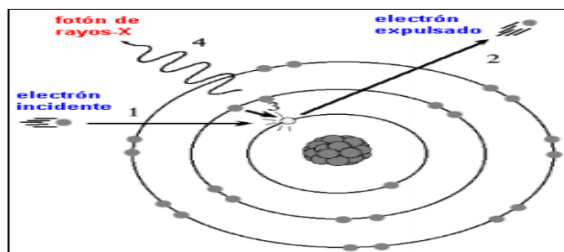
k = Constante adimensional, que varía de 0.7 a 1.7 y está cercana a 1. Para el TiO₂ dopado con nitrógeno se reporta un valor de K de 0.94²¹

λ= Longitud de onda del rayo X, dada por el equipo.

β= ángulo de difracción al mayor pico de altura media.

θ= ángulo de difracción de Scherrer.

Imagen 3. Generación de un fotón de Rayos X por las transiciones electrónicas producidas en el ánodo de un tubo de Rayos X.



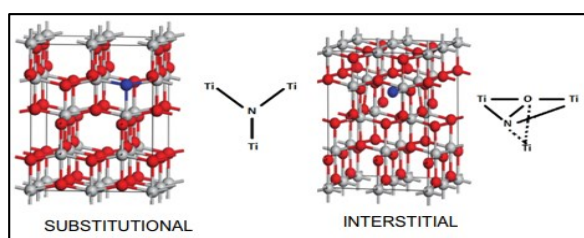
Fuente: JESÚS, D. Síntesis y Caracterización del nuevo Semiconductor Bi₂YNbO₇. [en línea]. Tesis pregrado. Universidad de Santiago de Chile. 2012. p. 21 [Consultado 21 abril 2019]. Disponible en: https://fisica.usach.cl/sites/fisica/files/tesis_bpruneda.pdf

²⁰ ADÁN DELGADO, María Cristina. Fotocatalizadores nanoestructurados de TiO₂ y Fe-TiO₂ para la degradación de compuestos aromáticos en medio acuoso empleando luz solar. [en línea]. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid, 2008. p. 91 [Consultado 13 abril 2019]. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10486/1604>

²¹ DIKER, H; VARLIKLI, C; MIZRAK, K; DANA, A. Characterizations and photocatalytic activity comparisons of N-doped nc-TiO₂ depending on synthetic conditions and structural differences of amine sources. Energy, An international journal. [en línea]. 2011, febrero, Volume 36, Issue 2, [25 abril 2019]. ISSN 0360-5442. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.11.020>.

1.3.3 Dopaje con nitrógeno (Luz visible). El dopaje es definido como la introducción de impurezas a un material con el fin de proporcionar nuevas propiedades al mismo. Al introducir átomos de nitrógeno en el catalizador de TiO_2 se producen estados localizados en el espacio de la banda prohibida, justo por encima de la banda de valencia, razón por la cual cuando el TiO_2 dopado con N se expone a la luz visible, los electrones son promovidos desde estos estados localizados a la banda de conducción²². La inserción de átomos de N en la estructura de TiO_2 puede ser de dos maneras: Intersticial y sustitucional, tal como se muestra en la imagen 4.

Imagen 4. TiO_2 dopado con nitrógeno sustitucional e intersticial.



Fuente: DI VALENTIN, Cristian et al. N-doped TiO_2 : theory and experiment. Chem. Phys.339. I [en línea]. 2007, octubre, Vol 39, Issues1-3. [15 marzo 2019]. p. 50 .ISSN 0301-0104. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2007.07.020>

La respuesta del TiO_2 con nitrógeno a la luz visible se debe a que el nitrógeno sustituye parcialmente al oxígeno, y debido al solapamiento de los niveles N_{2p} y O_{2p} , se incrementa la anchura de la banda de valencia, lo que resulta en una reducción de la banda prohibida²³.

Unas de las principales ventajas que posee el dopaje con nitrógeno es lograr el incremento de la actividad catalítica de TiO_2 mediante una alta recombinación de los pares electrón-hueco que se generan durante el proceso catalítico y el empleo de luz visible para la activación del material semiconductor, que trae como consecuencia un mayor aprovechamiento de la radiación solar.

²² DI VALENTIN, Cristian et al. N-doped TiO_2 : theory and experiment. Chem. Phys.339. I [en línea]. 2007, octubre, Vol 39, Issues1-3. [15 marzo 2019]. p. 42 .ISSN 0301-0104. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2007.07.020>.

²³ NOLAN. Nicolas et al. Effect of N-doping on the photocatalytic activity of sol-gel TiO_2 . Journal of Hazardous Materials. Environmental [en línea]. 2012, abril, 212(2011). [15 marzo 2019]. ISSN 0304-3894. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.074>

Según Kumar Girish en su artículo de revisión sobre fotocatalisis con TiO₂ modificada bajo luz UV / visible: resultados seleccionados y mecanismos relacionados en la dinámica de transferencia del portador de carga interracial se han sintetizado por el método sol-gel muestras de TiO₂ donde cada una de ellas fue dopada con diferentes iones metálicos con elementos tales como (Co, N, I, Br) y se procedió a examinar las actividades catalíticas en foto blanqueo de azul de metileno; dichas condiciones de dopaje además de lograr la degradación del azul de metileno, mejoró la respuesta foto catalítica bajo irradiación con luz visible, indicando que efectivamente existe relación entre la las impurezas añadidas al catalizador en el momento de la síntesis, con su variación en el rango de adsorción de la *band gap*.

Con el fin de remediar las limitaciones impuestas por la energía de *band gap*, “se requiere que el óxido semiconductor ejerza sus funciones catalíticas de manera estable y continua aprovechando la radiación de la luz visible ya que la luz UV se encuentra limitada a causa de la fuerte absorción hecha tanto por las partículas del catalizador así como por las especies orgánicas disueltas”²⁴

La adsorción de la radiación con una energía menor a la E_g es considerada prácticamente nula y la absorbancia aumenta drásticamente para longitudes de onda del siguiente orden con base en la siguiente relación matemática.

1.3.4 Método sol-gel. La tecnología sol-gel es un método que permite obtener una suspensión de nano partículas en un óxido metálico mediante una serie de reacciones de hidrolisis/ condensación teniendo como precursores sales inorgánicas, alcóxidos u órgano metálicos. Su proceso inicia mediante la formación de una suspensión coloidal (denominada sol) y su posterior gelificación, permitiendo la formación de una red en una fase líquida continua (denominada gel).²⁵

Con este método se obtienen diferentes tipos de materiales tales como recubrimientos, fibras, aerogeles, e incluso sólidos compactos en función de tratamiento térmico posterior que se le suministre al material luego de su gelificación.

El proceso consta de varias etapas descritas a continuación:

- Formación de suspensión de partículas (sol) con diámetros no mayores a 0,1 μm en un líquido.

²⁴GIRISH, Kumar. Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. The journal of physical chemistry. [en línea]. 2011, septiembre, 13211-13241. [3 abril 2019]. ISSN 0004-637X. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp204364a>

²⁵ MONREAL, H., MARTÍNEZ, A.. Obtención de nanocilindros de TiO₂ por ADN mediante Sol-Gel. Revista del centro de investigación, Universidad La Salle. México. Vol. 6. 2006. pp. 21-26.

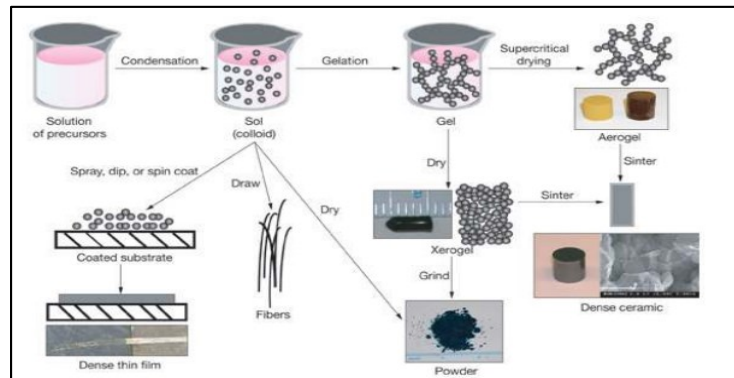
- Cambios en la concentración (evaporación de una porción líquida) añejamiento o adición de electrolitos no reactivos, inducción de polimerización.
- Evaporación de los líquidos remanentes del gel.
- Incrementos de temperatura, deshidratación del gel y transformación de compuestos.²⁶

La formación de soles estables de óxidos metálicos proviene de la hidrólisis parcial o completa del precursor, quien da lugar a la formación de los grupos hidroxilo (OH●). En general, la hidrólisis partiendo de $TiCl_4$ como precursor es más difícil de controlar que la hidrólisis a partir de alcóxidos como el isopropóxido de titanio $Ti[OCH(CO_2CH_3)_2]_4$.²⁷ Durante la formación de soles, es requerida una continua agitación del disolvente como alcohol etílico o agua en el complejo.

Una vez sintetizado el nano compuesto, la caracterización de polvos posee una gran variedad de técnicas estandarizadas tales como difracción de rayos X (DRX), difracción de electrones, microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM).

Las diferentes reacciones sol-gel juegan un papel importante en la síntesis de varios tipos de materiales tales como cerámicos, polímeros y sólidos nanoporosos; en la imagen 5 se observa el esquema general del proceso Sol-Gel y las opciones de procesamiento del gel.

Imagen 5. Técnica sol-gel. Procesos físicos y químicos.



Fuente: BRINKER, C; SCHERER, George. , Sol-Gel: The physics and chemistry of sol-gel processing. En: Mecánica general. Adademic Press, 2013, p.2. .ISBN 9780080571034.

²⁶ FERNÁNDEZ, A., GUZMÁN, A. Obtención de recubrimientos con propiedades ópticas utilizando el método Sol-Gel, trabajo de grado programa Ingeniería Física. Universidad del Cauca. 2007. pp. 19.

²⁷ BRINKER, J., SCHERER, W.,. Sol-gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing. Ed. Academic Press Inc. 1991. pp. 30-34.

1.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las técnicas de caracterización permiten la obtención de información a cerca de un material particular tal como la composición, estructura, topología, morfología, etc. A partir de la interacción con señales eléctricas, luminosas, o térmicas con una porción de dicho material²⁸.

Por lo tanto, toda caracterización supone para el material una agresión o alteración del mismo; sin embargo, existen ciertas pruebas que se consideran destructivas porque el material no es posible recuperarlo después de realizar dichas pruebas, mientras que existen otras técnicas llamadas no destructivas, que, si bien alteran el material durante la ejecución de la prueba, este puede ser utilizado con normalidad después de la misma.

1.4.1 Espectroscopia de reflectancia difusa (RD) y Banda de “Band Gap”. La reflectancia difusa es una técnica de caracterización que proporciona información acerca de las especies metálicas y orgánicas que se encuentran presentes en un material si se encuentran entre los niveles moleculares separados por las energías de la región UV/Vis de la radiación electromagnéticas.

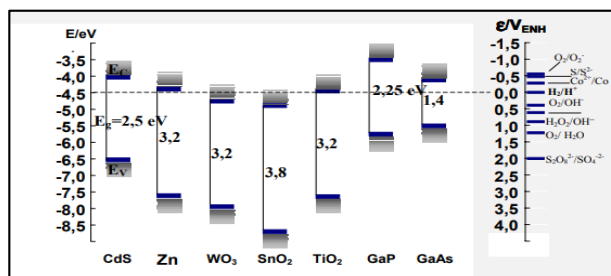
El dióxido de titanio es un material que se puede evaluar en λ entre 200 y 400 nm dentro del rango espectral y esto se debe a la naturaleza semiconductor del titanio; a partir del análisis de banda prohibida es posible determinar la capacidad de absorción de energía del material aplicando la teoría de Kubelka-Munk.

La teoría de Kubelka-Munk relaciona la capa formada por partículas que absorben y dispersan la luz que se encuentran ubicadas de manera uniforme y aleatorias; y de esta manera determinar la banda prohibida de cada material para poder establecer si será efectivo bajo luz visible o luz UV;

El ancho del band gap se obtiene extrapolando la parte lineal de la gráfica de la función de K-M al eje de abscisas (energía fotón) y determina en que región del espectro se encuentra el TiO_2 en 3.2 eV como se muestra en la imagen 6:

²⁸ TECNICAS DE CARACTERIZACION. [sitio web] Conceptos generales. Capitulo IV. [Consultado 9 julio 2019]. Archivo pdf. Disponible en: http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2681/IV__T%C3%A9cnicas_de_caracterizaci%C3%B3n_Conceptos_generales.pdf?sequence=8.

Imagen 3. Semiconductores con actividad fotocatalítica



Fuente: SEMICONDUCTORES CON ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA. [sitio web] Interfaz semiconductor-electrolito. [Consulta: 10 abril 2019]. p. 89. Disponible en: <https://www.psa.es/en/projects/solwater/files/CYTED01/10cap04.pdf>

1.4.2 Microscopía Electrónica de barrido (SEM). Esta técnica permite obtener información directa sobre la morfología, tamaño de las partículas, superficies y demás características que pueden estar relacionadas con diferentes tipos de centros activos existentes en el catalizador.

La microscopía electrónica de barrido se realiza pasando un estrecho haz de electrones sobre la muestra y detectando los electrones secundarios y retrodispersados producidos en esta interacción, en función de la posición del haz de electrones primario. El efecto de contraste es causado por la orientación: Las partes de la superficie que quedan de frente al detector aparecen más brillantes que aquellas que están más lejos o apuntando hacia otras direcciones²⁹.

El haz de electrones que es irradiado sobre la muestra es acelerado con una energía de excitación desde 0.1 kV hasta 30 kV, lo que permite la obtención morfológica y topológica de la muestra³⁰; mediante la técnica SEM es posible observar muestras de tamaños desde centímetros hasta muestras del orden de nanómetros.

El microscopio tiene integrados cuatro detectores:

- Detector de electrones secundarios tipo E-T (Everhart-Thornley)
- Detector de electrones retrodispersados de estado sólido multielementos.

²⁹RESTREPO VÁSQUEZ, Gloria María del Socorro..Síntesis, caracterización y propiedades fisicoquímicas de óxidos mixtos TiO₂-SiO₂ y ZrO₂-SiO₂eventualmente dopados con Fe (III). [en línea]. Tesis doctoral. Universidad de Sevilla, 1999. p. 331. [Consultado 23 abril 2019]. Disponible en: <https://idus.us.es/xmlui/handle/11441/72499>.

³⁰ INVESTIGACION UNIANDES. Microscopía electrónica de barrido. Universidad de los Andes. 2008

- Detector de espectroscopia por dispersión de energía (EDS)
- Detector de electrones secundarios para observaciones en el modo de bajo vacío.³¹

1.4.3 Espectrometría de energía dispersiva (EDS). La técnica de microanálisis es uno de los instrumentos más versátiles a la hora de realizar un análisis de características microestructurales de un sólido; está proporciona información morfológica y topológica de la superficie de los mismos y la apariencia tridimensional de la imagen da como resultado una gran profundidad de foco (entre 100 y 1000 veces mayor que la de un microscopio óptico de la misma magnificación)³².

Las principales partes del espectrómetro son:

- Detector
- Procesador electrónico
- Analizador multicanal

El detector procesa un rayo X cada vez, mientras el procesador establece el tiempo necesario para analizar cada rayo X y asignarle su correspondiente canal con el analizador multicanal.³³

1.5 MARCO LEGAL

En Colombia las normas ambientales que rigen el máximo permitido de ingrediente activos en vertimiento de aguas residuales no domésticas y cuerpos de aguas superficiales y al alcantarillado público es la resolución 0631 de 2015, en la que establece que el valor límite máximo permisible de la concentración presente en el vertimiento es de 0.05 mg/L para los ingredientes activos de plaguicidas.

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS) el metomil es considerado como muy peligroso y se clasifica en la categoría IB, cuyos valores de Dosis Letal Oral (DL50 oral) en ratas más bajos conocidos sean mayores a 20 y menores o iguales a 200 mg por Kg de peso corporal, según las referencias reconocidas por el Ministerio de Salud y Protección Social o quien haga sus veces.

Actualmente los avances de saneamiento hídrico presentan una fuerte problemática a nivel nacional ya que solo el 12 % de las aguas residuales que se

³¹ INVESTIGACION UNIANDES. Microscopía electrónica de barrido. Universidad de los Andes. 2008

³² CURIA, M. Estudio fisicoquímico y catalítico del sistema Mn-O.V. [en línea]. Tesis doctoral, CINDECA (Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas, 2010. p. 69 [Consultado 23 abril 2019]. Disponible en : <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/2681>.

³³ SERVICIO TECNICO DE INVESTIGACION. Tecnicas de análisis químico en superficies; espectrometría de dispersión de energía de rayos X. 2012, Noviembre. [Consultado 23 abril 2019]. disponible en : <https://ssyf.ua.es/es/formacion/documentos/cursos-programados/2012/especifica/tecnicas-instrumentales-en-el-analisis-de-superficie/26-noviembre-tecnicas-de-analisis-quimico-superficies.pdf>

generan reciben un tratamiento idóneo para su disposición en los efluentes³⁴; por dicho motivo el gobierno colombiano ha dispuesto de una serie de leyes y decretos que permitan el control y mitiguen el impacto medio ambiental que se genera diariamente:

- Decreto 2811 de 1974: previene y/o soluciona los problemas ambientales y regula la utilización de recursos naturales renovables, estableciendo el código de recursos naturales donde se otorgan concesiones de aguas y disposiciones según características, señalando el tipo de almacenamiento o tratamiento una vez empleada dentro de algún proceso y aplicando sanciones respectivas si se presenta un no cumplimiento
- Ley 142 de 1994: mediante la cual se establece el régimen de los servicios públicos domiciliarios y se dictan otras disposiciones; teniendo en cuenta la prestación de servicios, régimen y contratos de la empresa.
- Ley 373 de 1997: mediante la cual se destaca el uso eficiente y el ahorro del agua donde se busca el desarrollo sostenible que conduzca al crecimiento económico, elevación de la calidad de vida y el bienestar social sin agotar la base de recursos renovables. Regula la medición de consumos en los sectores comerciales, doméstico e industrial.
- Resolución 631 del 2015: establece parámetros y valores máximos permisibles en vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y sistemas de alcantarillado según actividades industriales, comerciales o de servicio. Se determinan parámetros fisicoquímicos permisibles en la fabricaciones de productos agrícolas donde se encuentra DQO, DBO, TOC, entro otros.³⁵

³⁴ SeguraTrianaLuisEduardo, Estudio de Antecedentes Sobre La Contaminación Hídrica en Colombia. Escuela Superior de Administración Pública (ESAP); Facultad de Pregrado; Programa En Ciencias Políticas; 2007.

³⁵ Ministerio de Ambiente y Desarrollo sostenible. Parámetros y valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales.

2. SINTESIS DE FOTOCATALIZADORES

Los procesos avanzados de oxidación han despertado el interés de la industria debido a sus grandes aplicaciones como proceso alternativo al tratamiento de aguas contaminadas, dentro de dichos procesos se encuentra la fotocatalisis heterogénea que cuenta con una gran aceptación industrial; el proceso fotocatalítico se basa principalmente en la irradiación de suspensiones de óxidos semiconductores en presencia de las especies que se desean degradar.

Uno de los agentes más destacados dentro de la fotocatalisis heterogénea es el dióxido de titanio debido a su estabilidad química, ausencia de toxicidad y bajo costo. Durante las últimas décadas se ha venido estudiando su aplicación como intermediario en la remediación ambiental; sin embargo, este proceso foto catalítico presenta dos grandes desventajas que le impiden ser comercialmente atractivo: inicialmente su elevada energía de Band gap correspondiente a 3.2 V para la fase estructural anatasa y 3 V para la fase rutilo, lo que le impide el correcto funcionamiento bajo irradiación de luz visible y en segundo lugar se encuentra la baja eficiencia en relación con la alta tasa de recombinaciones de pares electrón-hueco.

Según el estudio de Wang et en el año 2009, se reportó que la urea $CO(NH_2)_2$ es el dopante de nitrógeno óptimo puesto que tiene la facilidad de enlazarse con el orbital $2p$ del oxígeno para formar la estructura $(O - Ti - N)^{36}$. Teniendo en cuenta que la urea $CO(NH_2)_2$ tiene como objetivo modificar las propiedades fisicoquímicas del material catalítico al favorecer la actividad fotocatalítica del dióxido de titanio en la región visible.

Teniendo como referencia lo anterior, se plantea describir la síntesis del catalizador de dióxido de titanio, así como las respectivas modificaciones que se proponen con el fin de obtener la mejor estructura cristalina y el correcto rango de energía Band gap con los cuales se espera una mejora en la actividad fotocatalítica y alta eficiencia bajo radiación de luz visible.

2.1 SÍNTESIS DE FOTOCATALIZADOR DOPADO CON NITRÓGENO.

El proceso de síntesis de los fotocatalizadores se realizó mediante la preparación de dos soluciones; la primera de ellas se realizó en 200 mL de agua destilada H_2O a la cual se le adicionaron 7 mL/L de ácido acético glacial CH_3COOH y la cantidad correspondiente de urea $CO(NH_2)_2$ según la relación N/Ti, como se muestra a continuación

- N/T: 0; Urea (g) : 0

³⁶ WANG, L; YAUN, Z; EGERTON T. Comparison of nano-particulate TiO_2 prepared from titanium tetrachloride and titanium tetraisopropoxide. Materials Chemistry and Physics. [en línea]. 2012, marzo, Volume 133, Issue 1. [28 abril 2019] ISSN 0254-0584 <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.01.028>

- N/T: 0.2; Urea (g) : 0.3936
- N/T: 0.4; Urea (g) : 0.7868
- N/T: 0.6; Urea (g) : 1.1802

Mediante las diferentes concentraciones de N/Ti se induce un número excesivo de impurezas cristalinas en los polvos generando un proceso de recombinación electrón-hueco es capaz de realizar una modificación en la actividad fotocatalítica. Dicha solución es agitada por un periodo de 40 minutos a 200 rpm; Simultáneamente, la segunda solución se elaboró con 333 mL/L de isopropóxido de titanio (IV) $Ti[OCH(CO_2CH_3)_2]_4$, se realizó una agitación de la mezcla durante 20 minutos, tiempo suficiente para homogeneizar los reactivos evitando que se produzca una hidrólisis completa.

Cada una de las soluciones se agitó a temperatura ambiente de 17,8 °C a 200 rpm, debido a que la técnica sol-gel requiere de agitación constante entre 200 y 400 rpm con el fin de recubrir los materiales sensibles con TiO_2 y dichos procesos suelen realizarse a temperatura ambiente aunque puede llegar a elevarse la temperatura hasta 25°C.³⁷

Finalizado el tiempo de agitación se adicionó gota a gota la segunda solución a la primera; dicho proceso se realiza con el fin de que la hidrólisis del isopropóxido de titanio $Ti[OCH(CO_2CH_3)_2]_4$ no ocurra drásticamente; una vez realizado el proceso anterior se procede a agitar la mezcla por un periodo de 50 minutos a temperatura equivalente a 17,8°C.

Completados los 50 minutos se aisló la muestra del ambiente y se inició el proceso de envejecimiento a lo largo de un periodo de 18 horas; teniendo en cuenta que los procesos de fotocatalisis heterogénea que involucran materiales semiconductores como el TiO_2 , requieren largos periodos de síntesis entre 12 y 72 horas en este tiempo se efectúan simultáneamente reacciones de óxido-reducción que ocurren en la región interfacial entre el semiconductor excitado y el sustrato con el fin de que al momento de ser sometido el catalizador a foto excitación a través de la absorción de fotones provenientes de la luz visible, se inicia el proceso de fotosensibilización generando pares electrón- hueco, los cuales oxidan o reducen selectivamente las especies químicas presentes en el sustrato.³⁸

El papel de los polvos como degradador es la base fundamental de la elaboración de los fotocatalizadores, es por esto que las propiedades deben ser las adecuadas

³⁷ PORTELA, Raquel. Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO_2 soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A. [en línea]. Tesis doctoral. 2008. p. 120. [Consultado 30 abril 2019]. Disponible en: https://www.psa.es/es/areas/tsa/docs/Tesis_Raquel_Portela.pdf.

³⁸ HERRMAN, Jean. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* [en línea]. 1999, octubre, Volume 53, Issue 1. [1 de marzo 2019]. ISSN 0920-5861 .DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8).

para obtener resultados óptimos en el ciclo de evaporación – condensación también conocido como reflujo.

El ciclo de evaporación-condensación se realiza con el fin de aumentar el aprovechamiento de la luz visible, evitar la foto degradación y reducir la recombinación de pares electrón-hueco. Se realizó por un periodo de 3 horas a 100°C. Finalizado el reflujo las soluciones fueron sometidas a evaporación a 100°C por un periodo de 48 horas para asegurar que todo el solvente y material orgánico se desprenda del TiO₂.

2.1.1 Materiales y equipos del proceso de síntesis.

Tabla 1. Materiales y equipos utilizados.

Materiales y Equipos	Descripción
Beaker	De 250, 400 y 500 mL
Balón de fondo redondo	De 250 mL
Pipeta graduada	De 1, 5, 10 y 20 mL Brand clase B
Bureta graduada	De 10 mL Brand clase B
Balanza analítica	Symmetry cole-parmer. Carga máxima 120g.
Columna de rectificación	Vigreux 300 MM
Agitador magnético	Velp Scientifica
Mufla	Terrigeno L2 temperatura 1200°C
Horno	Precise oven BGD 812 220V 50 HZ de 10 a 250°C

Fuente: elaboración propia.

2.1.2 Reactivos utilizados en el proceso de síntesis.

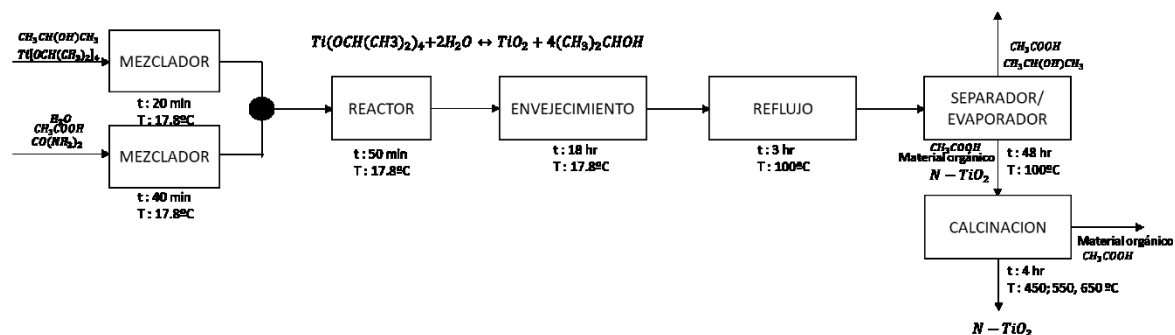
Tabla 2. Reactivos utilizados en la síntesis de los fotocatalizadores.

Reactivo	Formula	Función
Isopropóxido (IV) de titanio. Sigma- Grado comercial, 97% (líquido)	$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$	Precursor de titanio en la síntesis de materiales.
2-Propanol. Merck-Grado analítico, 99.8% (líquido)	$CH_3CH(OH)CH_3$	Solvente en la síntesis de materiales.
Urea. Merck-Grado analítico, 99% (Sólido)	$CO(NH_2)_2$	Precursor de nitrógeno en la síntesis de materiales.
Ácido acético glacial. Merck Grado analítico, 100% (líquido)	CH_3COOH	Estabilizante en la síntesis de materiales.
Agua destilada (líquido)	H_2O	Síntesis de materiales

Fuente: elaboración propia.

2.1.3 Diagrama de proceso de síntesis. En el diagrama de flujo que se ilustra a continuación se detallan cada uno de los procesos a seguir para la síntesis de catalizadores de dióxido de titanio dopado con nitrógeno, así como los reactivos, productos y condiciones de operación durante su producción.

Diagrama 1. proceso de síntesis fotocatalizadores



Fuente: elaboración propia.

2.2 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Mediante la realización de diseño de experimentos se espera determinar el efecto de la temperatura de calcinación y la relación molar Nitrógeno-Titanio del catalizador de TiO_2 dopado con nitrógeno en la degradación del metomil debido a que dichas condiciones de síntesis producen una modificación en las propiedades fisicoquímicas y ópticas del polvo³⁹ y definir los valores ideales de dichas variables que permitan obtener la menor concentración final de metomil en agua.

Como variable respuesta se estableció la concentración final de metomil en agua, determinada mediante HPLC, debido a que dicha variable permite la visualización de la efectividad foto catalítica en la degradación del contaminante a analizar.

2.2.1 Factores. Factor A - Relación molar Nitrógeno-Titanio

El TiO_2 es un óxido metálico semiconductor con grandes aplicaciones en degradación de contaminantes orgánicos e inorgánicos disueltos en agua debido a su falta de toxicidad, su elevada absorción bajo luz (UV), amplia energía de band gap de 3.2 eV y buena estabilidad en reacciones fotocatalíticas; dicho fenómeno de fotocatalisis se produce bajo irradiación UV siendo el resultante del movimiento de un electro desde la banda de valencia a la banda de conducción llamado par fotoelectrón-hueco.

El fenómeno de par fotoelectrón-hueco dentro del material semiconductor da inicio a las reacciones de oxidación-reducción en la interfaz del mismo; durante dicho proceso la oxidación del agua realizada por el "hueco" produce radicales en su gran mayoría radicales hidroxilo "los cuales son responsables de la amplia gama de

³⁹ WEI, Jiyong et al. Visible-light-induced photocatalytic of $TiO_{2-x}N_x$ prepared by solvothermal process in urea-alcohol system. Journal of the European Ceramic Society. [en línea]. 2012, septiembre. [20 mayo 2019] ISSN 27352742. DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2012/135132>

actividad del catalizador hacia contaminantes como grupos aromáticos, hidrocarburos, pesticidas, entre otros”⁴⁰

Dentro de un desarrollo realizado por la marca comercial “Degussa P25” se determinó por medio de un tratamiento térmico de nano partículas de TiO₂ con composiciones de fases tanto anatasa como rutilo, que la adsorción sobre dichas nano partículas es crucial para la velocidad de reacción.⁴¹

Sin embargo, uno de los grandes inconvenientes que presenta el TiO₂ es su baja absorción bajo luz visible, y su alto valor de energía band gap (3.2 V para la fase anatasa y 3.0 V para la fase rutilo) razón por la cual el dopaje con nitrógeno se ha convertido en uno de los métodos para mejorar el rendimiento, como la disminución de la recombinación de los huecos de electrones y la extensión de la foto respuesta a la luz UV a la región de la luz visible.

El objetivo del presente trabajo es incrementar la actividad fotocatalítica del TiO₂ a partir de luz visible mediante la activación de la superficie del material semiconductor consecuencia de la alta recombinación de los pares electrón-hueco; según el estudio realizado por Kumar Girish sobre la revisión de fotocatalisis de dióxido de titanio modificada bajo luz UV / visible.

Los resultados seleccionados y mecanismos relacionados en la dinámica de transferencia del portador de carga interracial se han sintetizado por el método sol-gel muestras de TiO₂ donde cada una de ellas fue dopada con diferentes iones metálicos con elementos tales como (Co, N, I, Br) y se procedió a examinar las actividades catalíticas en foto blanqueo de azul de metileno; dichas condiciones de dopaje además de lograr la degradación del azul de metileno, mejoraron la respuesta foto catalítica bajo irradiación con luz visible, indicando que efectivamente existe relación entre la las impurezas añadidas al catalizador en el momento de la síntesis, con su variación en el rango de adsorción de la banda prohibida.

Con el fin de remediar las limitaciones impuestas por la energía de *band gap*, “se requiere que el óxido semiconductor ejerza sus funciones catalíticas de manera estable y continua aprovechando la radiación de la luz visible ya que la luz UV se

⁴⁰ VILLICAÑA MÉNDEZ, Maricela; GARNICA ROMO, María Guadalupe y PIÑA MORALES, Luisa Verónica. Fotocatálisis heterogénea para el tratamiento de aguas residuales modificando la banda de absorción de los fotocatalizadores por impurificación con metales. En: XII encuentro participación de la mujer en la ciencia. [en línea]. [Consulta: día mes año]. Mexico. p. 1. Disponible en: http://congresos.cio.mx/memorias_congreso_mujer/archivos/extensos/sesion5/S5-ING08.docx.

⁴¹ OCHOA, Y; ORTEGON, Y; RODRIGUEZ, J. Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método sol-gel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema. [en línea]. 2010, Marzo, [16 junio 2019]. Disponible en: <http://www.scielo.org.co/pdf/rfiua/n52/n52a03.pdf>.

encuentra limitada a causa de la fuerte absorción hecha tanto por las partículas del catalizador así como por las especies orgánicas disueltas”⁴²

La adsorción de la radiación con una energía menor al producto de la frecuencia f y h es la constante física que frecuentemente se define como el cuanto elemental de acción y se representa como E_g ; mediante la ecuación 2 es posible determinar la energía del fotón que va a ser empleada para el análisis del cambio en el rango de la banda prohibida.

Ecuación 2. Energía del fotón.

$$\lambda = \frac{E_g}{hc}$$

Fuente: GIANCOLI, Douglas. Física principios con aplicaciones. . [en línea]. Sexta edición. Volumen I. 2006, Volumen 1, p. 2. ISBN 9702607760

Donde: λ = Longitud de onda. h = Constante de Planck. c = Velocidad de la luz.

De acuerdo con todo lo anterior, se procede a analizar la relación molar entre el titanio y el nitrógeno (Impureza) como parte del diseño de experimentos con el fin de determinar si la modificación en el rango de la energía de la *Band gap* es suficientemente significativo como para tener trascendencia en la actividad catalítica de la degradación del Metomil en agua.

FACTOR B - Temperatura

El dióxido de titanio TiO_2 , presenta tres especies de polimorfos a presión normal: **Anatasa** (estructura octaédrica), **Brookita** (estructura ortorrómbica) y **Rutilo** (estructura tetragonal); dicho polimorfos carecen de toxicidad y poseen propiedades químicas, ópticas y eléctricas atractivas para diversas aplicaciones en la industria.

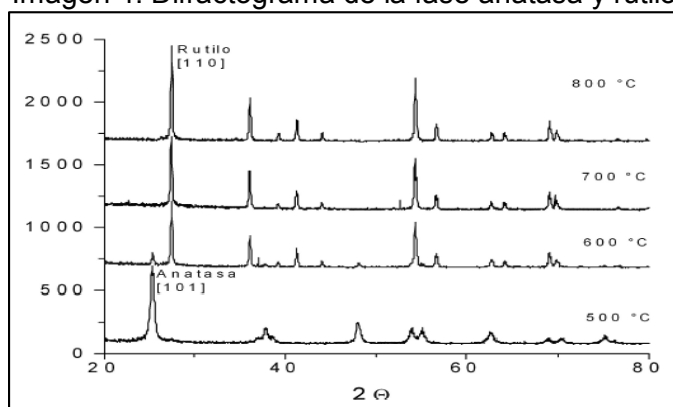
La anatasa cuenta con aplicaciones principalmente en áreas de alta tecnología como catálisis, debido a sus propiedades semiconductoras, el TiO_2 en su fase anatasa ha sido ampliamente estudiado en su aplicación para tratamientos de aguas y aires donde se utiliza la fotocatalisis heterogénea; por otro lado el rutilo es una de las fases más estables del TiO_2 , por ello muchos compuestos cristalizan presentando este tipo de estructura así que artículos recientes han realizado

⁴²GIRISH, Kumar. Review on modified TiO_2 photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. The journal of physical chemistry. [en línea]. 2011, septiembre, 13211-13241. [3 abril 2019]. ISSN 0004-637X. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp204364a>

estudios con resultados satisfactorios sobre nano partículas empleadas en la catálisis heterogénea en fase rutilo.⁴³

Tal como se ilustra en la imagen 7, la obtención de TiO_2 en su fase anatasa se da a temperaturas no mayores 500°C y se sufre una transformación polimórfica de anatasa a rutilo en un rango de temperaturas de $500^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ ⁴⁴, finalmente la formación de la fase rutilo como fase predominante se encuentra en temperaturas superiores a los 600°C ; de acuerdo a la intensidad y la posición de cada uno de los picos obtenidos en los difractogramas de DRX es posible determinar en qué fase se encuentra la muestra analizada.

Imagen 4. Difractograma de la fase anatasa y rutilo.



Fuente: MENDOZA. D. et al. Caracterización micro estructural y morfología de TiO_2 para aplicaciones termoluminiscentes. Revista mexicana de física. [en línea]. 2004, agosto, a 50 suplemento 1. ISSN 0035-001X.

Según los resultados arrojados mediante DRX en el artículo “Caracterización micro estructural y morfología de TiO_2 para aplicaciones termoluminiscentes” la muestra tratada térmicamente a 500°C posee un arreglo cristalino asociado a la fase anatasa, por otro lado la muestra calcinada a 600°C presenta una disminución significativa de la fase anatasa y aparición de picos asociados a la fase rutilo, finalmente las muestras calcinadas a 700°C y 800°C dieron como resultado un único arreglo cristalino correspondiente a rutilo.

⁴³ SHIVAM Bajpai. SUNDARAM, Singh. Rutile phase nano TiO_2 as an effective heterogeneous catalyst for condensation reaction of isatin derivatives with 1,2-diaminobenzene under solvent free conditions: A greener “NOSE” approach. Indian Institute of Technology (BHU). [en línea]. 2014, diciembre, [15 marzo 2019].ISSN 1878-5352. DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.11.037.

⁴⁴ GUTIÉRREZ, M. Síntesis por el método sol-gel aplicado al estudio del polimorfismo en nanopartículas de TiO_2 . En; Mundo Nano. [en línea]. 2011, enero, [6 abril 2019].ISSN 24485691. DOI: <http://dx.doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2011.1.50990>

De acuerdo con lo anterior, se ha establecido la temperatura como variable independiente para el desarrollo de la experimentación, con el fin de determinar la estructura cristalina que permita la mejor actividad catalítica del TiO₂.

2.2.2 Niveles. De acuerdo con los factores que se han establecido anteriormente, se definieron 3 niveles para cada uno de ellos, determinados de la siguiente manera:

Tabla 3. Niveles diseño de experimentos.

Factor	Nivel bajo	Nivel medio	Nivel alto
Temperatura	450°C	550°C	650°C
Relación molar Ni/T	0.2	0.4	0.6

Fuente: elaboración propia.

Factor A – Relación molar Nitrógeno -Titanio:

Niveles: 0,2; 0,4; 0,6

Durante los últimos años, el TiO₂ dopado con aniones no metálicos como C, S, N, I, ha captado la atención en la industria debido a la habilidad que tienen dichos aniones de mejorar tanto la morfología como el desempeño fotocatalítico de los polvos de TiO₂⁴⁵; se ha demostrado que al introducir aniones a la celda en cierta relación molar con el titanio, estos son capaces de disminuir la banda prohibida y modificar positivamente la respuesta óptica del material.

Sin embargo, es importante destacar que dicha “relación molar no puede exceder un valor óptimo debido a que actuaría como centros de recombinación de cargas”⁴⁶ y en el caso del presente proyecto, “un exceso de nitrógeno causaría la posible formación de nitruros, los cuales disminuirían la actividad fotocatalítica del material”⁴⁷.

Según Alfaro R., un rango de relación molar óptimo de N/Ti se encuentra entre 0,1 y 1, ya que permite que se generen las disminuciones en la banda prohibida sin producir compuestos nocivos para el polvo como los son los nitruros⁴⁸

⁴⁵ ALFARO, A. MORALES, U. Síntesis de nanopartículas de TiO₂-Fe-N por método sol-gel y su caracterización. Revista de divulgación científica jóvenes en la ciencia. Universidad de Guanajuato. 2013, octubre [en línea]. [29 marzo 2019]. www.jovenesenlaciencia.ugto.mx/index.php/jovenesenlaciencia/article/.../1771/1272

⁴⁶ YIN, S. AITA Y. KOMATSU, M. Visible-light-induced photocatalytic of TiO_{2-x}N_x prepared by solvothermal process in urea-alcohol system. Journal of the European Ceramic Society. [en línea]. 2006, septiembre, :2735-2742. [25 marzo 2019]. ISSN 0955-2219. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.05.012.

⁴⁷ IRIE, H. WATANABE, Y. HASHIMOTO, Y. Nitrogen-Concentration on Photocatalytic Activity of TiO_{2-x}N_x Powders. Journal of Physical Chemistry. [en línea]. 2003, mayo, 125 (21) 331-349. [124 marzo 2019]. ISSN 5483-5486. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp030133h>.

De acuerdo con lo anterior, se eligen valores de relaciones molares 0.2, 0.4, 0.6, los cuales deben afectar positivamente la actividad catalítica del TiO₂; la elección de dichos valores se realiza con el fin de abarcar gran parte del rango aceptable de introducción de impurezas y determinar las posibles respuestas del material.

Factor B – Temperatura de calcinación:

Niveles: 450°C; 550°C; 650°C

450°C – La estructura cristalina anatasa se presenta en las nanas partículas de TiO₂ a temperaturas de calcinación no superiores a 500°C, razón por la cual se ha decidido emplear una temperatura de 450°C con el fin de encontrar la fase anatasa en la totalidad de la partícula.

550°C – A partir de los 500°C se da inicio a la presencia de la estructura cristalina rutilo, sin eliminarse por completo la fase anatasa, por consiguiente, se ha decidido tomar la temperatura de 550°C con el propósito de evidenciar en la estructura cristalina tanto la fase anatasa como rutilo y evaluar su influencia en la actividad catalítica del TiO₂.

650°C – A temperaturas de calcinación superiores a los 600°C la anatasa tiende a desaparecer por completo y se evidencia una única clase de estructura cristalina correspondiente al rutilo, ya que esta estructura es una de las más estables se decidió emplear la temperatura de calcinación de 650°C con el propósito de hallar la fase rutilo en la totalidad de la partícula de TiO₂.

2.2.3 Elección del diseño de experimentos. Con base en los factores y niveles establecidos anteriormente, se plantea un diseño de experimentos factorial 3² en el cual se deben ejecutar 9 experimentos, cada uno de ellos debe contar con replica por duplicado con el fin de garantizar la veracidad del resultado.

2.2.4 Determinación de concentración final de metomil en agua – Variable respuesta. Teniendo en cuenta que la variable respuesta establecida es la concentración final de Metomil en agua, los procesos que se llevan a cabo para su determinación se detallan a continuación:

Inicialmente debe ser analizada la capacidad de adsorción de cada uno de los catalizadores de N-TiO₂. Para ello se emplea una solución de 400 mg/L de metomil en 100 mL de agua, en dicha solución se incorporan 4 g/L del catalizador, tendiendo como referencia que en la degradación fotocatalítica de soluciones de alta concentración de contaminante, se ha establecido una relación experimental óptima de 100 mg/L de catalizador por cada 10 mg/L de contaminante disuelto en agua.

“El dióxido de titanio tiene una gran superficie específica y una fuerte capacidad de intercambio iónico, lo que le permite adsorber rápidamente nano partículas orgánicas e inorgánicas”⁴⁹. Dichas propiedades se derivan de su morfología de estructura porosa, la cual es el centro de estudio en esta primera fase; el análisis de adsorción de los catalizadores de N-TiO₂ debe ser realizado en oscuridad para garantizar que no se den reacciones de fotocatalisis y se determina la variación temporal de la concentración de metomil al ser adsorbido por el catalizador con toma de muestras de la solución en rangos 15 minutos hasta completar un tiempo de 100 minutos.

Durante este periodo de tiempo se puede ver mediante cromatografía HPLC en qué punto se produce una estabilidad en la adsorción máxima del contaminante por parte del TiO₂ y hallar el porcentaje de adsorción así:

Ecuación 3. Determinación de porcentaje de adsorción.

$$\%AM_{Ads} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100\%$$

Fuente: elaboración propia.

Donde C_0 es la concentración inicial de Metomil en la solución sin catalizador, y C_t es la concentración de Metomil en el tiempo t.

Finalmente, se evalúa la actividad fotocatalítica bajo radiación de luz visible, en donde la concentración de metomil en agua es considerada como valor inicial en el punto de equilibrio de adsorción; el sistema óptico utilizado para la degradación fotocatalítica consta de una lámpara de 20 W ubicada a 10 cm sobre la superficie de la suspensión reaccionante, debido a que “además de emitir radiación en el espectro visible presenta una $\lambda_{max} = 365 \text{ nm}$ ”⁵⁰ y se procede a tomar muestras cada 15 minutos hasta completar un tiempo de exposición a la luz visible de 1 hora y 30 minutos, tiempo en el cual se evalúa por medio de cromatografía HPLC la disminución de la concentración de metomil presente en el agua; tanto la solución en ausencia de luz como la solución irradiada con luz visible deben encontrarse en constante agitación a 200 rpm.

⁴⁹ FU, Y. LIU, X. Adsorption of heavy metal sewage on nano-materials such as titanate/TiO₂ added lignin. Results in physics [en línea]. 2019, marzo. [15 abril 2019]. ISSN 22113797 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.11.084>

⁵⁰ LÓPEZ, Andrés; ALMANZA, Ovidio. ACOSTA, Manuel. Degradación Fotocatalítica de Contaminantes Orgánicos Presentes en Agua Residual de la Industria Litográfica mediante Oxido de Bismuto(III)/Oxido de Titanio (Bi₂O₃/TiO₂). Información Tecnológica. [en línea]. 2016. [28 abril 2019]. ISSN 07180764. DOI: <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642016000100016>.

2.3 CALCINACIÓN DE LAS MUESTRAS

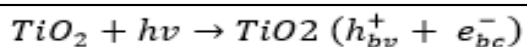
Los polvos obtenidos se calcinaron a diferentes temperaturas, como se explicó en la sección 2.2.

El proceso de calcinación se realiza con el objetivo de obtener la morfología adecuada que permite el correcto funcionamiento de actividad fotocatalítica del TiO₂ irradiado bajo luz visible.

Durante el proceso de degradación del metomil en agua se espera que se produzcan los siguientes fenómenos: transferencia del reactivo de la fase fluida a la superficie del catalizador, adsorción de al menos unos de los reactivos, reacción de las fase adsorbida bajo irradiación, desorción de los productos y transferencia de los productos a la fase fluida.

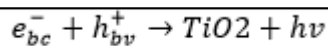
Inicialmente el fotocatalizador absorbe la energía suficiente para generar una foto excitación que da a lugar el desplazamiento de un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción formando pares de electrón-hueco los cuales son obligados a desplazarse a la superficie de las partículas, donde el h^+ es atrapado por trampas donantes de electores *Red2* y captore de electrones *Ox1*; de esta manera los cationes del Ti^{4+} se reducen a cationes Ti^{3+} debido a los electrones foto inducidos los cuales se encuentra por debajo del límite de la banda de conducción dentro del band-gap del TiO₂, los huecos son reemplazados por aniones de oxígenos sub-superficiales como se muestras en las siguientes ecuaciones:

Ecuación 4. Proceso de adsorción del TiO₂ inicio.



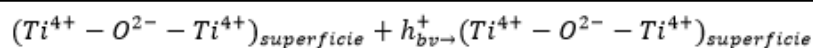
Fuente: FERNANDEZ RODRIGUEZ, Cristina. Actividad de fotocatalizadores basado en TiO₂ y su aplicación en la eliminación de genoles y pesticidas presentes en aguas. [en línea]. Tesis doctoral. Universidad de las palmas de gran canaria. p. 23. [24 abril 2019]. Disponible en: <https://accedacris.ulpgc.es/handle/10553/21855>.

Ecuación 5. Reacción en la superficie.



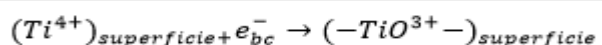
Fuente: FERNANDEZ. Op. cit, p. 23.

Ecuación 6. Reacción en la superficie II.



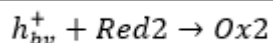
Fuente: FERNANDEZ. Op. cit, p. 23.

Ecuación 7. Reacción en la superficie III.



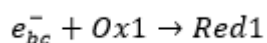
Fuente: FERNANDEZ. Op. cit, p. 23.

Ecuación 8. Transferencia de carga en la interface I.



Fuente: FERNANDEZ. Op. cit, p. 23.

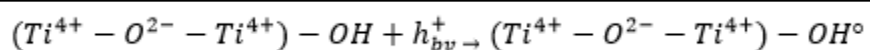
Ecuación 9. Transferencia de carga en la interface II.



Fuente: FERNANDEZ. Op. cit, p. 23.

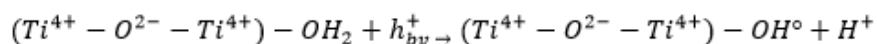
El agua actúa en este caso como un donante y aceptor de electrones con lo mencionado anteriormente se establece que la superficie del dióxido de titanio se hidrata e hidroxila, por esta razón los huecos atrapados generan radicales OH° que se encuentran enlazados a las superficie. Sin embargo algunos electrones y huecos se pueden llegar a recombinar nuevamente con la superficie es por esto que es capturado por el oxígeno molecular pre-adsorbido formando así el denominado radical súper-óxido⁵¹ como se detalla a continuación.

Ecuación 10. Formación del radical súper- oxido I.



Fuente: FERNANDEZ. Op. cit, p. 23.

Ecuación 11. Formación del radical súper- oxido II.



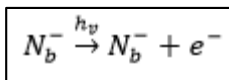
Fuente: FERNANDEZ. Op. cit, p. 23.

⁵¹ FERNANDEZ, Cristina. Actividad de fotocatalizadores basados en TiO_2 y su aplicación para la eliminación de fenoles y pesticida presentes en agua. [en línea] Tesis doctoral. Universidad de las palmas de gran canaria. 2015, p. 23 [Consultado 27 abril 2019]. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10553/21855>.

Según el artículo “N-doped TiO₂: Theory and experimental”, las especies de nitrógeno estables en el dióxido de titanio se pueden obtener por el método sol-gel; sin embargo, la localización del nitrógeno es de carácter paramagnético ya que la ubicación de las impurezas no es sencilla pero se obtienen resultados más favorables en las especies de nitrógeno intersticial.

Por otra parte se estableció que la interacción del nitrógeno con el dióxido de titanio bajo luz visible independientemente de la posición del nitrógeno dentro de la red específica, los estados en el hueco pueden llegar a ser ocupados doblemente como se evidencia a continuación⁵²:

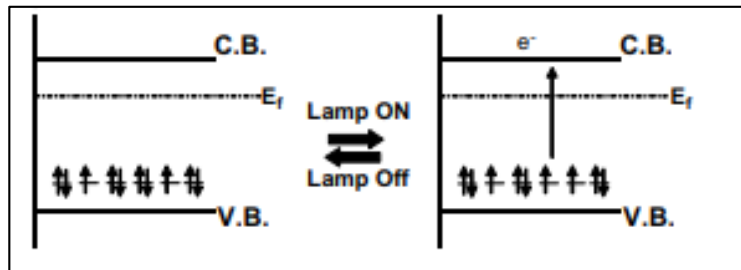
Ecuación 12. Formación del radical súper- oxido II.



Fuente: DI VALENTIN. Op. cit, p. 22.

Pero la luz visible no es suficiente para excitar los electrones de la banda de valencia es por esto que es necesario establecer una condiciones de equilibrio en oscuridad mediante la cual se permita dar la fotoexcitación del TiO₂ bajo luz visible basada en un dopaje con nitrógeno como se muestra en la imagen 8 .

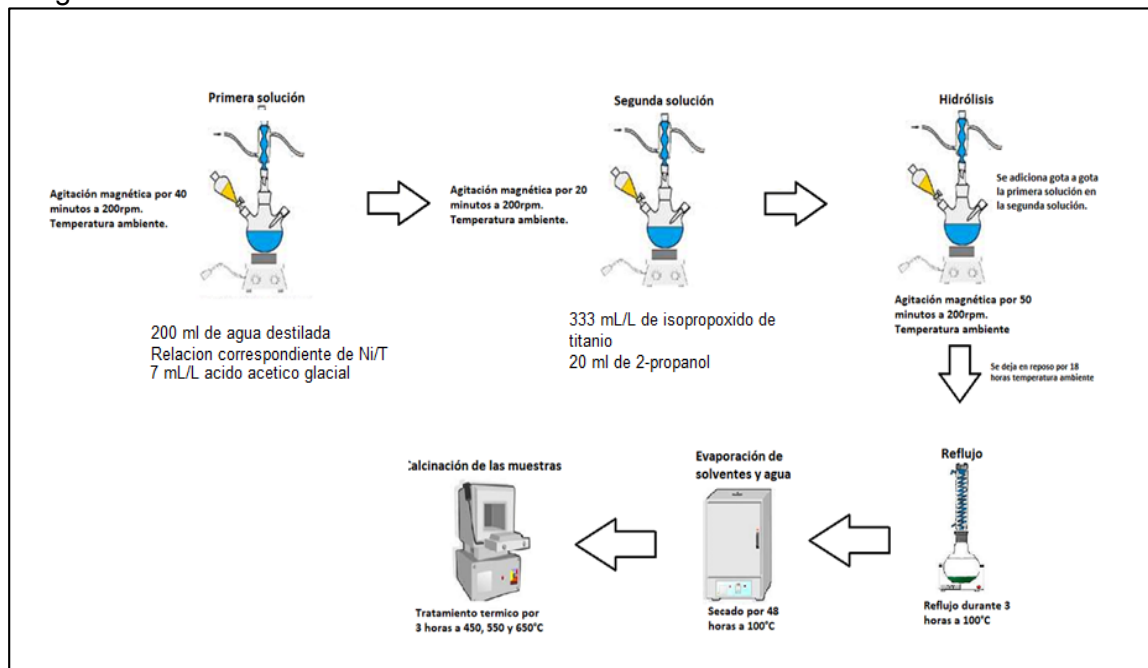
Imagen 5. Fotoexcitación del TiO₂ dopado con nitrógeno bajo luz visible.



Fuente: DI VALENTIN. OP, cit, p. 55.

⁵² DI VALENTIN, Op. cit. p. 45.

Imagen 6. Proceso de síntesis.



Fuente: elaboración propia

2.4 RESULTADO DE LA OBTENCIÓN DE POLVOS DE DIÓXIDO DE TITANIO

Para la obtención de los polvos de cada una de las muestras se calculó la cantidad estequiométrica de nitrógeno dopante necesaria para introducir en la red cristalina, tomando como referencia la fórmula molecular $TiO_{2-x}N_x$, siendo x la cantidad de nitrógeno dopante con valores de 0.2, 0.4 y 0.6 como se especificó en la sección anterior. En la tabla 4 se encuentran las propiedades del isopropóxido de titanio, urea, titanio y nitrógeno necesarias para determinar las cantidades de urea a emplear en cada uno de los catalizadores sintetizados con el fin de cumplir el requisito de relación molar N/Ti 0.2, 0.4 y 0.6.

Tabla 4. Propiedades del isopropóxido de titanio, urea, titanio y nitrógeno.

	Isopropóxido de Titanio	Urea	Titanio	Nitrógeno
Densidad (g/cm³)	0.96	1.34	4.50	1.25
Masa Molar (g/mol)	284.22	60.06	47.86	14.00
Pureza (%)	97%	99%	--	--

Fuente: elaboración propia

Con base en los datos mencionados en la tabla 4 se halló la cantidad de gramos de titanio puro necesaria para la elaboración de los fotocatalizadores; sabiendo que se requerían 10 mL de isopropóxido de titanio, se determinaron los gramos de titanio puro multiplicando la relación entre densidad y peso molecular del isopropóxido 10 mL y finalmente se convirtieron a gramos de titanio con el peso molecular del mismo teniendo en cuenta la pureza del reactivo que es del 97%; según la ecuación 13.

Ecuación 13. Determinación gramos de titanio.

$$10\text{ml Ti} * \left(\frac{0,96\text{g} * \text{mol}}{284,22\text{g} * \text{cm}^3} \right) * \left(\frac{47,86\text{g}}{\text{mol}} \right) * 0,97 = 1,6 \text{ g Ti}$$

Fuente: elaboración propia.

Los gramos de nitrógeno se calculan a partir del resultado anterior convirtiendo los gramos de titanio a gramos de nitrógeno con los pesos moleculares de cada elemento y la relación de N/Ti correspondiente para cada fotocatalizador.

Ecuación 14. Determinación gramos de nitrógeno.

$$1,6 \text{ g Ti} * \left(\frac{\text{mol}}{47,86\text{g Ti}} \right) \left(\frac{14\text{g Ni}}{\text{mol}} \right) * \left(\frac{\text{N}}{\text{Ti}} \right)$$

Fuente: elaboración propia.

Para hallar la cantidad de urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ necesaria se tienen en cuenta los gramos de nitrógeno y según la masa molar se convierten a gramos de urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ requeridos para las diversas relaciones de N/Ti, como se ve en la tabla 6 en donde los mililitros de titanio, los gramos de titanio y los moles de titanio permanecen constantes con los siguientes valores respectivamente: 10 mL, 1.6 g y 0.03 mol.

Tabla 5. Cantidad de reactivos utilizados para la síntesis de fotocatalizadores.

TiO(2-x)Nx	ml Ti	g Ti	mol Ti	g N	(Vol Urea)/(Vol Total)
0	10	1.6	0.033	0	0.000
0.2	10	1.6	0.033	0.0917	0.052
0.4	10	1.6	0.033	0.1835	0.104
0.6	10	1.6	0.033	0.2752	0.157
TOTAL	40	6.3	--	--	--

Fuente: elaboración propia

Se sintetizaron un total de 12 catalizadores, de los cuales se cuenta con 3 blancos calcinados a las temperaturas de 450°C, 550°C y 650°C, dichos blancos se usaron como patrón con el fin de determinar el aumento en la actividad catalítica de los 9 catalizadores restantes. Una vez realizado el proceso de hidrolisis del isopropoxido de titanio $Ti[OCH(CO_2CH_3)_2]_4$, se obtuvo el sol como se muestra en la imagen 10, el cual posteriormente fue puesto en envejecimiento durante 18 horas.

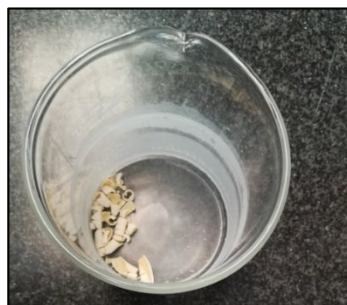
Imagen 7. Proceso de hidrolisis.



Fuente: elaboración propia.

Durante el proceso de envejecimiento el sol que se generó anteriormente da paso mediante precipitación a la formación del gel en un exceso de solvente, que fue retirado por evaporación a 100 °C hasta obtener el producto que se muestra a continuación:

Imagen 8. Polvos obtenidos después de la evaporación del solvente.



Fuente: elaboración propia.

El producto sintetizado, se maceró hasta obtener un polvo y se calcinó a las diferentes temperaturas mencionadas antes, para eliminar trazas de agua aun presentes y el material orgánico que puede afectar el correcto funcionamiento del catalizador; obteniendo los polvos que se muestran a continuación:

Imagen 9. Fotocatalizadores obtenidos en el proceso de síntesis.



Fuente: elaboración propia

A lo largo del proceso de síntesis de los catalizadores de TiO_2 dopados con nitrógeno se registraron los pesos de cada uno de ellos antes y después de la calcinación para saber la masa total producida, como se ve en la tabla 6.

Tabla 6. Cantidad en gramos de peso de fotocatalizadores a 450, 550 y 650°C.

450°C			
Ni/T	Urea (g)	Peso después de secado (g)	Peso final (g)
0	0	3.86	2.085
0.2	0.3936	3.27	1.7154
0.4	0.7868	3.3296	1.846
0.6	1.1802	3.3038	1.7955

550 °C			
Ni/T	Urea (g)	Peso después de Secado (g)	Peso final (g)
0	0	1.1277	0.973
0.2	0.3954	1.1587	0.9917
0.4	0.7864	2.6597	1.0784
0.6	1.1802	3.1664	1.5749

650 °C			
Ni/T	Urea (g)	Peso después de Secado (g)	Peso final (g)
0	0	1.1329	0.9851
0.2	0.3939	1.666	1.0028
0.4	0.7872	2.6948	1.1277
0.6	1.1805	2.7353	1.1732

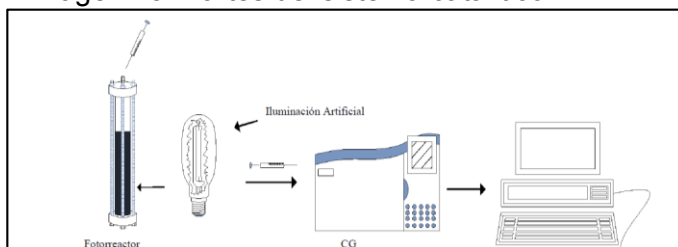
Fuente: elaboración propia.

2.5 PARTES DEL SISTEMA CATALÍTICO

Una vez obtenidos cada uno de los catalizadores es necesario definir las partes del sistema catalítico; así mismo se debe determinar en qué punto del proceso se usará el catalizador y sus principales partes. En la imagen a continuación se encuentra el

esquema del sistema fotocatalítico, compuesto por el fotorreactor, donde se agregan 4 g/L del catalizador, la bombilla de luz visible de 20 W y el respectivo sistema de análisis de muestras por cromatografía HPLC.

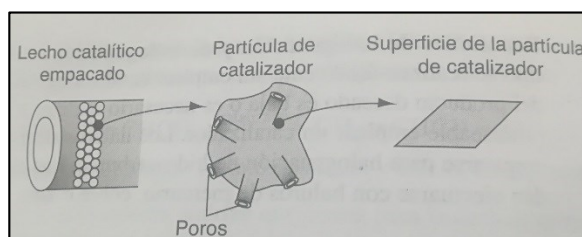
Imagen 13. Partes del sistema catalítico.



Fuente: ORTEGA, J. Estudio de ferritas tipo MeFe_2O_4 (Me=Co, Ni y Cu) como fotocatalizadores para generación de H_2 a partir de la molécula del agua y luz visible. [en línea]. Tesis doctoral. Centro de investigación en materiales avanzados departamento de posgrado. 2015, p. 40. [Consultado 30 julio 2019]. Disponible en: <https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1004/61>

Al analizar en detalle el fotorreactor, se observa la distribución de cada una de las partículas de los catalizadores dentro del reactor siendo la porosidad la principal característica de dichos catalizadores. Dependiendo del grado de porosidad de los catalizadores, se va a dar una mayor adsorción del contaminante y una mejora en la actividad catalítica de los mismos.

Imagen 14. Proceso de adsorción.



Fuente: FOGLER, H. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. Cuarta edición. 2005,p. 656. ISBN 1311863835.

3. CARACTERIZACIÓN DE FOTOCATALIZADORES

La caracterización de los sólidos mediante diversos métodos, tiene como objetivo principal determinar cualitativa y cuantitativamente como se encuentra constituido el catalizador y que transformaciones es capaz de sufrir como consecuencia de un tratamiento térmico⁵³.

Generalmente, la caracterización de materiales proporciona tres clases de información sobre el catalizador: composición química y estructura, textura y propiedades mecánicas y actividad y selectividad catalítica. Pese a que existe una gran variedad de técnicas de caracterización, en el presente trabajo se emplearon únicamente Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y reflectancia difusa y EDS; con el objetivo de determinar y analizar las propiedades requeridas en cada uno de los casos.

3.1 MATERIALES Y EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN

Tabla 7. Materiales y equipos en el proceso de caracterización.

Materiales y Equipos	Descripción
Prensa hidráulica de 12 toneladas	Torin big re No. TY12001
Difracción de rayos X	Leybold didactic 554800
Espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier	Spectrum GX Perkin Elmer
Metalizador Dentom Vacuum	Metalizador Desk® IV proporciona un recubrimiento de grano fino (100Å) uniforme y conductor, en un solo ciclo de revestimiento con oro.

Fuente: elaboración propia.

3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Los fotocatalizadores se analizaron mediante difracción de rayos X (DRX) con el fin de determinar la fase cristalina en la que se encuentran y establecer cuál de las 3 estructura polimórficas (Anatasa, Rutilo o brookita) es la más efectiva en el proceso de degradación del contaminante siendo el rutilo la única fase estable, mientras la fase anatasa y brookita son metaestables⁵⁴.

El proceso fue realizado en Universidad Javeriana y se dividió en dos secciones; la primera de ellas fue la elaboración de una pastilla de cada uno de los

⁵³ REIMER, I. Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis. En: imaging modes of scanning electron microscopy. New York : Optical sciences. Segunda edición, p. 7. ISBN 987-0387117942.

⁵⁴ MENDOZA. Op. cit. p.12.

fotocatalizadores para una lectura exitosa en el difractograma; para esto se implementó una prensa hidráulica de 12 toneladas y posteriormente se realizó el análisis difracción de rayos x.

Para el proceso de pastillaje, los polvos obtenidos se sometieron a una presión de 4TM con la ayuda de gato hidráulico por un periodo de 20 segundos como se muestra en la imagen 13.

Imagen 10. Proceso de pastillaje para análisis de DRX.



Fuente: elaboración propia.

Posterior a la elaboración de las pastillas se procede al análisis para determinar cada una de las fases de los fotocatalizadores en el equipo de difracción de rayos X, a partir de la ley de Bragg se describe la difracción en un plano teniendo en cuenta las ondas en el cristal y el reflejo selectivo de las ondas con el fin de determinar la intensidad máxima de la onda de la siguiente manera:

Ecuación 15. Ley de Bragg.

$$n * \lambda = 2 * d * \sin \vartheta$$

Fuente: CHARLES, Kittel, Introducción a la física de estado sólido. En: red recíproca; difracción de ondas por los cristales. Editorial Reverté, S.A. Tercera edición. , 2003, Junio, p. 35. ISBN 8429143173.

En donde:

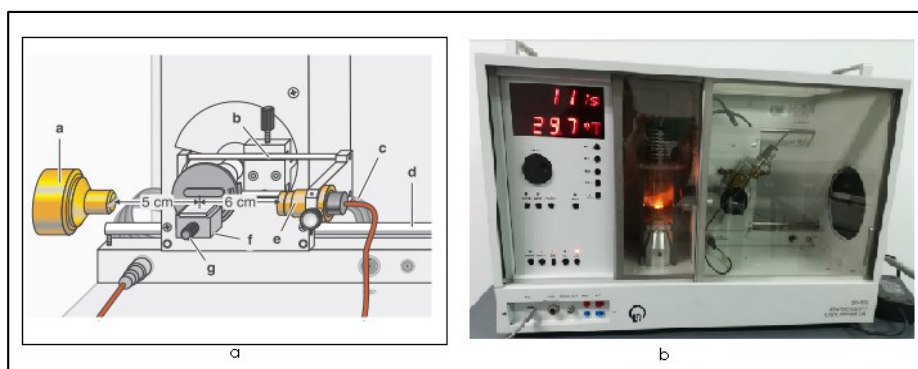
n =Orden de difracción

λ =Longitud de onda

d =Espacio en planos

Se establecieron las siguientes condiciones según el instructivo del equipo para la lectura de propiedades físicas de materiales en estado sólido en donde el voltaje del tubo es de $U = 35.0 \text{ kV}$ y la corriente de emisión es de $I = 1.00 \text{ mA}$ ⁵⁵ y se evaluó entre 20° a 70° en 2θ definidos como el ángulo de dispersión y el ángulo en contra tubo; el montaje se evidencia en la imagen 14, la muestra debe encontrarse a una distancia de 6cm del rayo que incidente y la lámpara de Mo a una distancia de rayos-X a 5 cm, el tiempo de lectura de cada muestra fue de 1 hora.

Imagen 11. a. Montaje experimental para el DRX.⁵⁶ b. Equipo de DRX



Fuente: elaboración propia.

a. Mount the collimator in the collimator moun. b. moving the sensor holde. c. Connect ribbon cabl. d. Goniometer to guide rods. e. end-window counter in sensor seat. f. Mount the target holder. g. Manually align the target and sensor arm horizontally.⁵⁷

Los difractogramas obtenidos se compararon con los estándares que se encuentran establecidos en JCPDS card no. 21-1272 para anatasa, JCPDS card no. 21-1276 para rutilo y JCPDS card no. 29-1360⁵⁸ para brookita evidenciando los picos correspondientes a cada fase cristalina en 2θ .

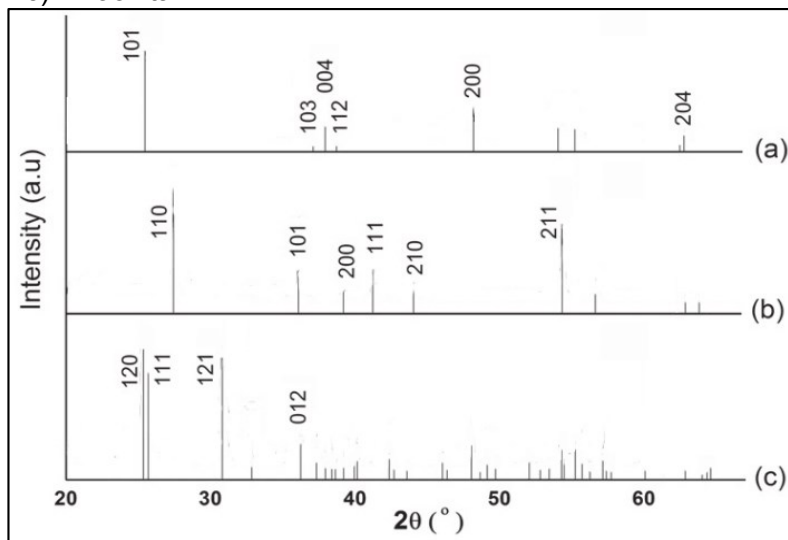
55 SOLID STATE PHYSICS. . [sitio web] Properties of crystals X-ray structural analysis. [Consulta: 15 mayo 2019]. Disponible en: https://www.ld-didactic.de/documents/en-US/EXP/P/P7/P7122_e.pdf.

56 SOLID STATE PHYSICS. Op. cit. p. 2.

57 SOLID STATE PHYSICS. Op. cit. p. 3.

58 XRD patterns of (a) TiO₂. En Researchgate [sitio web]. [consulta 20 mayo 2019]. Disponibles en: https://www.researchgate.net/figure/XRD-patterns-of-a-TiO-2-anatase-JCPDS-card-no-21-1272-b-TiO-2-rutile-JCPDS-card_fig4_326011015

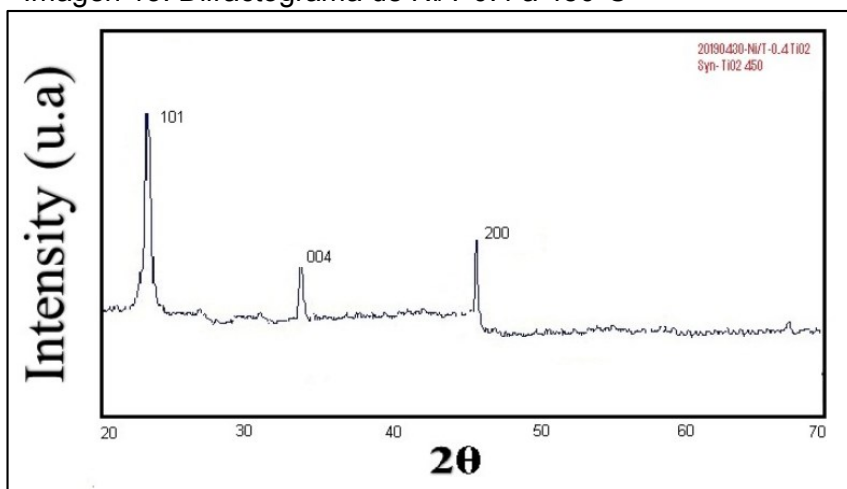
Imagen 12. XRD patterns of TiO₂. a) Anatasa b). Rutilo. c). Brookita.



Fuente: XRD patterns of (a) TiO₂. En Researchgate [sitio web]. [consulta 20 mayo 2019]. Disponibles en: https://www.researchgate.net/figure/XRD-patterns-of-a-TiO-2-anatase-JCPDS-card-no-21-1272-b-TiO-2-rutile-JCPDS-card_fig4_326011015

A continuación se presentan las tablas con los resultados obtenidos de las fases cristalinas de cada uno de los fotocatalizadores a las diferentes temperaturas y relaciones de Ni/T obtenidas en el equipo de DRX Leybold physics leaflets; todos los difractogramas se encuentran en el anexo A.

Imagen 13. Difractograma de Ni/T 0.4 a 450°C



Fuente: elaboración propia.

Tabla 8. Resultados de la fase cristalina del TiO₂ a 450°C

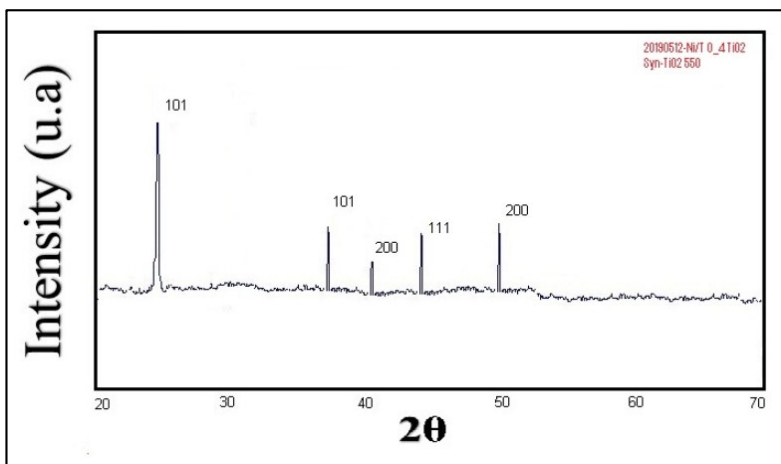
450°C		Fase Cristalina
Ni/T		
0.0		Anatasa
0.2		Anatasa
0.4		Anatasa
0.6		Anatasa

Fuente: elaboración propia.

Los fotocatalizadores calcinados 450°C arrojaron como resultado una fase cristalina de anatasa evidenciada mediante picos correspondientes a los espaciados de (101), (004), (200) característicos de dicha fase, con dicho resultado se establece que el dopaje con nitrógeno no afecta a la conformación de la fase cristalina puesto que a 450°C se obtuvo la fase cristalina esperada.

En el artículo de Lynch, C. Giannini, J. Cooper, A. Loidice, I. Sharp y R. Buonsanti acerca del dopaje con nitrógeno en sitio selectivo o intersticial en nanoestructuras de TiO₂ se establece que los iones de nitrógeno N^{-3} pueden llegar a sustituir a los oxianiones O^{-2} y lograr insertarse en la red cristalina; sin embargo existe una diferencia en los radios iónicos de 1.71 Å (N^{-3}) y 1.40 Å (O^{-2}), lo cual induce un cambio en los parámetros de red que pueden causar una distorsión del cristal; es por esta razón que se infiere que el nitrógeno se incorpora de manera sustitucional en la red cristalina de los materiales sintetizados.⁵⁹

Imagen 14. Difractograma de Ni/T 0.4 a 550°C



Fuente: Equipo Leybold physics leaflets.

⁵⁹LYNCH, Jared et al. Substitutional or Interstitial Site-Selective Nitrogen Doping in TiO₂ Nanostructures. Journal of Physical Chemistry [en línea]. 2015, marzo, 7443-7452. [20 mayo 2019]. ISSN 0004-637X DOI: <https://doi.org/10.1021/jp512775s>

Tabla 9. Resultados de la fase cristalina del TiO₂ a 550°C

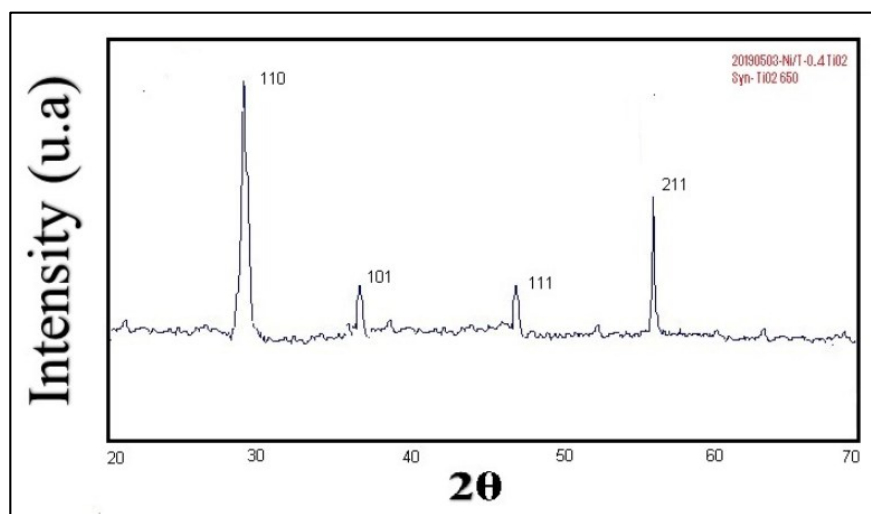
550°C	
Ni/T	Fase Cristalina
0.0	Anatasa-Rutilo
0.2	Anatasa-Rutilo
0.4	Anatasa-Rutilo
0.6	Anatasa-Rutilo

Fuente: elaboración propia.

A 550°C se obtuvieron picos característicos de las fase anatasa y rutilo según JCPDS card no. 21-1276 y JCPDS card no. 21-1272 como (101), (110),(101),(004),(200),(111) y (211) ; en el rango de temperaturas entre 500°C-600°C se presenta una disminución considerable de la fase anatasa e inicia la transición a fase rutilo, debido a lo anterior, a 550°C se encuentra una fase combinada.

Sin embargo según el artículo de la Revista Mexicana de Física sobre caracterización micro estructural y morfología de TiO₂ para aplicaciones termoluminiscentes de D. Mendoza-Anayaa , P. Salasb, la fase rutilo es la única fase estable mientras que las fases anatas y bookita son metaestables y se transforman a rutilo irreversiblemente por calentamiento; sin embargo, la formación de la mezcla de fases anatasa-rutilo no es considerada activa fotocatalíticamente.⁶⁰

Imagen 15. Difractograma de Ni/T 0.4 a 650°C



Fuente: Equipo Leybold physics leaflets.

⁶⁰ MENDOZA. Op. cit, p.13.

Tabla 10. Resultados de la fase cristalina del TiO₂ a 650°C

650°C	
Ni/T	Fase Cristalina
0.0	Anatasa-Rutilo
0.2	Rutilo
0.4	Rutilo
0.6	Rutilo

Fuente: elaboración propia.

A 650°C se espera la fase cristalina rutilo, puesto que a temperaturas superiores a los 600°C la fase anatasa ya no es estable y por consiguiente no se encuentra; de acuerdo con los difractogramas de JCPDS card no. 21-1276 se evidencian los picos de la fase cristalina rutilo(110), (101), (200), (111) y (211).

No obstante, en la relación de Ni/T=0.0 se obtuvo una combinación de fases cristalina de anatasa y rutilo; según L. Alarcón Escobar la fase rutilo es una fase estable a temperaturas altas (>800°C) en la cual posee propiedades únicas⁶¹, tales como alta constante dieléctrica y alto índice de refracción (2.7 aprox.); la actividad catalítica del rutilo no es superior a la de la anatasa sin embargo esto no implica ausencia de la misma; se ha demostrado que la fase anatasa es más estable y tiene mejores rendimientos si su tamaño de partícula se encuentra entre 10-20 nm.⁶²

3.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA (RD) Y BANDA DE “BANG GAP”

La espectroscopia de reflectancia difusa es empleada para describir el comportamiento electrónico que presenta la estructura de un sólido. Mediante este proceso de caracterización se obtiene información sobre las posibles transiciones electrónicas entre la banda de valencia y la banda de conducción del sólido estudiada a través de los espectros de absorción, con el fin de determinar la energía de banda prohibida (*Band Gap*)⁶³.

A partir de los resultados obtenidos de la Universidad de Antioquia en el análisis de reflectancia difusa se calcula la energía absorbida y de esta manera se determina la viabilidad del uso de los fotocatalizadores bajo luz visible y no únicamente con radiación ultra violeta; la foto activación del TiO₂ se lleva a cabo mediante fotones entre (300-370 nm). De esta forma el compuesto semiconductor es capaz de

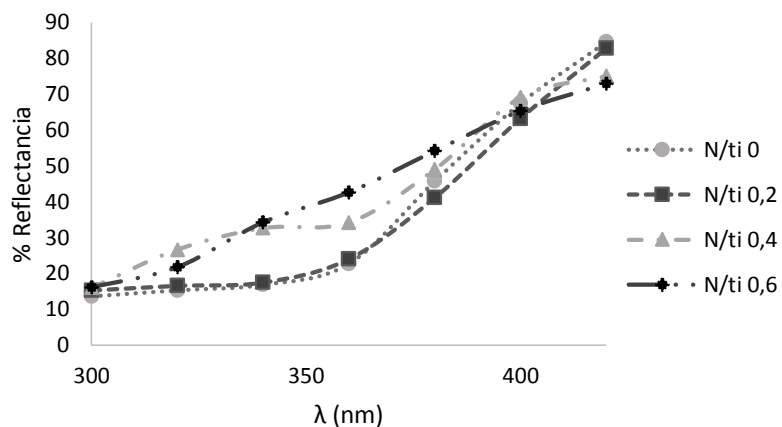
⁶¹ Escobar-Alarcon,L; Bismuth-titanium oxide nanopowders prepared by sol-gel method for photocatalytic applications. J.Magn vol 172. 2016, mayo

⁶² NEVAREZ, Maria et al. Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. Avances en química. [en línea]. 2017, octubre, 12(2-3). [15 mayo 2019]. ISSN 1856301. Disponible en: <http://erevistas.saber.ula.ve/index.php/avancesenquimica/article/view/10120/10058>.

⁶³ SKOOG, D; HOLLER, F; CROUCH, S. Principios de análisis instrumental. En: España. Concepción Fernandez. Quinta edición. 1992, p.333. ISBN 8448127757.

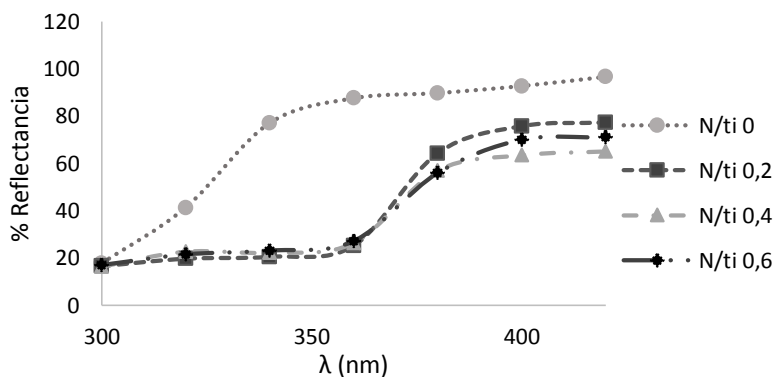
promover reacciones catalíticamente fotoasistidas⁶⁴ debido a lo mencionado anteriormente, el análisis se realizó entre 320 y 440nm y se obtuvieron los siguientes resultados:

Gráfica 1. Reflectancia difusa a 450°C



Fuente: elaboración propia.

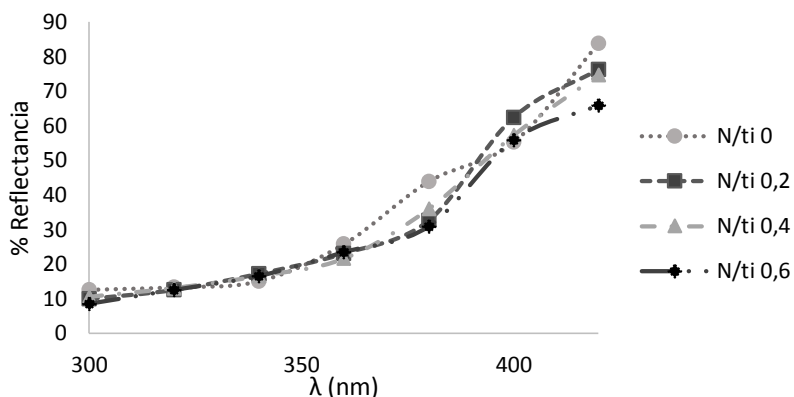
Gráfica 2. Reflectancia difusa a 550°C



Fuente: elaboración propia.

⁶⁴ MENDOZ. Op. cit, 14.

Gráfica 3. Reflectancia difusa a 650°C



Fuente: elaboración propia.

El *band gap* se obtiene mediante la gráfica de la función de Kubelka –Munk, $[F(R) HV]^{1/2}$ versus la energía absorbida. Las ecuaciones utilizadas son las siguientes:

Ecuación 16. Reflectancia limite.

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

Fuente: GARCIA ALON, Andrea. Estudio de la reflectancia espectral y modelos de predicción de color en los mosaicos vítreos. [en línea] Tesis pregrado. Universidad de Cantabria. 2016. [Consultado 20 abril 2019]. Disponible en: <https://repositorio.unican.es/xmlui/bitstream/handle/10902/9203/Garcia%20Alonso%20Andrea.pdf?sequence=1>

Ecuación 17. Reflectancia limite.

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Fuente: GARCIA ALON. Op. cit. p, 10.

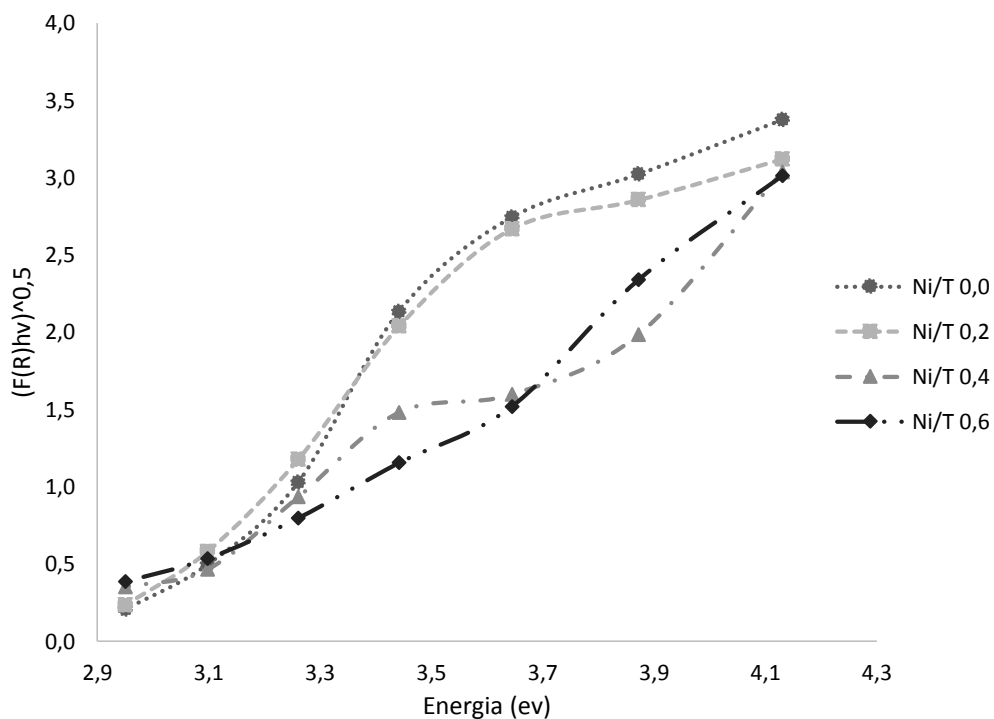
Donde, R es la reflectancia; h es la constante de Planck; C es la velocidad de la luz, y λ es la longitud de onda en *nm* de la radiación incidente el sólido, en este trabajo $hc = 1240 \text{ ev} * \text{nm}$.

Tabla 11. Datos para determinación de la banda prohibida a 450°C

450°C					
λ (nm)	E (ev)	$\frac{[F(R)E]1}{2\frac{N}{Ti}} = 0.0 \text{ ev} *$ cm^{-1}	$\frac{[F(R)E]1}{2\frac{N}{Ti}}$ $= 0.2 \text{ ev} * cm^{-1}$	$\frac{[F(R)E]1}{2\frac{N}{Ti}}$ $= 0.4 \text{ ev} * cm^{-1}$	$\frac{[F(R)E]1}{2\frac{N}{Ti}}$ $= 0.6 \text{ ev} * cm^{-1}$
320	4.1300	3.3732	3.1200	3.0347	3.0125
340	3.8719	3.0210	2.8553	1.9840	2.3396
360	3.6441	2.7423	2.6675	1.5963	1.5183
380	3.4417	2.1328	2.0364	1.4795	1.1540
400	3.2605	1.0265	1.1744	0.9319	0.7963
420	3.0975	0.4938	0.5771	0.4633	0.5340
440	2.9500	0.2039	0.2312	0.3504	0.3848

Fuente: elaboración propia.

Gráfica 4. $[F(R) hv]^{1/2}$ vs energía absorbida a 450°C



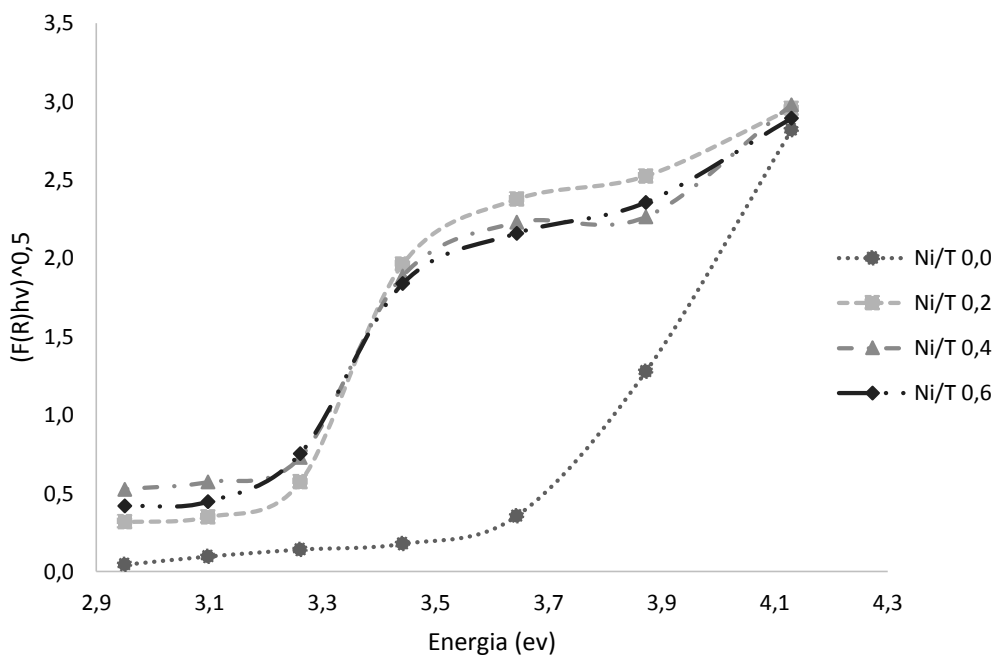
Fuente: elaboración propia

Tabla 12. Datos para determinación de la banda prohibida a 550°C

550°C					
$\lambda(nm)$	$E (ev)$	$\frac{[F(R)E]1}{2\frac{N}{Ti}} = 0.0 ev *$ cm^{-1}	$\frac{[F(R)E]1}{2\frac{N}{Ti}} = 0.2 ev *$ cm^{-1}	$\frac{[F(R)E]1}{2\frac{N}{Ti}} = 0.4 ev *$ cm^{-1}	$\frac{[F(R)E]1}{2\frac{N}{Ti}} = 0.6 ev *$ cm^{-1}
320	4.1300	2.8168	2.9515	2.9766	2.8904
340	3.8719	1.2739	2.5220	2.2622	2.3539
360	3.6441	0.3549	2.3745	2.2265	2.1582
380	3.4417	0.1760	1.9599	1.8852	1.8358
400	3.2605	0.1397	0.5701	0.7277	0.7522
420	3.0975	0.0956	0.3477	0.5700	0.4461
440	2.9500	0.0429	0.3144	0.5249	0.4175

Fuente: elaboración propia

Gráfica 5. Gráfica 6 $[F(R)HV]^{1/2}$ vs energía absorbida a 550°C



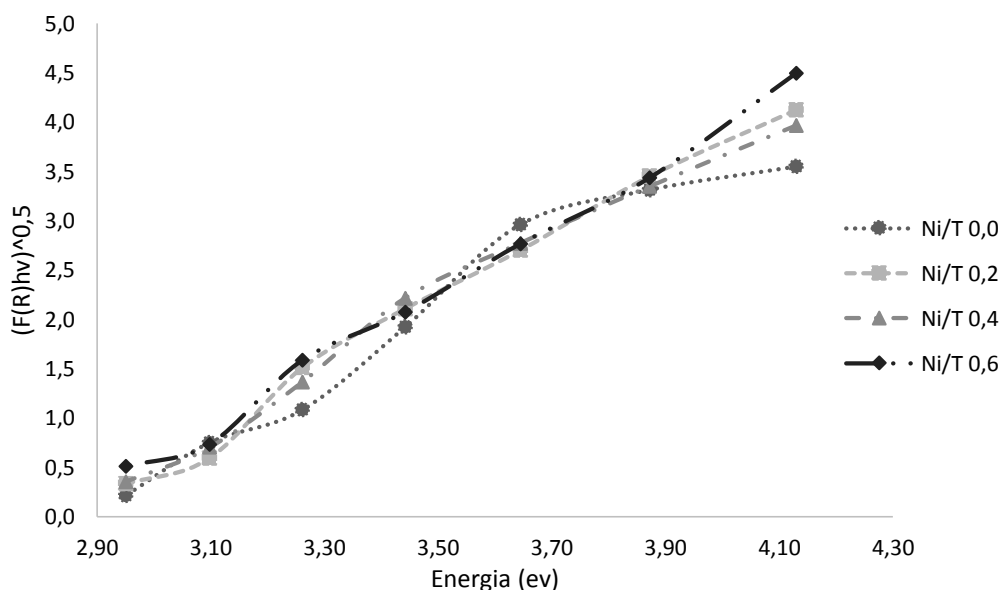
Fuente: elaboración propia

Tabla 13. Datos para determinación de la banda prohibida a 650°C

650°C					
λ (nm)	E(ev)	$\frac{[F(R)E]1}{2\frac{N}{Ti}} = 0.0 \text{ ev} *$ cm^{-1}	$\frac{[F(R)E]1}{2\frac{N}{Ti}} = 0.2 \text{ ev} *$ cm^{-1}	$\frac{[F(R)E]1}{2\frac{N}{Ti}} = 0.4 \text{ ev} *$ cm^{-1}	$\frac{[F(R)E]1}{2\frac{N}{Ti}} = 0.6 \text{ ev} *$ cm^{-1}
320	4.1300	3.5	4.1	4.0	4.5
340	3.8719	3.3	3.5	3.3	3.4
360	3.6441	3.0	2.7	2.8	2.8
380	3.4417	1.9	2.1	2.2	2.1
400	3.2605	1.1	1.5	1.4	1.6
420	3.0975	0.8	0.6	0.7	0.7
440	2.9500	0.2	0.3	0.4	0.5

Fuente: elaboración propia

Gráfica 7. $[F(R) \text{HV}]^{1/2}$ vs energía absorbida a 650°C

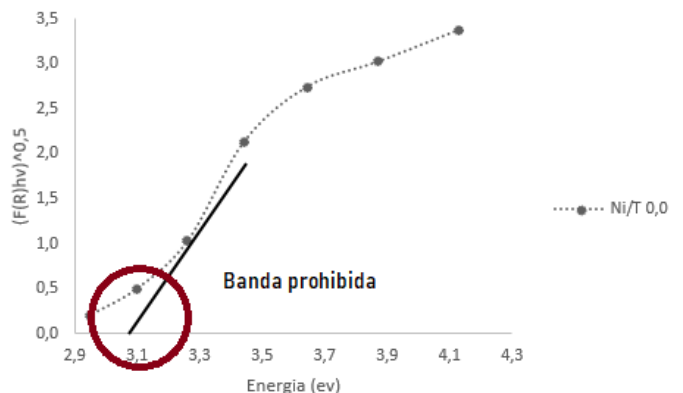


Fuente: elaboración propia

Al realizar la gráfica Kubelka –Munk vs la energía absorbida se calculan las bandas prohibidas de cada uno de los catalizadores calcinados a las respectivas temperaturas y diferentes relaciones de Ni/T como se demuestra en la gráfica a continuación, la totalidad de las gráficas se encuentran en el anexo B. La determinación del valor de la banda prohibida se realiza trazando una línea en la

región más recta de la gráfica y se extrapola el eje de las abscisas para determinar el valor de la brecha energética como se muestra a continuación:

Gráfica 8. Determinación de la banda prohibida.



Fuente: elaboración propia

Tabla 14. Resultado eV de la banda prohibida a 450, 550 y 650°C

Ni/T	Banda Prohibida (eV)		
	450°C	550°C	650°C
0	3.08	3.47	3.09
0.2	3.01	3.16	3.02
0.4	2.87	3.12	2.92
0.6	2.91	3.11	2.92

Fuente: elaboración propia

El *band gap* de la fase anatasa es de 3.2 eV mientras que el del rutilo es de 3.0 eV, es decir, la longitud de onda necesaria para excitar un electrón en la estructura anatasa es menor y, por lo tanto, se requiere más energía para foto activar la anatasa que el rutilo; sin embargo, estudios demuestran que la fase anatasa tiene mejor desempeño fotocatalítico que el rutilo ⁶⁵ debido a la ubicación de la brecha energética de la anatasa que es más negativa que la del rutilo, brindándole una mayor actividad fotocatalítica.

Las estructuras cristalinas del dióxido de titanio juegan un papel importante en el ámbito energético y ambiental por su amplio intervalo bajo luz ultravioleta (3.2 eV), aunque es posible reducir este intervalo hasta una región visible y de esta manera

⁶⁵ AVILÉS CARRASCO, José Francisco. Estudio de la actividad fotocatalítica de tio2- quitosano y su aplicación en el rango de luz visible. [en línea]. Tesis pregrado. Universidad de Chile. 2016. p 11 [consultado 20 mayo 2019]. Disponibles en: <http://repositorio.uchile.cl/handle/2250/142763>

convertir el TiO₂ en una fuente de energía limpia y bastante competitiva; según los resultados obtenidos se comprueba que el fotocatalizador mejoró sus propiedades significativamente a temperaturas de 450 y 650°C.

Sin embargo, el fotocatalizador de 550°C sin dopar se encuentra en el rango de luz ultravioleta es decir se puede identificar que al realizar el dopaje con nitrógeno se disminuye la banda prohibida y claramente está ligada a la fase cristalina.

En conclusión el modelo de Kubelka-Munk se basa en los resultados de reflectancia difusa para establecer las transacciones correspondientes a las brecha energética, además se esto se confirma que por los resultados obtenidos menores a 3.2 eV el fotocatalizador es un material completamente semiconductor y como se evidencia en la imagen 19 los materiales se desplazan de la región ultravioleta a la región visible.

Imagen 16. Espectroelectromagnetico en región espectral, ultravioleta, visible e infrarrojo.

Energía del Fotón E	Longitud de onda λ	Frecuencia f	Región espectral
V	μm	Hz	
$E = h \cdot f = h \cdot v / \lambda$	$\lambda = v \cdot f$	$f = v / \lambda$	
12,4 a 4,4 eV	0,1 a 0,28	30 a 10,7x10 ¹⁴ Hz	ESPECTRO ULTRAVIOLETA
4,4 a 3,9 eV	0,28 a 0,315	10,7 a 9,5x10 ¹⁴ Hz	
3,9 a 3,3 eV	0,315 a 0,38	9,5 a 7,9x10 ¹⁴ Hz	ESPECTRO VISIBLE
3,3 a 2,3 eV	0,38 a 0,54	7,9 a 5,6x10 ¹⁴ Hz	
2,3 a 1,8 eV	0,54 a 0,70	5,6 a 4,3x10 ¹⁴ Hz	
1,8 a 1,6 eV	0,70 a 0,80	4,3 a 3,8x10 ¹⁴ Hz	ESPECTRO INFRARROJO
1,6 a 1,2 eV	0,80 a 1	3,8 a 3x10 ¹⁴ Hz	
1,16 eV	1,06	2,8x10 ¹⁴ Hz	
1,16 a 0,58 eV	1,06 a 2,1	2,8 a 1,4x10 ¹⁴ Hz	
0,58 a 0,37 eV	2,1 a 3,5	1,4 a 0,9x10 ¹⁴ Hz	
0,12 eV	10,64	0,28x10 ¹⁴ Hz	
0,1 eV	12,5	0,24x10 ¹⁴ Hz	

v= velocidad de la luz en el vacío = 3x10⁸ m/seg = 3x10¹⁴ μm/s
h = constante de Planck = 6,63x10⁻³⁴ Julios segundo = 4,14x10⁻¹⁵ eV.s

Fuente: DISPOSITIVO PARA TRATAMIENTO Y DESINFECCIÓN DE SÓLIDOS Y FLUIDOS MEDIANTE RADIACIÓN LASER. [SITIO WEB]. España. [26 de mayo 2019]. Archivo pdf. Disponibles en: <http://cienciaydocencia.ieslosmanantiales.es/AGUA/desinfeccion.pdf>

3.4 ANÁLISIS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La caracterización por SEM es una técnica de análisis superficial para obtener información morfológica, topográfica y composicional la cual consiste en hacer incidir un haz fino de electrones sobre la muestra generando energías de excitación.

Los electrones secundarios de baja energía (<50 eV) emitidos de la superficie de la muestra son empleados para dar un tipo de imagen; con el fin de facilitar esta emisión de electrones se realiza un proceso de metalización a la muestra que consiste en recubrirla con una pequeña capa de un metal conductor como el Au⁶⁶ como se muestran en la imagen 20:

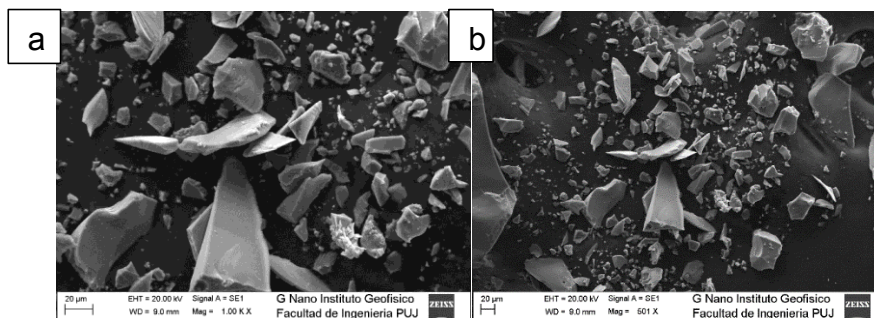
Imagen 17. Muestras metalizadas con Au para análisis SEM.



Fuente: elaboración propia

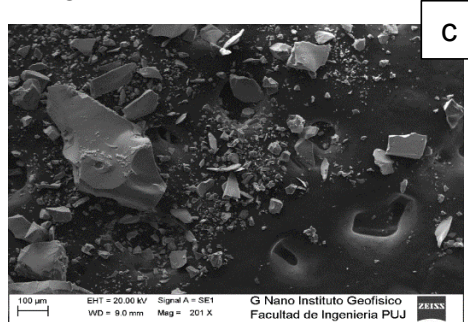
En la imagen 21 se ven las micrografías obtenidas para el catalizador con relación N/Ti=0.4 y calcinado a 450°, ya que fue el fotocatalizador que mejor rendimiento presento al momento de la degradación del metomil; como se describe en la sección 4.5.

Imagen 1. Micrografías del catalizador N/Ti=0.4 calcinado a 450°C.



⁶⁶ AMPLIACIÓN DE QUÍMICA INORGÁNICA. [sitio web] Parte II: Técnicas estructurales, 5° curso, 2004/2005 1 Tema 14. Microscopía electrónica. [Consulta 23 mayo 2019]. Archivo pdf. Disponible en: http://webdeptos.uma.es/qicm/doc_docencia/tema14_me.pdf.

Imagen 21. (Continuación)



Fuente: elaboración propia.

En la figura 16a se observa que la morfología de la muestra está constituida por partículas poco homogéneas en cuanto a tamaño y forma. Las partículas más pequeñas se atribuyen a la fase anatasa. En las figuras 16b y 16c, se observa que las partículas presentan una superficie accidentada, con alta rugosidad y con terminaciones puntiagudas con ángulos marcados en las imágenes obtenidas en 20 my 100 m. Es posible demostrar que la estructura morfológica del TiO_2 es abstracta comparando estos con resultados con la bibliográfica se puede determinar que el dióxido de titanio carece de una estructura uniforme ya que presenta distintas fases cristalinas como se evidencio los resultados de DRX con lo cual se puede determinar que dependiendo de las temperaturas a las cuales fueron sometidas cada uno de los materiales sus características morfológicas van a variar.

En la investigación acerca de la síntesis, caracterización de nanoparticulas de TiO_2 para la mejora de aplicación de transporte de electrones en DSSC con colorante Cu-BPCA el análisis SEM arrojó como resultado que las partículas muestras gran agregación, de forma esférica y poco uniforme.⁶⁷ En el estudio de recubrimientos fotocatalíticos sobre sustratos poliméricos para la degradación de compuestos orgánicos volátiles a baja temperatura se observa una distribución lisa continua manteniendo el color grisáceo; sin embargo otros catalizadores dopados con: butóxido de titanio y n-butanol presentaron fisuras en su superficie.⁶⁸ Los resultados de caracterización SEM de cada uno de los catalizadores sintetizados se presentan en el anexo F.

67 PANDA, Jagannath; SINGH, Udai. Synthesis, characterization of TiO_2 nano particles for enhancement of electron transport application in DSSC with Cu-BPCA Dye. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. [en línea]. 2018, junio [20 mayo 2019] ISSN 6715816896 DOI: 10.1088/1757-899X/410/1/012008.

68 GUZMAN, Vanessa. Recubrimientos Fotocatalíticos sobre Sustratos Poliméricos para la degradación de Compuestos Orgánicos Volátiles a Baja Temperatura. [en línea]. Tesis Doctoral. Centro de investigación en materiales avanzados departamento de estudios de posgrado. 2014, p. 53. [Consulta 23 julio 2019].

Disponible en:

<https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/73/1/Tesis%20Vanessa%20Guadalupe%20Guzm%C3%A1n%20Valderrain.pdf>

4. EVALUACION DE LA DEGRADACIÓN DE METOMIL

La degradación de compuestos orgánicos de estructura compleja presentes en las aguas industriales ha supuesto un gran desafío en el sector industrial debido a que los métodos convencionales de oxidación no son lo suficientemente efectivos y llevan consigo un incremento de costos de producción. De esta manera, se ha propuesto una ruta de degradación alternativa del metomil empleando como agente catalizador el dióxido de titanio dopado con nitrógeno; anteriormente se describió el proceso de síntesis de dichos catalizadores y la caracterización de cada uno de ellos dependiendo de la cantidad de urea (fuente de Nitrógeno) incorporada y la temperatura de calcinación.

El nitrógeno presente en la urea actúa como una sustancia modeladora de poros durante el proceso de síntesis, razón por la cual los materiales N-TiO₂ tienden a ser más porosos que el TiO₂ puro y por lo tanto adquieren mejores características como materiales adsorbentes⁶⁹ lo que facilita la posterior reacción de degradación del metomil.

A lo largo del desarrollo del presente capítulo se evaluó la eficiencia en la degradación de metomil por medio de los diferentes catalizadores teniendo en cuenta las modificaciones realizadas a los mismos, dicha degradación se verificó mediante cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) y se determinó la mejor combinación de relación de nitrógeno y temperatura de calcinación que permitiera el más alto porcentaje de remoción de metomil presente en las muestras.

4.1 ESTABLECIMIENTO DE PARÁMETROS Y ADECUACIÓN DE LA SOLUCIÓN

El proceso de reacción y prueba catalítica de los polvos de N-TiO₂ sintetizados se realizó empleando Metomil $C_5H_{10}N_2O_2S$ en polvo al 99.5 % de pureza disuelto en agua como contaminante inicial.

Las condiciones de operación presentes en la tabla 16 se establecieron de acuerdo a estudios previos, mencionados en la sección 2.1., en los cuales se estipularon los patrones de referencia con respecto a la degradación de compuestos orgánicos mediante oxidación catalítica. Se empleó una concentración inicial de metomil $C_5H_{10}N_2O_2S$ en solución acuosa de 400 ppm debido a que el metomil es un

⁶⁹ CHOI, Hyeok et al. Mesoporous Nitrogen-Doped TiO₂ for the Photocatalytic Destruction of the Cyanobacterial Toxin Microcystin-LR under Visible Light Irradiation. Environ. Sci. Technol. [en línea]. 2007, octubre. [20 mayo 2019] ISSN 75307535. DOI: <https://doi.org/10.1021/es0709122>.

compuesto organofosforado y su lectura mediante HPLC debe mantener concentraciones altas⁷⁰.

Tabla 15. Variables en la evaluación de la degradación de metomil.

Variable	Valor
Concentración inicial de solución a degradar	400 ppm
Volumen del líquido a tratar	100 mL
Temperatura de reacción	17.8°C
Agitación	200 rpm
Presión de operación	Presión atmosférica
Concentración de catalizador en la solución	4 g/L

Fuente: elaboración propia.

El proceso de preparación de la muestra contaminante de metomil se llevó a cabo en 1 L de agua H_2O destilada y filtrada al vacío con un filtro de $2 \mu\text{m}$ (Ver imagen 21). Se adicionaron 0.40 g/L de metomil $C_5H_{10}N_2O_2S$ de 99.5 % de pureza obteniendo una solución de 400 ppm; así mismo se garantizó la completa homogenización de la solución mediante la agitación de la misma durante 2 minutos a 200 rpm, obteniendo como resultado la mezcla incolora (Imagen 21), empleada como patrón para las muestras que se leen en el cromatógrafo HPLC.

Imagen 18. Proceso de filtración al vacío y solución incolora obtenida.



Fuente: elaboración propia

Una vez preparado el patrón de metomil, se tomaron 100 mL de la solución y se incorporaron 4 g/L del catalizador de acuerdo con lo especificado en la sección 2.3.4; dicha muestra fue realizada por duplicado.

La tabla 16 se muestra, las cantidades de catalizador empleadas durante el proceso de degradación para cada una de las muestras y sus respectivos duplicados:

⁷⁰ Valencia, Eliana. Guerrero, Jairo. Limpieza por cromatografía de permeación por gel en la determinación de residuos de n-metilcarbamatos en fresa. Revista colombiana de química [en línea]. 2008, junio [20 mayo 2019] ISSN 01202804. DOI: <http://www.scielo.org.co/pdf/rcq/v37n2/v37n2a04.pdf>

Tabla 16. Cantidad en gramos de catalizador utilizados para la lectura en el HPLC.

N-Ti / Temperatura calcinación	450°C	550°C	650°C
0	0.4068 g	0.3994 g	0.4005 g
	0.3996 g	0.4011 g	0.4003 g
0,2	0.3991 g	0.4003 g	0.4009 g
	0.4005 g	0.3998 g	0.3999 g
0,4	0.4006 g	0.4003 g	0.4002 g
	0.4001 g	0.4006 g	0.4006 g
0,6	0.4007 g	0.4002 g	0.4002 g
	0.3999 g	0.4004 g	0.4006 g

Fuente: elaboración propia

Durante la primera fase se analizó la capacidad de adsorción de cada uno de los catalizadores de N-TiO₂, dicho experimento se realizó en completa oscuridad por medio de un frasco ámbar con el fin de evitar que ocurriera la reacción foto catalítica como se muestra en la imagen 22 y se determinó la variación temporal de la concentración de metomil al ser adsorbido por el catalizador; para dicha medición se tomaron muestras de la solución en agitación en periodos de 15 minutos hasta completar un tiempo de 90 minutos.

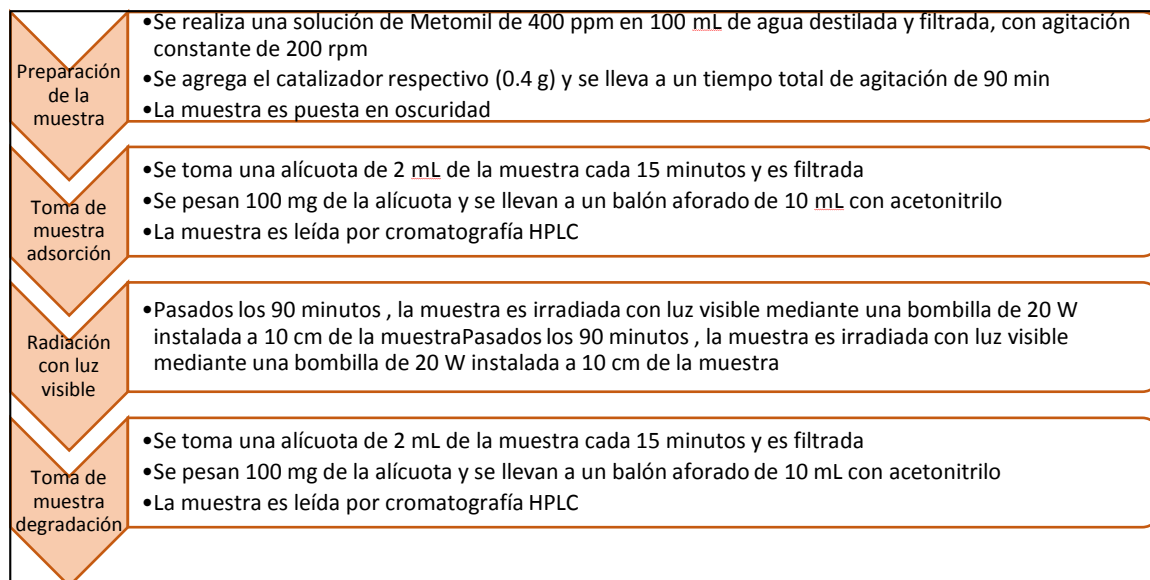
Imagen 19. Proceso de adsorción en oscuridad.



Fuente: elaboración propia

Finalmente se evaluó la actividad foto catalítica de cada uno de los polvos de N-TiO₂ mediante la exposición de la muestra a luz visible por medio de una bombilla de 20 W puesta a 10 cm de distancia de la muestra, como se especifica en la sección 2.3.4. De igual manera, se tomaron muestras de la solución en periodos de 15 minutos hasta completar un tiempo de 90 minutos de exposición a luz visible; cada una de las muestras tanto en ausencia de luz, como bajo radiación de luz visible, se filtraron con un filtro de alta calidad de 25 mm.

Diagrama 2. Procedimiento de reacción y toma de muestras para análisis.



Fuente: elaboración propia

4.2 CURVA DE CALIBRACIÓN PARA CROMATOGRAFÍA LIQUIDA DE ALTA EFICIENCIA (HPLC)

De acuerdo con el procedimiento descrito en la sección 2.3 para la determinación de la concentración final de metomil en la solución de agua se empleó un cromatógrafo liquido de alta eficiencia HPLC WATERS 2489 UV/VISIBLE DETECTOR con una bomba WATERS 1515 isocratic HPLC PUMP (Imagen 23).

Imagen 20. Equipo de HPLC WATERS 2489 UV/VISIBLE DETECTOR



Fuente: elaboración propia

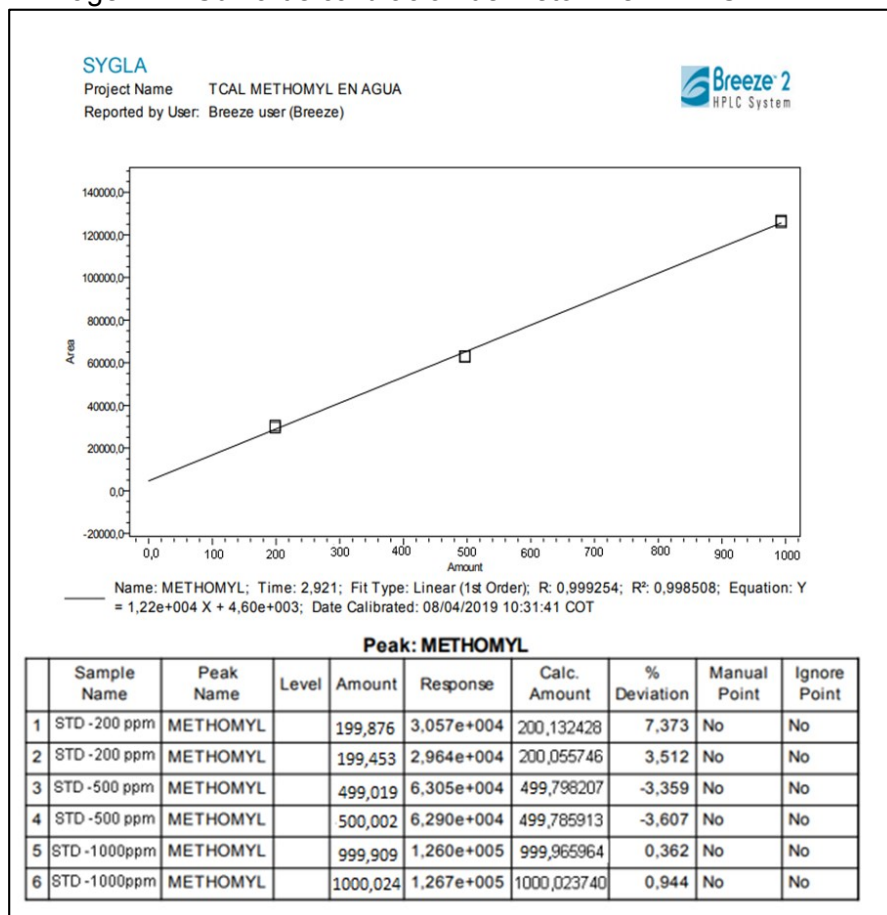
Inicialmente se realizó una curva de calibración entre 200ppm y 1000 ppm de la siguiente manera se pesaron 25 mg del estándar (Rotam: methomyl 99.5%) de la muestra en un balón de 50 mL y se llevó a volumen con acetonitrilo para cromatografía líquida LiChrosolv Reag. Ph Eur. CH₃CN. Para cada uno de los estándares se agregaron las cantidades de la solución patrón de 500 ppm como se muestra en la tabla 17 se llevaron a volumen de 25 mL con actronitrilo y se obtuvo la curva de calibración que se muestra en la imagen 24.

Tabla 17. Datos curva de calibración

Solución de 500 ppm (L)	Metomil (ppm)
0.0001	200
0.00025	500
0.0005	1000

Fuente: elaboración propia

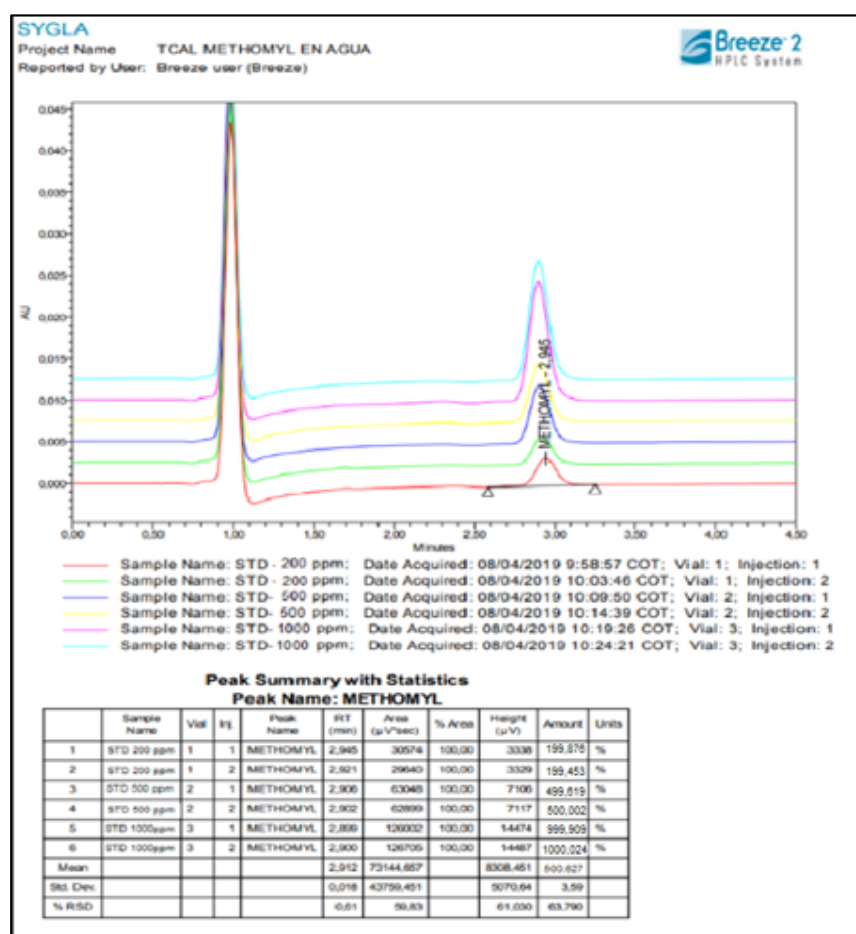
Imagen 21. Curva de calibración de metomil en HPLC.



Fuente: HPLC Breeze 2 HPLC system.

Los estándares fueron inyectados por duplicado y se empleó una columna zorbax Eclipse XDB-C18 4.6 X 150mm y de 5 μm , cuya fase móvil es isocrática, es decir la condiciones del cromatógrafo permanecen constantes durante el proceso de separación la fase móvil está constituida un 87% agua para HPLC con pH 2.7 y 13% acetonitrilo, el metomil siendo un carbamato se muestra su señal en los valores lambda de 220 nm, 232 nm, 235 nm y 247 nm⁷¹; en el equipo se empleó una longitud de onda de 235 nm y una temperatura de la columna de 45°C; una vez corrido el patrón se determinó el tiempo de retención siendo de 2.83 min y se estableció un tiempo de corrida de 4.5 min. Finalmente se obtuvieron las siguientes curvas.

Imagen 22. Resultados la curva de calibración por duplicado.



Fuente: HPLC Breeze 2 HPLC system.

⁷¹ MBOGO, Kevin;MAGOMA; Gabriel of a HPLC-UV analysis of methomyl. Carbofuran and carbaryl in soil and fresh water for degradation studies. African journal of environment science and technology. [en línea]. 2011, mayo [20 mayo 2019] ISSN 19960786. DOI: 10.5897/AJEST11.067

De acuerdo con los resultados obtenidos en la curva de calibración, es posible evidenciar que los valores de concentración arrojados por la cromatografía HPLC son de alta precisión por lo cual se procede a realizar las lecturas correspondientes para realizar la curva de adsorción y la degradación foto catalítica de del metomil para cada uno de los catalizadores.

4.2.1 Curvas de adsorción del catalizador. Para garantizar el seguimiento a la adsorción por parte del catalizador de N-TiO₂ de la muestra de Metomil preparada en agua con una concentración inicial de 400 ppm, se pesaron 100 mg de cada una de las muestras descritas en la sección 4.1. En ausencia de luz y se aforaron a un volumen de 10 mL con Acetonitrilo (C₂H₃N) con el fin de realizar la dilución correspondiente para la lectura en el equipo HPLC, tal como se ilustra en la imagen 26.

Imagen 23. Diluciones para lectura en el equipo de HPLC.



Fuente: elaboración propia

Se realizaron dos inyecciones por cada muestra con su duplicado y las lecturas individuales (descritas en el anexo C) fueron recopiladas y graficadas, donde se separaron los resultados por las temperaturas de calcinación de los correspondientes catalizadores.

Con el objetivo de tener una concentración inicial de referencia exacta, se realizó la lectura de dos blancos de 400 ppm; el primero empleado para las muestras de las temperaturas de 450°C y 550°C y el segundo para las muestras de 650°C y a partir de dichos resultados, los cuales se encuentran especificado en el ANEXO D se realizaron los análisis correspondientes de degradación

Los catalizadores evaluados fueron calcinados a temperaturas de 450°C, 550°C y 650°C; para cada una de las temperaturas mencionadas fueron sintetizados 3 catalizadores con diferentes relaciones de Nitrógeno-Titanio debido a artículos referenciados en la sección 2.3, los cuales indican que en dicho rango de relación

se encuentra la mejor combinación con el fin de aumentar la eficiencia del catalizador. Se sintetizaron simultáneamente 3 blancos, con relación Nitrógeno-Titanio igual a 0 para comparar su funcionamiento en el de los catalizadores modificados.

El porcentaje de adsorción se calculó a partir de los valores de las concentraciones determinadas mediante la cromatografía HPLC en los rangos de tiempo anteriormente definidos, mediante la ecuación 3.

En el eje y se encuentra la concentración de metomil partiendo de que la concentración inicial de metomil es de 400ppm, se evalúa contra el tiempo de contacto, 90 minutos, para cada relación de nitrógeno-titanio.

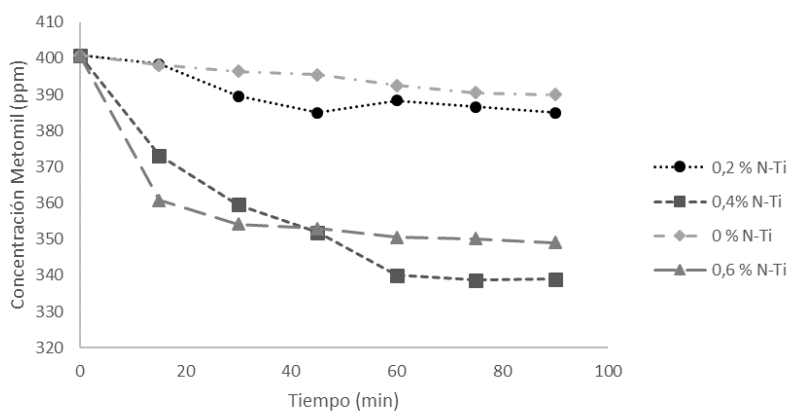
Ecuación 18. Determinación porcentaje de adsorción.

$$\%AM_{Ads} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100\%$$

Fuente: elaboración propia.

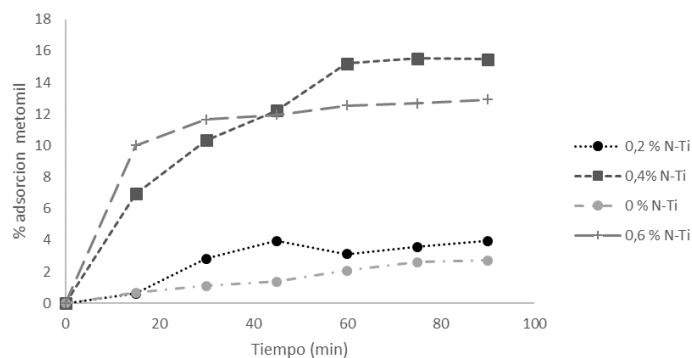
Donde C_0 es la concentración inicial de Metomil en la solución sin catalizador, y C_t es la concentración de Metomil en el tiempo t.

Gráfica 9. Variación de la concentración de metomil a oscuridad en el proceso de adsorción a 450°C.



Fuente: elaboración propia

Gráfica 10. Porcentaje de adsorción metomil a 450°C.



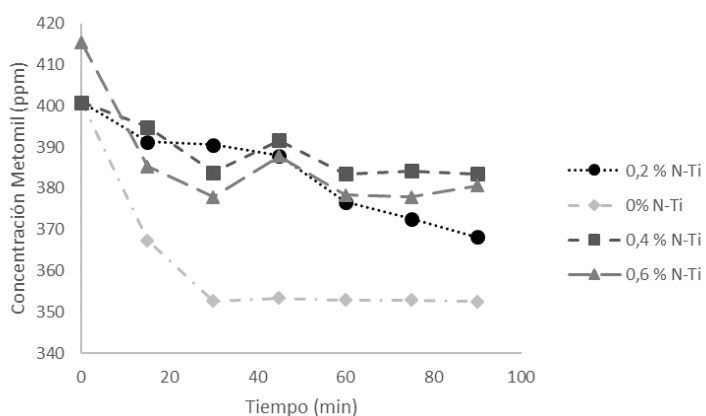
Fuente: elaboración propia

En las gráficas 9 y 10 se ilustra la variación de la concentración de metomil y el porcentaje de adsorción del mismo respectivamente en presencia de los catalizadores de TiO_2 calcinados a 450°C; tomando como patrón de referencia el catalizador con relación molar $\text{N/Ti} = 0.0$ el cual tuvo un porcentaje de adsorción de metomil de 3.30% se evidenció que los materiales dopados con nitrógeno presentaron una mejor capacidad de adsorción; sin embargo, el dopaje con relación molar $\text{N/Ti} = 0.2$ no presenta una variación significativa, logrando un porcentaje total de adsorción de 7.24 %, mientras que los catalizadores de relación 0.4 y 0.6 presentaron una mejor propiedad de adsorción con un porcentaje total de adsorción del metomil de 32.38% y 18.85% respectivamente.

La mejora en la adsorción de los catalizadores dopados se encuentra relacionada con la implementación de la urea como agente dopante; dicho precursor de nitrógeno actúa como modelador de poros durante el proceso de síntesis, es decir, los materiales dopados con nitrógeno presentan una mayor porosidad que el TiO_2 sin dopar por lo tanto mejoran sus propiedades de adsorción.⁷²

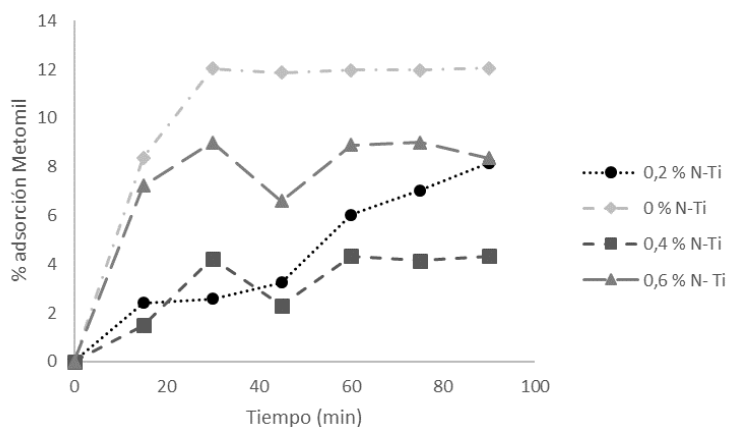
⁷² CHOI. Op. cit. p, 13.

Gráfica 11. Variación de la concentración de metomil a oscuridad en el proceso de adsorción a 550°C.



Fuente: elaboración propia

Gráfica 12. Porcentaje de adsorción metomil a 550°C.



Fuente: elaboración propia

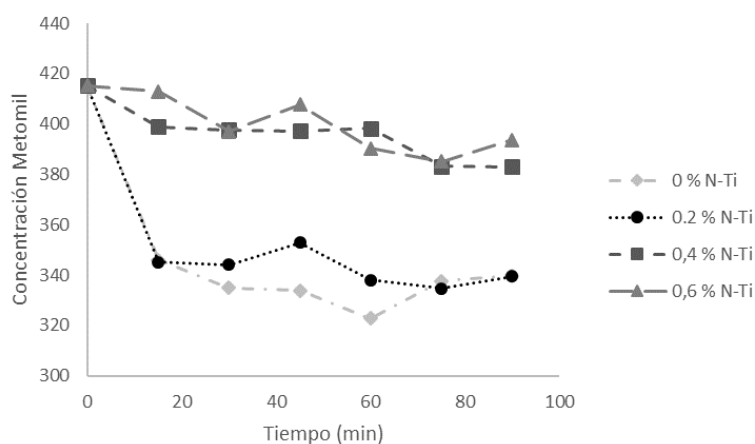
En las gráficas 11 y 12 se muestran las curvas de adsorción de los catalizadores calcinados una temperatura de 550°C; de acuerdo con los resultados obtenidos se puede determinar que la adición de nitrógeno dentro de la estructura en la etapa de síntesis no produjo un resultado favorable dentro de su capacidad de adsorción.

Según el análisis DRX descrito en la sección 3.1 la totalidad de catalizadores calcinados a la temperatura de 550°C demostraron poseer una mezcla de fases cristalinas entre anatasa y rutilo, siendo dicha combinación perjudicial para la adsorción y degradación de compuestos orgánicos como el metomil tal como se menciona en la sección 2.2.2., así mismo cuando no se tiene una fase adecuada y

se introduce un exceso de nitrógeno, se produce una posible formación de nitruros generando una interferencia en el rendimiento de los materiales N-TiO₂⁷³.

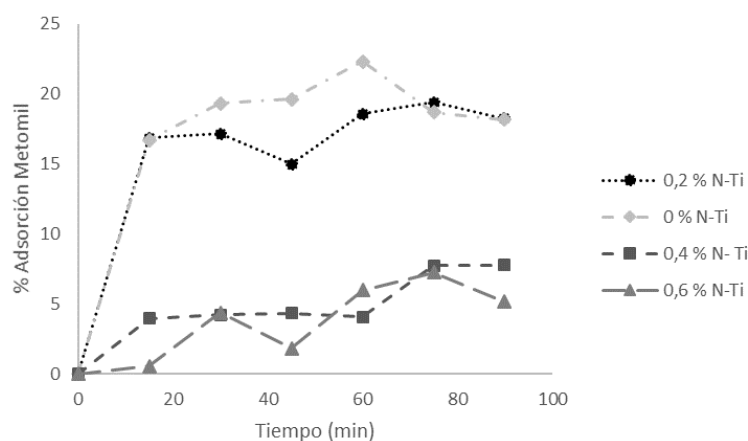
Dicho comportamiento se demuestra con los resultados obtenidos, teniendo en cuenta que el porcentaje total de adsorción del blanco de referencia N/Ti =0 fue de 12.05% mientras que los porcentajes de adsorción de las relaciones de N/Ti 0.2, 0.4 y 0.6 fueron de 4% a 8% aprox.

Gráfica 13. Variación de la concentración de metomil a oscuridad en el proceso de adsorción a 650°C.



Fuente: elaboración propia

Gráfica 14. Porcentaje de adsorción metomil a 650°C.



Fuente: elaboración propia

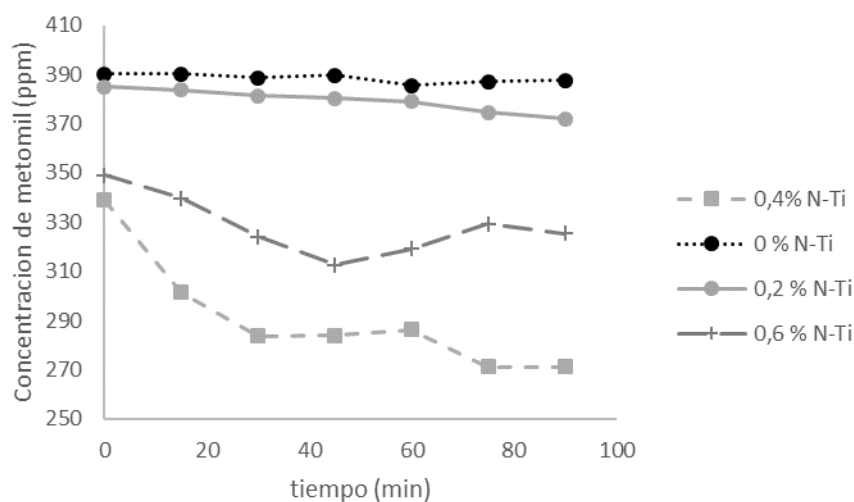
⁷³ WEI, Jiyong et al. Visible-light-induced photocatalytic of TiO_{2-x}N_x prepared by solvothermal process in urea-alcohol system. Journal of the European Ceramic Society. [en línea]. 2012, septiembre. [20 mayo 2019] ISSN 27352742..DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2012/135132>

Las gráficas 13 y 14 muestran las curvas de adsorción de metomil de los catalizadores calcinados a la temperatura de 650°C dentro de los cuales se observa una tendencia similar a los catalizadores calcinados a 550°C; sin embargo el catalizador dopado con relación molar N/Ti =0.2 tuvo una respuesta similar al catalizador de TiO₂ sin dopaje.

El fenómeno de disminución de adsorción con respecto a los catalizadores calcinados a 450°C se debe al efecto de la temperatura sobre el área superficial de los mismos, ya que temperatura elevadas ocasionan un efecto de sinterización en los materiales y por tanto disminuye el área superficial.

4.2.2 Evaluación de actividad fotocatalítica bajo luz visible. Para determinar la actividad fotocatalítica bajo radiación de luz visible, se consideró como punto inicial la concentración de metomil en agua a los 90 minutos del punto de adsorción, a partir de ese punto de referencia se instaló el sistema de luz visible que consta de una lámpara de 20 W ubicada a 10 cm sobre la superficie de la suspensión reaccionante, debido a que “además de emitir radiación en el espectro visible presenta una $\lambda_{max} = 365 \text{ nm}$ ”⁷⁴ y se procede a realizar la misma metodología de la sección anterior por medio de la cromatografía HPLC mediante la cual se determinó la disminución en la concentración del metomil presente en la muestra.

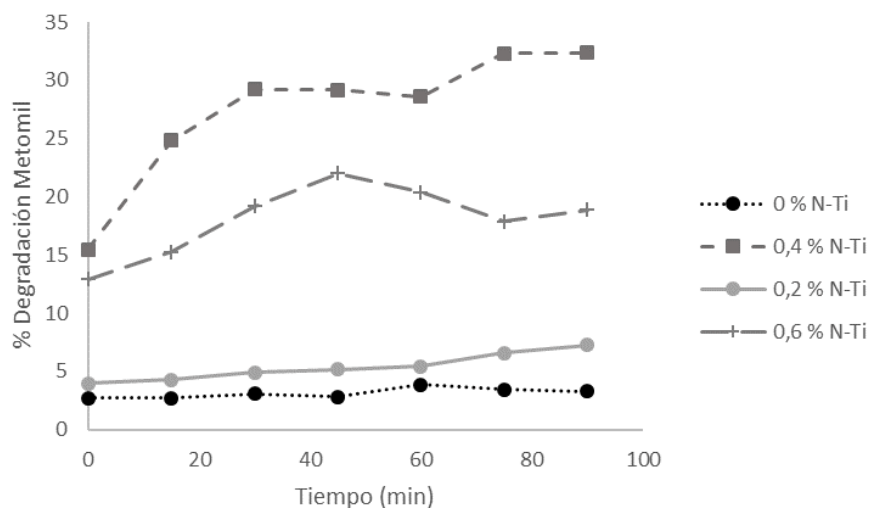
Gráfica 15. Variación de la concentración de metomil bajo luz visible 450°C



Fuente: elaboración propia

⁷⁴ LOPEZ. Op. cit, p.149

Gráfica 16. Porcentaje degradación de metomil a 450°C.



Fuente: elaboración propia

Como se ve en las gráficas 15 y 16 existe una mejora en las capacidades fotocatalíticas de las muestras calcinadas a 450°C a medida que se produce un aumento en la relación molar N/Ti. Se determinó que el blanco de referencia alcanzó un porcentaje de degradación total de 3.304%, mientras que los catalizadores dopados con nitrógeno de relación molar 0.4 y 0.6 alcanzaron un porcentaje total de degradación de 32.38% y 18.85% respectivamente; teniendo en cuenta los resultados obtenidos mediante reflectancia difusa descritos en la sección 3.3., es posible correlacionar el cambio en el rango de la banda prohibida, con la eficiencia en la actividad catalítica bajo luz visible, debido a que “el ancho de la *band gap*” de los catalizadores al ser modificada mediante impurezas, se desplaza moderadamente de la región del espectro ultravioleta a la región del espectro visible”⁷⁵ haciendo posible el correcto proceso de degradación de metomil bajo radiación de luz visible.

La disminución en la actividad catalítica que se presenta en la relación molar N/Ti=0.6 se puede presentar debido a que el rendimiento de los materiales N-TiO₂ disminuye cuando el contenido de nitrógeno se encuentra por encima del valor óptimo actuando como centros de recombinación de cargas⁷⁶

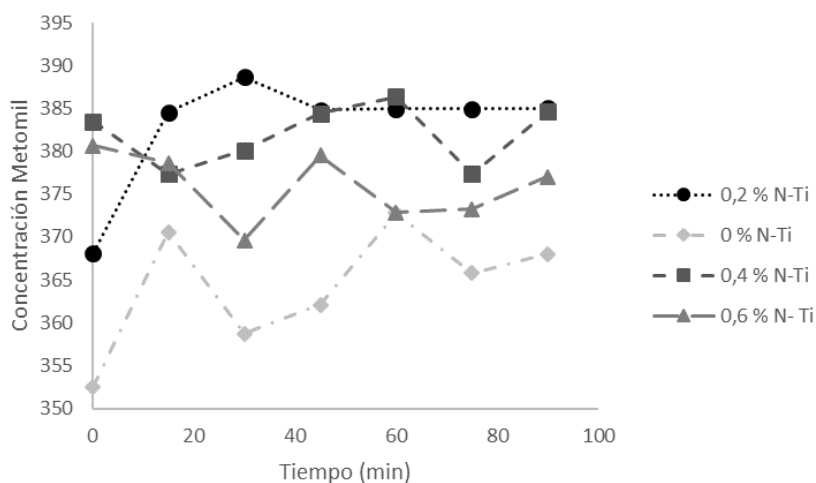
Por otro lado, los resultados de caracterización DRX descritos en la sección 3.2 indican que los catalizadores calcinados a 450°C se encuentran en la fase cristalina

⁷⁵ Villicaña, M. Op. cit. p. 3.

⁷⁶ HIROSHI, Irie, YUKA. Watanabe, KAZUHITO. Hashimoto. Nitrogen-Concentration on Photocatalytic Activity of TiO_{2-x}N_x Powders. Journal of Physical Chemistry. [en línea]. 2003, mayo. [24 mayo 2019] ISSN 54835486. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp030133h>

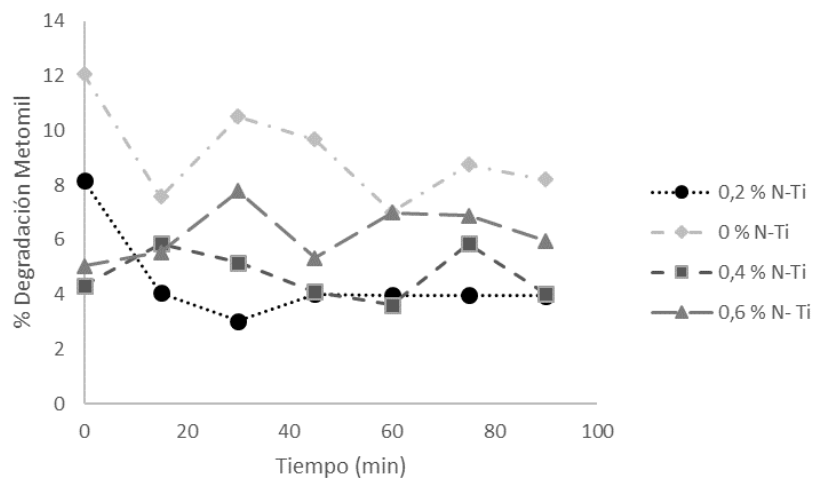
anatasa, la cual como se ha indicado es una de las fases más activas catalíticamente, sustentando una degradación de metomil tan significativa.

Gráfica 17. Variación de la concentración de metomil bajo luz visibles 550°C



Fuente: elaboración propia

Gráfica 18. Porcentaje degradación de metomil a 550°C.

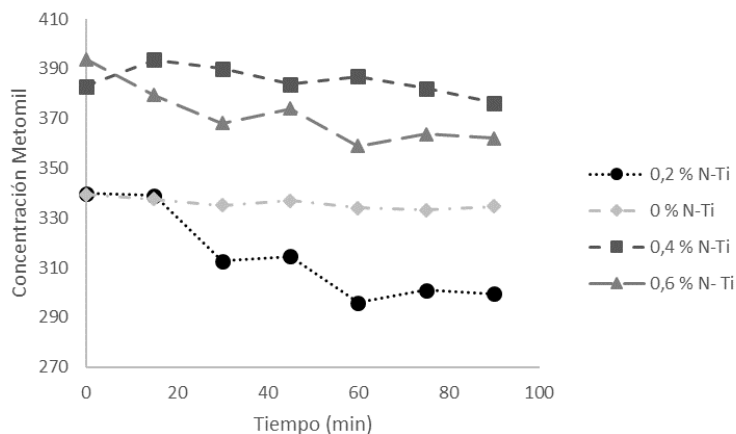


Fuente: elaboración propia

Los resultados obtenidos e ilustrados en las gráficas 17 y 18 indican que la degradación de metomil mediante los catalizadores calcinados a la temperatura de 550°C no tuvieron mejoras significativas: no se superó el 10% de degradación de metomil en la solución; dicho resultado se confirma mediante la difracción de rayos

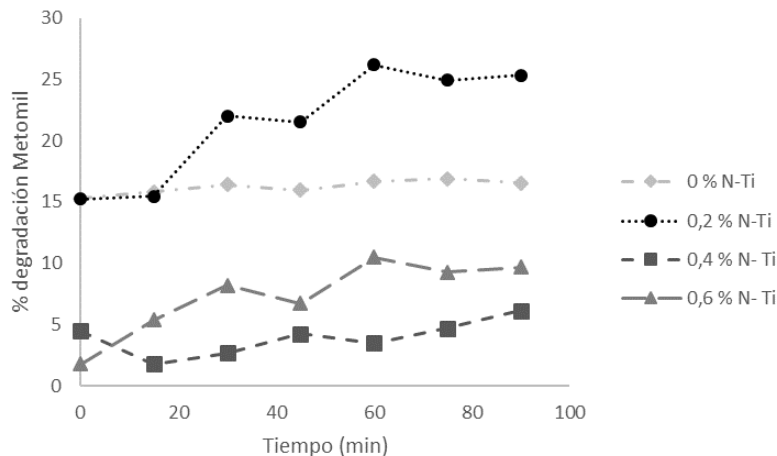
X realizada en la sección 3.2., donde se obtuvo como fase cristalina una mezcla de anatasa-rutilo la cual genera una interferencia y un cambio en el área superficial del material imposibilitando la actividad catalítica del mismo.

Gráfica 19. Variación de la concentración de metomil bajo luz visibles 650°C



Fuente: Elaboración Propia.

Gráfica 20. Porcentaje degradación de metomil a 650°C.



Fuente: Elaboración Propia.

Según los resultados ilustrados en las gráficas 19 y 20 se puede afirmar que hubo un aumento considerable entre la capacidad de degradación del catalizador sin dopar desde el 16.54%, hasta un 25.32% con el catalizador dopado con nitrógeno; no obstante, los catalizadores con relación molar N/Ti de 0.4 y 0.6 presentaron una disminución en su capacidad catalítica, dicho comportamiento se debe, al exceso

de nitrógeno que puede ocasionar interferencia o taponamiento en la superficie de fotocatalizador, impidiendo obtener resultados favorables.

Por otro lado, la anatasa se caracteriza por ser una de las fases más activas catalíticamente debido a su extensa área superficial equivalente a 54 m²/gr a comparación del rutilo que posee un área superficial equivalente a 13.5 m²/gr; sin embargo esta última arrojó en los análisis de propiedades termoluminiscentes inducidas por radiación gamma en las muestras de TiO₂ un aumento en la cantidad de radiación recibida y una sensibilidad que supera el doble a la de la fase anatasa⁷⁷, lo cual la vuelve interesante en física de radiaciones para aplicaciones fotocatalíticas

Finalmente, se determinó que los 3 catalizadores con mejores propiedades en la degradación de metomil fueron los calcinados a 450°C con relación molar N/Ti de 0.4 y 0.6 y el catalizador calcinado a 650°C de relación molar N/Ti de 0.2.

En las tablas a continuación se encuentra una recopilación tanto del porcentaje de adsorción de metomil en ausencia de luz, como el porcentaje de degradación máximo que se alcanzó con cada uno de los catalizadores sintetizados; se debe tener en cuenta que las muestras a ser tratadas iniciaron su proceso con una concentración total de 400 ppm de Metomil en agua y su concentración final se encuentra registrada en la última columna de las tablas.

Tabla 18. Porcentajes de adsorción y degradación de metomil a 450°C

Relación N/T	Adsorción de metomil %	degradación de metomil %	concentración final metomil
0	2.707	3.304	387.607
0.2	3.956	7.240	371.832
0.4	15.456	32.389	271.020
0.6	12.911	18.855	325.271

Fuente: elaboración propia

Tabla 19. Porcentajes de adsorción y degradación de metomil a 550°C

Relación N/T	Adsorción de metomil %	degradación de metomil %	concentración final metomil
0	12.057	8.200	367.980
0.2	8.158	3.961	384.974
0.4	4.331	4.049	384.623
0.6	8.347	5.953	376.989

Fuente: elaboración propia

⁷⁷ MENDOZA. Oc. cit, p.15

Tabla 20. Porcentajes de adsorción y degradación de metomil a 650°C

Relación N/T	Adsorción de metomil %	degradación de metomil %	concentración final metomil
0	18.170	16.528	334.599
0.2	18.240	25.309	299.398
0.4	7.773	6.115	376.341
0.6	5.178	9.681	362.044

Fuente: elaboración propia

4.3 RESULTADO DE DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Teniendo en cuenta los factores y niveles establecidos en la sección 2.2. y según los resultados obtenidos en cada uno de los experimentos de degradación de Metomil mediante los 9 catalizadores dopados con nitrógeno, se realizó el respectivo análisis ANOVA con el fin de determinar la influencia que tienen tanto la temperatura de calcinación con la relación molar de Nitrógeno y Titanio en el proceso de degradación

Cada uno de los análisis de degradación de Metomil se realizó por duplicado, donde el factor A es la relación molar de Nitrógeno Titanio y el factor B es la temperatura de calcinación.

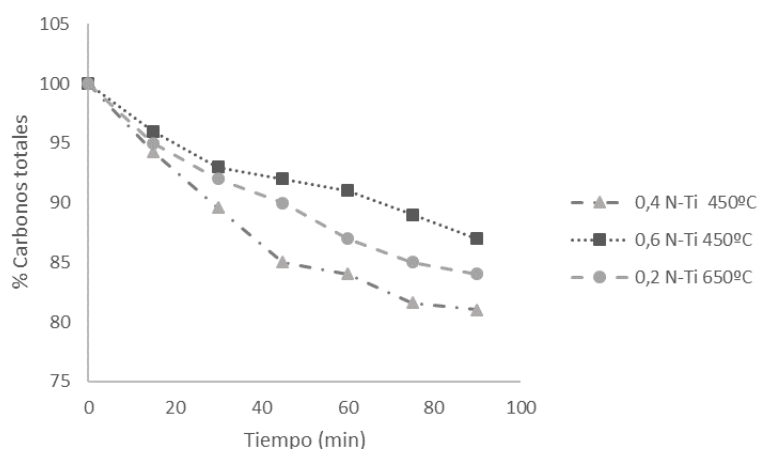
En los resultados estadísticos ANOVA para el presente diseño experimental, se determinó que tanto la temperatura de calcinación de los catalizadores como la relación molar de Nitrógeno-titanio afectan directamente en los resultados tal como se observa en el ANEXO D; de acuerdo con este resultado y los 3 catalizadores escogidos como los más activos en el proceso de degradación se procedió a realizar los análisis complementarios de TOC y DQO

4.4 SELECTIVIDAD

Dentro de los procesos de reacciones oxidativas en la purificación de aguas industriales se espera que se generen subproductos más livianos y de menor toxicidad que el contaminante inicial y que su mineralización alcance su estado más alto, al convertirse en CO₂ y H₂O. Con miras a verificar que la degradación de metomil se rija por procesos oxidativos y no de adsorción se realizan a continuación las técnicas de TOC y DQO para dar un seguimiento de los subproductos a lo largo del proceso de degradación del metomil.

4.4.1 Carbono orgánico total-TOC . Durante el proceso de degradación descrito en la sección 4.1. se tomaron muestras en intervalos de 15 minutos hasta completar un tiempo de 90 minutos de exposición a luz visible, las cuales fueron analizadas mediante la técnica TOC arrojando como resultado la gráfica 21, los valores iniciales de TOC se registraron en 400 mg/L, cuyo valor fue tomado como 100% para la correspondiente análisis de disminución de cargas donde se observa una disminución en la carga orgánica presente a medida que transcurre el tiempo, dicho resultado indica el rompimiento de la molécula donde se espera la formación final de CO₂.

Gráfica 21. Porcentaje de carbonos totales.



Fuente: elaboración propia

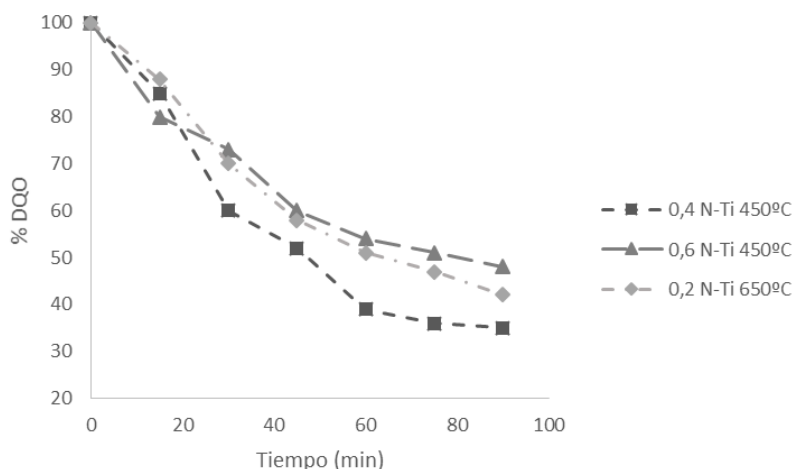
La grafica 21 ilustra el efecto de los 3 mejores catalizadores, sobre la degradación de metomil en solución; dichos catalizadores son de relación molar N/Ti = 0.4 y 0.6 calcinados a 450°C y N/Ti = 0.2 calcinado a 650°C.

Teniendo en cuenta que los porcentajes de degradación de las demás muestras fueron insignificantes, no se observó ningún cambio en el análisis de carbonos totales.

En la gráfica 21 se presenta una disminución significativa en el porcentaje de carbonos totales, sin embargo, es necesario evaluar las muestras mediante DQO con el objetivo de verificar que existe una disminución en la cantidad de sustancias susceptibles de ser oxidadas por medios químicos, ya que los procesos aerobios se basan en microorganismos que en presencia de oxígeno transforman materia orgánica en gases y nueva materia menos nociva donde al disminuir el DQO se representa el mejoramiento de la calidad del agua.

4.4.2 Demanda química de oxígeno (DQO). Mediante el análisis de demanda química de oxígeno es posible determinar la cantidad de oxígeno requerido para la correcta oxidación de materia orgánica presente en una muestra de agua, bajo determinadas condiciones del agente oxidante y temperatura. Los valores iniciales de DQO se registraron en 400 mg/L, cuyo valor fue tomado como 100% para el correspondiente análisis de disminución de cargas

Gráfica 22. Porcentaje de demanda química de oxígeno.



Fuente: elaboración propia

Según la normatividad establecida, los valores altos de DQO no permiten a las aguas de los efluentes tratadas, ser empleadas para sistemas alternativos de riego o permitir su disposición en las fuentes hídricas sin incurrir en un impacto ambiental negativo; de acuerdo con lo anterior y teniendo en cuenta el resultado obtenido en la gráfica 22 se determinó que es necesario un proceso de purificación complementario mediante el cual se logre una degradación más completa del contaminante principal.

4.5 SELECCIÓN DEL CATALIZADOR CON LAS CARACTERÍSTICAS MÁS ADECUADAS

Dentro de los análisis realizados en la sección 4.2.2. se determinó que los catalizadores con mejor eficiencia en la degradación de metomil fueron los calcinados a temperatura de 450°C con relación molar N/Ti de 0.4 y 0.6 y el catalizador calcinado a una temperatura de 650°C con relación molar de N/Ti de 0.2; de acuerdo con eso y con los resultados obtenidos de TOC y DQO se realizó la tabla que se muestra a continuación

Tabla 21. Resultados de selectividad de los mejores fotocatalizadores.

Temperatura °C	Relación N/Ti	% Degradación Metomil	% TOC FINAL	% DQO FINAL
450	0.4	32.389	81	35
450	0.6	18.855	87	48
650	0.2	25.309	84	42

Fuente: elaboración propia.

Se determinó mediante los análisis anteriormente mencionados y los resultados expuestos en la tabla 19 que los tres catalizadores lograron una disminución significativa de la concentración del contaminante y frente a la carga química de oxígeno; así mismo se determinó que el catalizador con mejores propiedades fotocatalíticas fue el de relación molar Ni/T 0.4 calcinados a 450°C. Dicho comportamiento confirma que la fase anatasa es la más activa fotocatalíticamente, y que el dopaje con nitrógeno logró generar un desplazamiento en el rango espectral, lo cual se ve claramente demostrado en los resultados obtenidos en la sección 3.3, permitiendo que el catalizador fuera funcional bajo radiación de luz visible.

Adicionalmente se procede a hallar la conversión de la reacción de oxidación con miras de ampliar la visión con respecto a la eficiencia del catalizador escogido. Se debe tener en cuenta que la conversión indica la relación entre la cantidad de reactivo consumido (en este caso degradado) y la cantidad de reactivo alimentado en moles; tomando en consideración que la concentración inicial del contaminante Metomil es 400 ppm, el peso molecular del mismo es 162.2 g/mol y el volumen de la muestra fue de 100 mL. Se empleó un factor de conversión de la siguiente manera

Ecuación 19. Conversión de mg/L a mol de cantidad inicial de Metomil

$$400 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \left(\frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{162.2 \text{ g}} \right) \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right) (100 \text{ mL}) = 0,0002466 \text{ mol}$$

Fuente: elaboración propia.

Se determinó que la cantidad inicial en la muestra a analizar fue de 0.0002466 mol; así mismo se calculó la cantidad total del contaminante después de su exposición al catalizador durante los 90 minutos en presencia de luz visible teniendo presente la concentración del metomil posterior a la reacción de degradación de 170.4428 ppm.

Ecuación 20. Conversion de mg/L a mol de cantidad final de Metomil

$$270.4428 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \left(\frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{162.2 \text{ g}} \right) \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right) (100 \text{ mL}) = 0,00016673 \text{ mol}$$

Fuente: elaboración propia.

Una vez se obtienen las cantidades inicial y final del metomil se calcula la conversión de la reacción de degradación hacia productos menos nocivos y tóxicos, mediante la ecuación 21

Ecuación 21. Conversión de Metomil en CO₂ y subproductos

$$fci = \frac{\text{moles de Metomil consumidos}}{\text{Moles de Metomil alimentados}}$$

Fuente: elaboración propia.

$$fci = \frac{0.0002466 - 0.00016673}{0.00016673} = 0.47903$$

Finalmente se obtiene una conversión con un valor aproximado de 48%, indicando que aun cuando se produce una reacción de degradación del metomil, es necesario un proceso oxidativo complementario para degradar en su totalidad el compuesto contaminante.

4.5.1 Comparación de degradación de Metomil con métodos alternativos. La finalidad del catalizador de TiO₂ dopado con nitrógeno es competir industrialmente con los procesos que se desarrollan actualmente para dichas tecnologías, razón por la cual es necesario comparar su porcentaje de degradación con respecto a los que se obtienen de procesos alternos.

De acuerdo con el artículo de Sanchez L. se realizó una evaluación de degradación de plaguicidas mediante oxidación catalítica con óxido de hierro (III) soportado en carbón activo y se obtuvo un porcentaje de la demanda química de oxígeno de

24.7%⁷⁸, en comparación con el proceso de degradación que se llevó a cabo durante todo el presente proyecto que se obtuvo un DQO mínimo de 35% se determina que pese a que el DQO de la muestra degradada con TiO₂ es mayor, se encuentra en bastante cercanía con el proceso de oxidación catalítica con óxido de hierro (III). En la tabla a continuación se describen los parámetros de operación de cada uno de los procesos fotocatalíticos

Tabla 22. Parámetros y condiciones de degradación de metomil

Parámetro	Oxidación mediate Oxido de hierro (III)	Oxidación mediante Dioxido de titanio dopado con Nitrogeno
Presión	14.7 psia	14.7 psia
Temperatura	80°C	17.8°C
Masa de catalizador	2 g/L	4 g/L

Fuente: elaboración propia.

Por otro lado, Castellanos J. realizó una investigación sobre las rutas de degradación de los plaguicidas carbamatos dentro de los cuales se encuentra el metomil y determinó que la degradación de carbamatos por adición de nitrato de sodio al 1 % y dihidrogenofosfato de potasio al 0,1% y por adición de un consorcio bacteriano constituido por *Micrococcus arborescens*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Brachy bacterium sp.*, y *Salsuginibacillus Kocurii*. demostraron un aumento significativo en la degradación al transcurrir el tiempo, registrando niveles de degradación hasta del 85% en 21 días⁷⁹.

Se debe tener en cuenta que el proceso mencionado es un mecanismo bacteriano de lenta reacción química, es por esto que los resultados son visibles al transcurrir 21 días de exposición, sin embargo se alcanzan porcentajes de degradación de hasta el 85 % lo cual indica que es un método eficiente en la degradación de contaminantes de compleja estructura química.

4.6 VELOCIDAD DE REACCIÓN DE DEGRADACIÓN DE METOMIL

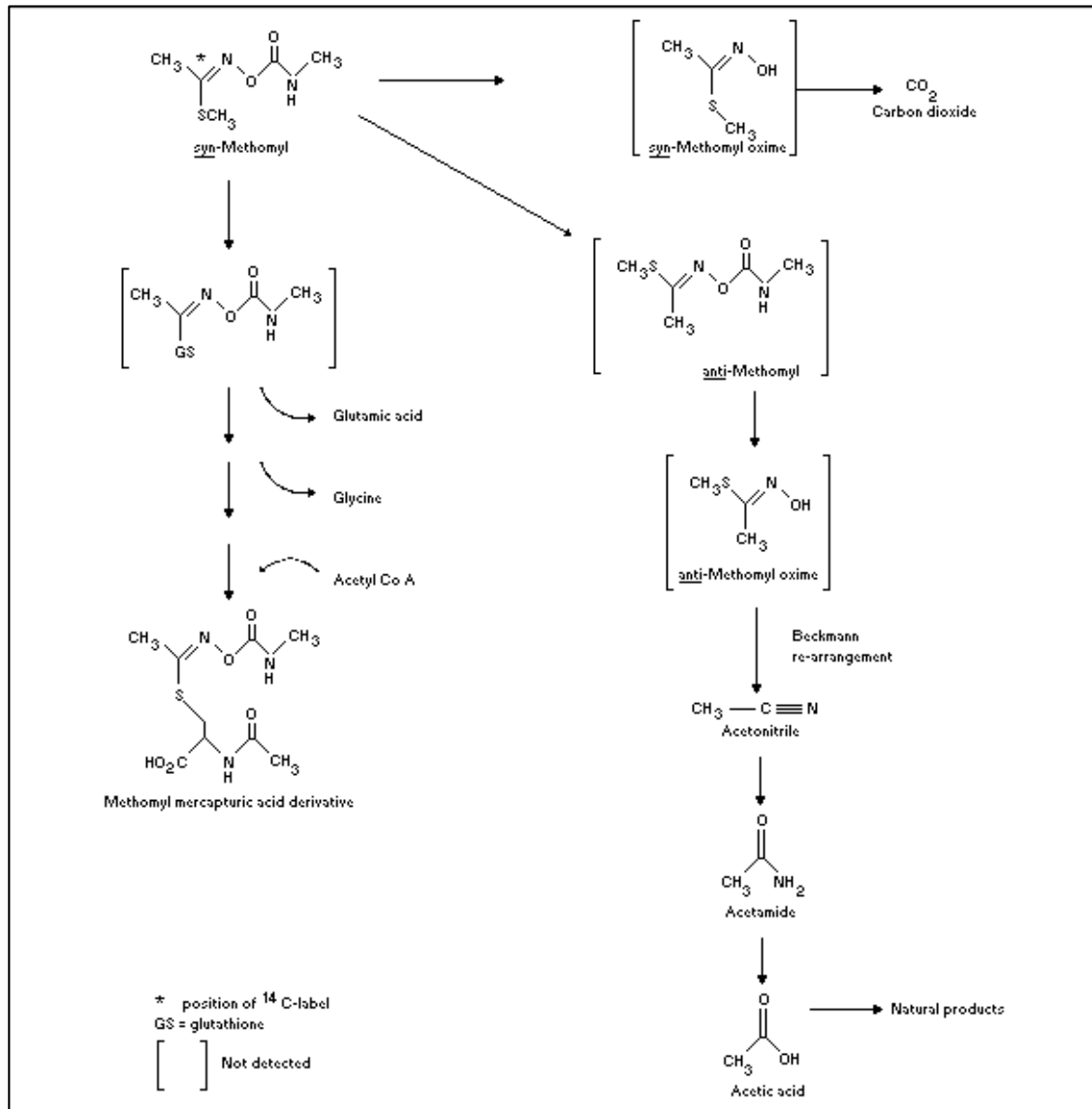
Para desarrollar la cinética, que describe la degradación del metomil en CO₂ y H₂O con N-TiO₂ en relación molar de N/Ti = 0.4 como catalizador, los estudios describen modelos analíticos, que permiten determinar la evolución de la degradación y obtención de productos y subproductos; en la mayoría de los procesos oxidativos se presenta la constante generación de subproductos tales como ácidos

⁷⁸ Sanchez,L;Posada, D; Degradacion de plaguicidas mediante oxidación catalítica con óxidos de hierro (III) soportados en carbono activado; Universidad Nacional Experimental Politecnica Antonio José de Sucre; Venezuela; 2014

⁷⁹ Castellanos,J.; Rutas de degradación del plaguicida n-metil caramato carbaril; MSc. Microbiología; Universidad de Boyaca, Colombia; 2015

carboxílicos de bajas cadenas moleculares, A continuación se presenta el mecanismo de degradación que sigue el metomil:

Imagen 27. Ruta de degradación de Metomil



Fuente: Castellanos, J.; Rutas de degradación del plaguicida n-metil carbamato carbaril; MSc. Microbiología; Universidad de Boyaca, Colombia; 2015.

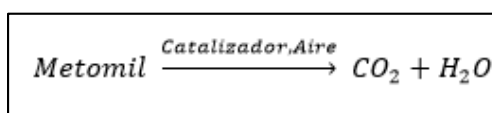
De acuerdo con la imagen 27, el principal objetivo es permitir la completa degradación del contaminante metomil en CO_2 , sin embargo como se demuestra, existen diferentes subproductos y coproductos que se pueden generar a partir del metomil.

Durante la presente sección se plantean la velocidad de degradación del contaminante principal, así como la conversión en un paso que se produce durante el proceso catalítico con el dióxido de titanio, basados en el seguimiento de la concentración del reactivo de interés, mediante un método físico empleado para determinar los valores de la concentración de metomil en intervalos 15 minutos mediante cromatografía líquida de alta eficiencia HPLC. Se plantea la ecuación 23, como una reacción de tipo ideal.

De acuerdo con los parámetros de reacción y condiciones en las cuales se plantea como reactivo el contaminante principal (Metomil) en fase acuosa, con presencia de un catalizador y un flujo de aire y como productos finales se espera la mineralización total del compuesto hasta la obtención de H₂O y CO₂.

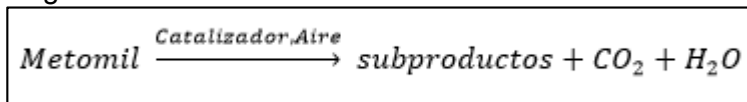
Es posible que en los tiempos planteados para dicho proceso se generen subproductos de cadenas más cortas como consecuencia del rompimiento de la molécula, sin lograr llegar a su mineralización por completo, por lo cual se considera conveniente generalizar la obtención de subproductos a lo largo del proceso de degradación, planteando la reacción de la ecuación 23 como la reacción llevada a cabo durante el proceso.

Ecuación 22. Reacción ideal para la degradación de metomil.



Fuente: elaboración propia.

Ecuación 23. Reacción de subproductos en la degradación de metomil.



Fuente: elaboración propia.

4.6.1 Orden de reacción. Con el objetivo de obtener una ecuación de velocidad que modele la variación de la concentración respecto al tiempo, se determinó el orden de la reacción el cual describe como la dependencia de la concentración del reactivo permite determinar qué tan rápido o lento ocurre una reacción específica.

Ecuación 24. Velocidad de reacción para el metomil.

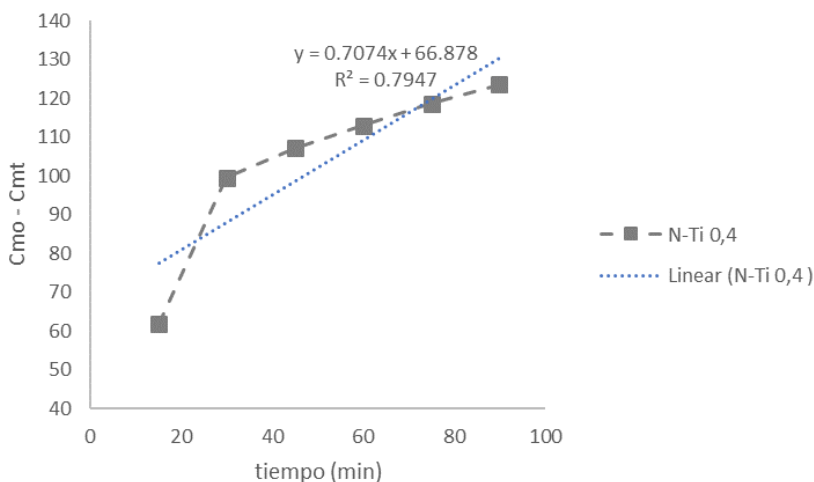
$$-r_{Met} = K[Met]^m$$

Fuente: CINETICA QUIMICA. [sitio web]. [Consulta 21 abril 2019]. Archivo pdf. Disponible en: <http://www.qfa.uam.es/labqui/presentaciones/Tema4.pdf>.

Para determinar el orden de la reacción es necesario establecer una ecuación lineal con su respectivo coeficiente de correlación, el cual debe permanecer cercano o igual a 1, de manera que se asegura la veracidad y validez tanto de la técnica de medición, como del método planteado.

Inicialmente se planteó una reacción de orden cero donde se graficó la concentración vs el tiempo de reacción; a partir de lo anterior se llevó a cabo la reacción y toma de muestras de la solución de metomil en presencia del mejor catalizador N/Ti = 0.4 calcinado a temperatura de 450°C.

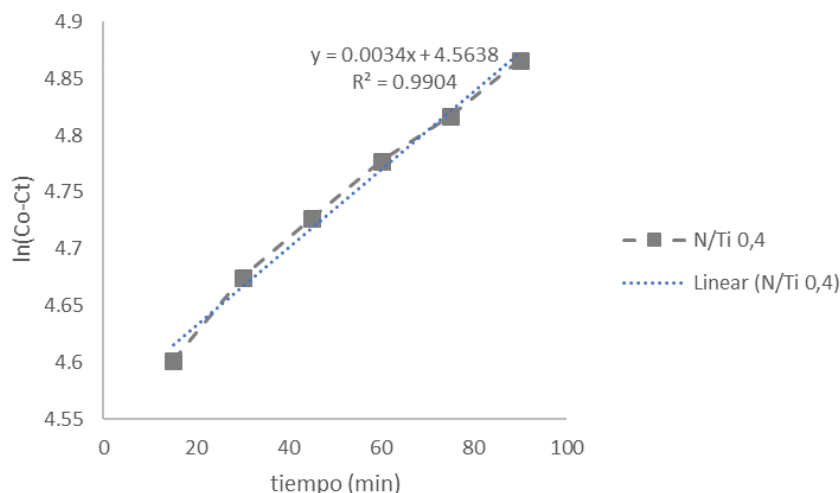
Gráfica 23. Concentración vs Tiempo de reacción.



Fuente: elaboración propia

Al establecer un modelo de concentración Vs tiempo de reacción, como se muestra en la gráfica 23 se determina que la curva no se ajusta a las tendencias lineales, donde se obtiene un coeficiente de correlación de 0.7947 por lo que se hizo necesario plantear una velocidad de reacción de orden uno, graficando el logaritmo natural de la concentración Vs el tiempo como se demuestra en la gráfica 24.

Gráfica 24. Ln (Co-Ct) vs Tiempo



Fuente: elaboración propia

Según la tendencia de la gráfica anterior, se obtiene un coeficiente de correlación de 0.9904 lo cual sugiere una validez y ajuste significativo del método planteado del orden de reacción tipo 1.

Finalmente se obtuvo la expresión presentada en la ecuación 26, la cual representa la velocidad de degradación de Metomil, teniendo en cuenta que la reacción no logró la completa mineralización del contaminante, obteniendo subproductos de menor tamaño en su cadena como resultado de la reacción 24.

Ecuación 25. Velocidad de degradación del metomil.

$$-r_{Met} = 0.0034S^{-1}[Met]$$

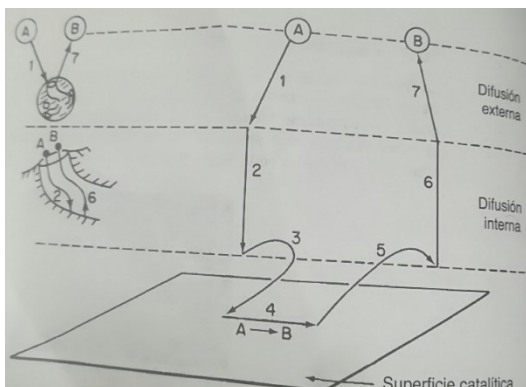
Fuente: elaboración propia.

4.6.2 Mecanismo de reacción catalítica e isoterma de adsorción. El proceso total por el cual se efectúa una reacción de catálisis heterogénea se descompone en una secuencia de pasos individuales, como se muestra a continuación y se ilustra en la imagen 28:

1. Transferencia de masa (difusión) del reactivo del seno del fluido a la superficie externa de la partícula de catalizador.
2. Difusión de reactivo de la boca del poro, a través de los poros del catalizador, hacia la vecindad inmediata de la superficie catalítica interna.
3. Adsorción del reactivo sobre la superficie del catalizador.

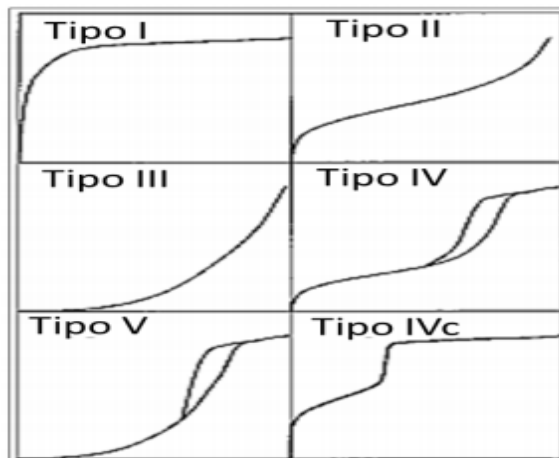
4. Reacción sobre la superficie del catalizador.
5. Desorción de los productos de la superficie.
6. Difusión de los productos del interior de la partícula a la boca del poro en la superficie externa.
7. Transferencia de masa de los productos de la superficie externa de la partícula al seno del fluido.⁸⁰

Imagen 28. Mecanismo de reacción catalítica



Fuente: FOGLER. Op. cit. p.656.

Imagen 29. Clasificación de isotermas.



Fuente. RODRIGUEZ; M. Remoción de iones hierro(II) en medio acuoso con una toba vítrea natural. Universidad Tecnológica de La Habana, Cuba. Universidad Tecnológica de La Habana, Cuba. ISSN 1993 8012.

⁸⁰ FOGLER. Op. cit. p.656.

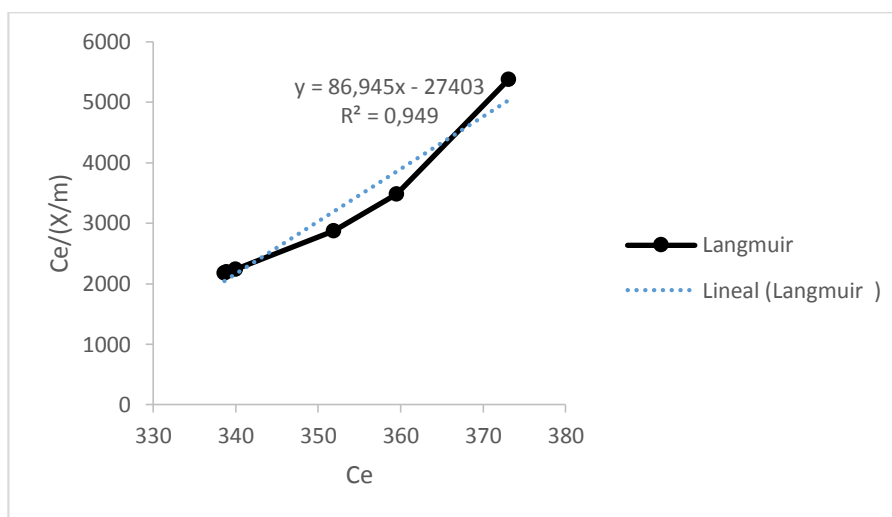
Teniendo en cuenta los datos obtenidos durante el proceso de adsorción en ausencia de oscuridad se realiza la tabla 23 con el fin de verificar si el proceso de adsorción del metomil en la superficie del catalizador de dióxido de titanio sigue una tendencia de isoterma de Langmuir o de Freundlich.

Tabla 23. Datos para la determinación de las isothermas de Langmuir y Freundlich.

Co	Ce	X	m (mg)	X/m	Ce/(X/m)
400.854	400.854	0	0	0	0
400.854	373.077	27.777	400.35	0.069	5377.160
400.854	359.493	41.361	400.35	0.103	3479.679
400.854	351.858	48.996	400.35	0.122	2875.058
400.854	339.978	60.876	400.35	0.152	2235.859
400.854	338.65	62.204	400.35	0.155	2179.578
400.854	338.897	61.957	400.35	0.154	2189.864

Fuente: elaboración propia.

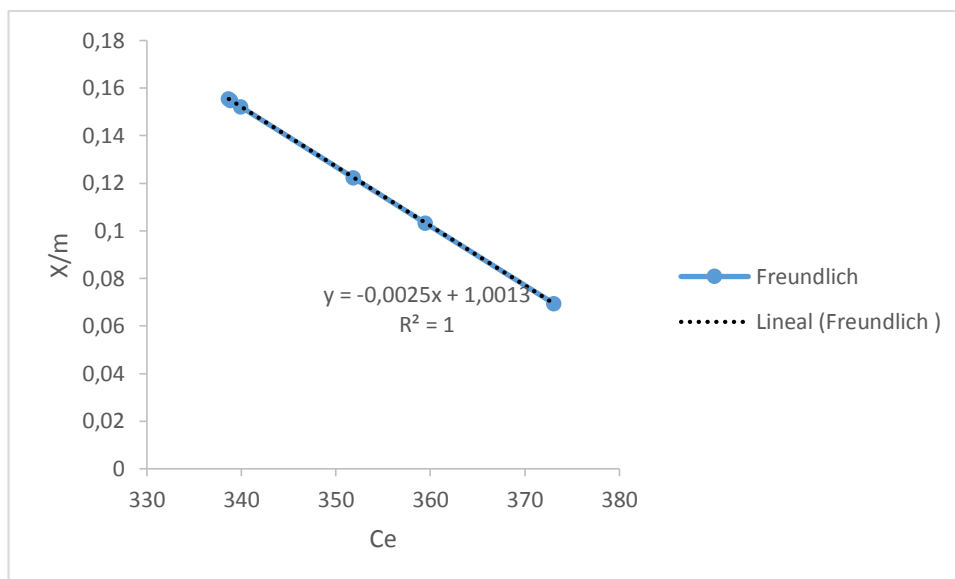
Gráfica 25. Isotherma de Langmuir.



Fuente: elaboración propia.

Mediante la gráfica 25 se puede observar que el proceso de adsorción no sigue una tendencia de isoterma de Langmuir teniendo una línea a de tendencia con un $R^2= 0.949$; de acuerdo con eso se procede a determinar si el sistema de adsorción sigue una tendencia de Freundlich mediante la gráfica 26.

Gráfica 26. Isoterma de Freundlich.



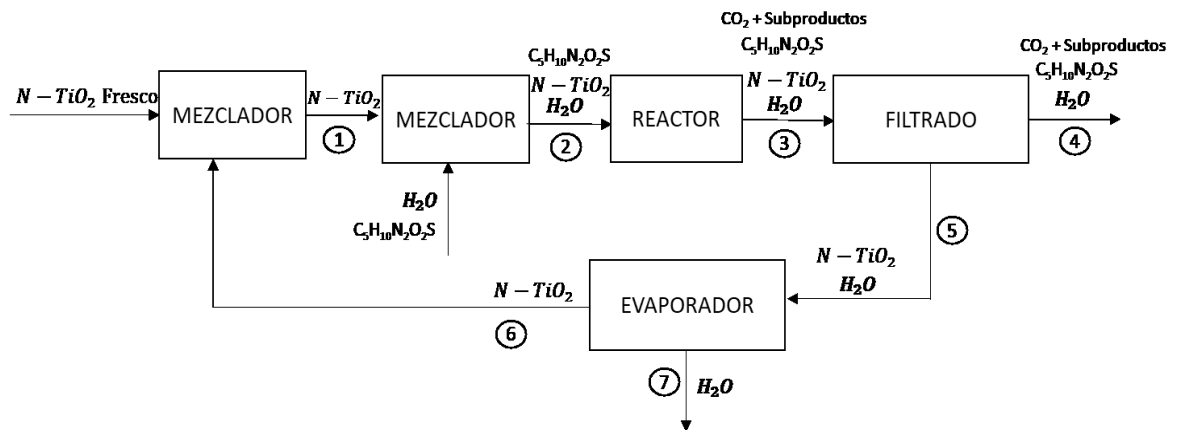
Fuente: elaboración propia.

En efecto, el sistema de adsorbato y adsorbente siguen una tendencia de proceso de adsorción de Freundlich, “estos modelos de la capacidad de adsorción nos permiten, entre otras cosas, predecir cuándo las concentraciones del contaminante son muy bajas; por otro lado permiten determinar que cuando el dióxido de titanio se encuentra en contacto con el metomil, luego de un tiempo entra en un estado de equilibrio caracterizado por concentración residual del material adsorbido llamada Ce.”⁸¹

⁸¹ BEDOYA, N. Cálculo de las isothermas de adsorción para el pesticida clorpirifós en agua cruda de la planta de potabilización de la ciudad de Pereira. Scientia et Technica Año XVIII, No xx, de Año2016. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 01221701. Disponible en: <http://repositorio.utp.edu.co/dspace/bitstream/handle/11059/6879/6281684R579.pdf?sequence=1>

4.6.3 Diagrama de flujo de proceso de degradación y cuadro de balance de masa. Con el objetivo de visualizar de una manera más industrializada el proceso de degradación de metomil se plantea el siguiente diagrama de flujo con su respectivo cuadro de balance de materia, donde se presenta un reciclo del catalizador de dióxido de titanio para permitir la optimización del mismo, debido a que su actividad catalítica no se vio modificada después del proceso de degradación; posterior al proceso de filtrado es importante destacar que se requiere de un proceso secundario de oxidación para disminuir en mayor medida el porcentaje de metomil que sigue presente en el agua.

Diagrama 3. Diagrama de flujo de proceso de degradación



Fuente: elaboración propia.

Teniendo en cuenta que el porcentaje máximo de degradación logrado mediante el catalizador calcinado a 450°C y relación molar Nitrógeno -Titanio de 0.4 fue de 32.389 % se determinan los valores de entrada y salida del reactor; del mismo modo se determinó la cantidad de materia correspondiente al CO₂ y los subproductos mediante la conversión del metomil en material susceptible a oxidación; cada uno de los datos registrados equivalen a una base proceso de 1000 g de solución acuosa.

Tabla 24. Balance de masa de las corrientes de proceso

Corriente	TiO₂ (g)	Metomil (g)	H₂O (g)	CO₂ + subproductos (g)
1	4	0.4	1000	0
2	4	0.4	1000	0
3	4	0.270	1000	0.130
4	0	0.270	999	0.130
5	4	0	1	0
6	4	0	0	0
7	0	0	1	0

Fuente: elaboración propia.

5. EVALUACION DE LA VIABILIDAD DEL REUSO DE LOS FOTOCATALIZADORES

5.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Posterior al proceso de degradación de metomil, los 3 mejores fotocatalizadores fueron caracterizados nuevamente mediante la técnica de Difracción de Rayos X; inicialmente se realizó un proceso de filtrado con la ayuda de un filtro de $0.45 \mu m$ como se evidencia en la imagen 27.

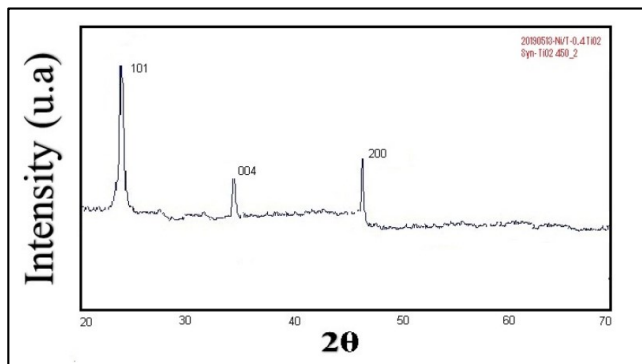
Imagen 24. Proceso de filtrado para la caracterización por DRX de los fotocatalizadores.



Fuente: elaboración propia

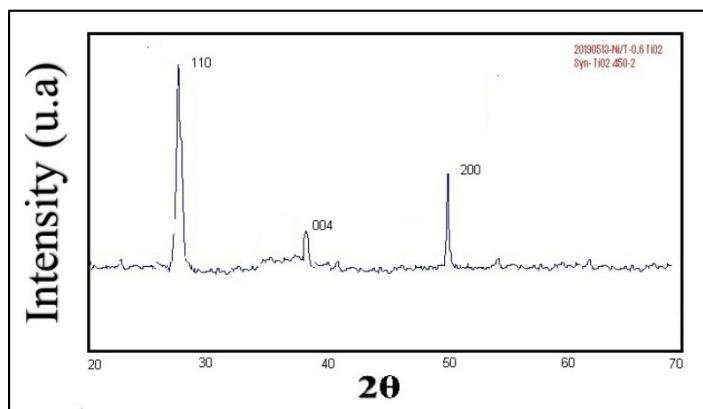
Los polvos obtenidos fueron expuestos al ambiente en estado de reposo por un periodo de 12 horas con el objetivo de tenerlos completamente secos al momento de ser evaluados en el difractograma de rayos X como se evidencia en el ítem 3.2; este proceso fue realizado únicamente para los fotocatalizadores que tuvieron el mejor rendimiento al momento de la degradación del metomil.

Imagen 25. Difractograma de Ni/T 0.4 a $450^{\circ}C$ después de estar en contacto con el metomil.



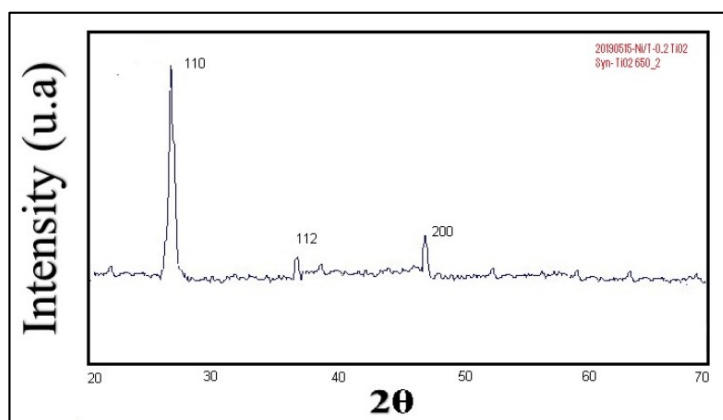
Fuente: Equipo Leybold physics leaflets

Imagen 26. Difractograma de Ni/T 0.6 a 450°C después de estar en contacto con el metomil.



Fuente: Equipo Leybold physics leaflets

Imagen 27. Difractograma de Ni/T 0.2 a 650°C después de estar en contacto con el metomil



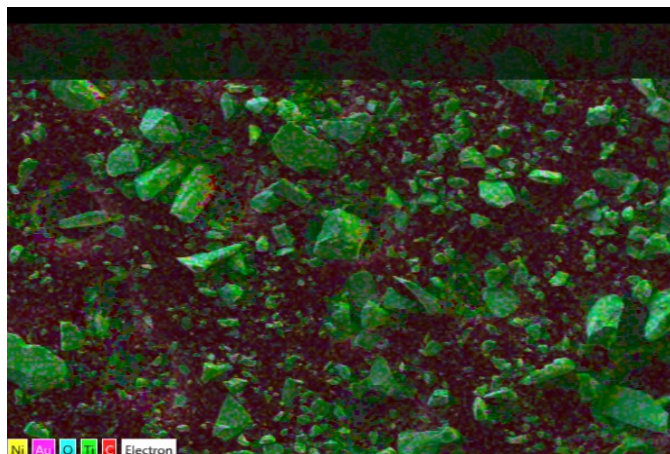
Fuente: Equipo Leybold physics leaflets

Mediante los resultados obtenidos se demuestra que la estructura cristalina de los catalizadores no sufrió ningún tipo de modificación en el proceso de degradación del metomil; es decir se tiene la oportunidad de seguir utilizando los polvos como un material óptimo para la degradación del ingrediente activo metomil presente en aguas; Así mismo, mediante este análisis se verifica que efectivamente el proceso por el cual está pasando el metomil es una degradación oxidativa y no un proceso únicamente de adsorción del contaminante, debido a que en la degradación oxidativa se presentan los pasos de adsorción, reacción superficial y desorción dejando libre el material semiconductor (TiO_2) de cualquier rastro de metomil, mientras que en el proceso únicamente de adsorción se produce un estado de retención del contaminante en la superficie del material (TiO_2) y se presentaría un cambio en la estructura cristalina a causa de un agente contaminante entre los poros de la misma

5.2 ESPECTROMETRÍA DE ENERGÍA DISPERSIVA (EDS)

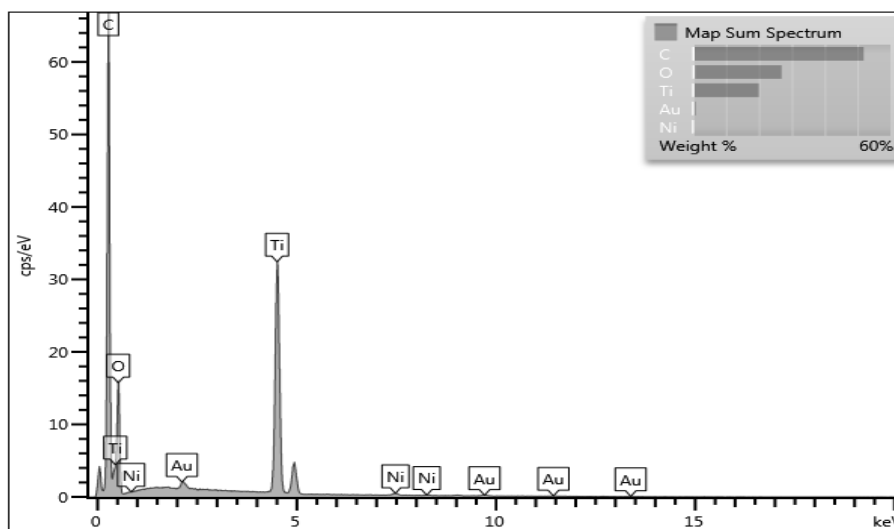
Mediante el análisis de espectrometría de energía dispersa se puede determinar que la cantidad de agente dopante presente en los polvos es mínima; prácticamente nula esto se debe a que la técnica de caracterización está restringida en un rango de detección de elementos minoritarios entre el 0.1 y 1% sin embargo del análisis se pueden asegurar condiciones como espesor de la muestra y número atómico a continuación se observa el resultado del análisis EDS para el mejor fotocatalizador.

Imagen 31. EDS Ni-T 0.4 a 450°C



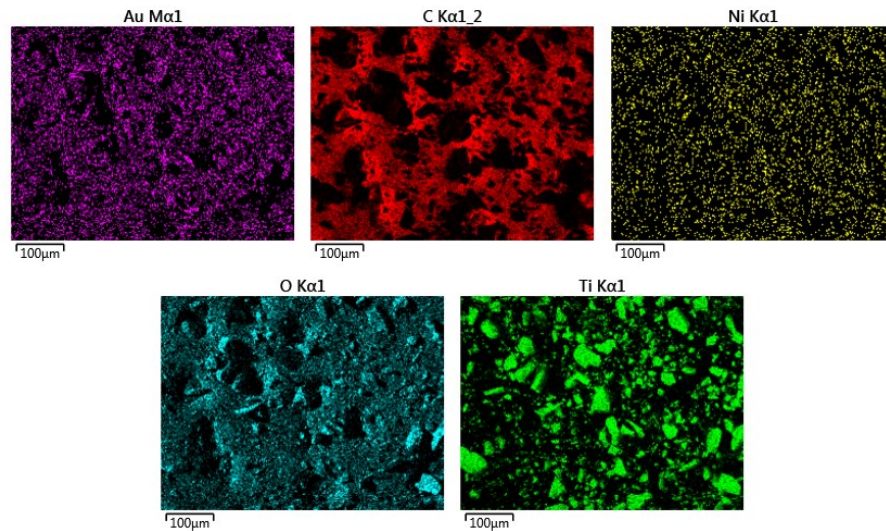
Fuente: EDS oxford instruments of bussines of science.

Imagen 32. Resultados de EDS de 0,4 a 450°C por elementos.



Fuente: EDS oxford instruments of bussines of science.

Imagen 33. Espectros de Au, C, Ni, O y Ti del fotocatalizador Ni-T 0.4 de 450°C c 100 μ m



Fuente: EDS oxford instruments of bussines of science.

Tabla 25. Resultados por elemnto de EDS de fotocatalizador N-Ti 0,4 a 450°C.

Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Standard Label	Factory Standard
C	K series	66.37	0.66366	51.85	0.16	C Vit	Yes
O	K series	22.72	0.07646	26.92	0.19	SiO2	Yes
Ti	K series	39.97	0.39966	20.00	0.08	Ti	Yes
Ni	K series	0.93	0.00926	0.48	0.03	Ni	Yes
Au	M series	1.49	0.01488	0.75	0.04	Au	Yes
Total:				100.00			

Fuente: EDS oxford instruments of bussines of science.

El análisis de EDS se elaboró en las instalaciones de la Universidad Javeriana para determinar si el nitrógeno utilizado como dopante se encontraba en la estructura del fotocatalizador; como se puede observar en la tabla 20 el porcentaje de nitrógeno, 0.48%, se encuentra dentro del rango esperado para que no genere “taponamiento” en la superficie del material y no sea útil bajo luz visible; es decir que aunque la cantidad del dopante sea mínima se presentan mejoras en su actividad fotocatalítica.

6. CONCLUSIONES

- Se determinó que el catalizador con mejores propiedades estructurales y fotocatalíticas fue el de relación molar N/Ti = 0,4 calcinado a 450°C sintetizado mediante el método sol-gel, alcanzando un porcentaje de degradación de Metomil de 32.38%.
- Mediante el análisis de difracción de rayos X se estableció que la fase anatasa se logra a temperatura igual o inferior a 450°C, la combinación de las fases anatasa y rutilo se obtuvo a una temperatura de 550°C; a una temperatura de 650°C se esperaba que únicamente la fase rutilo; sin embargo, la relación de Ni/T = 0.0 arrojó como resultado una combinación de fases; ya que en muchas ocasiones la fase rutilo se logra formar en temperaturas mayores a los 700°C
- De acuerdo con los resultados obtenidos de los 12 fotocatalizadores de dióxido de titanio dopado con nitrógeno, las propiedades ópticas obtenidas en el análisis de reflectancia difusa de cada uno de los materiales son adecuados para ser utilizados bajo radiación visible.
- Se evidenció que la variación de temperatura y de relación Ni/T influye de manera directa las propiedades fisicoquímicas de los materiales; esto se observa claramente en los resultados obtenidos de fase cristalinas, banda prohibida, porcentaje de adsorción y degradación; siendo la urea -precursor del nitrógeno- el causante de las mejoras en los materiales.
- Teniendo en cuenta los resultados del mejor catalizador N/Ti = 0.4 calcinado a 450°C, se determinó que se produce una cinética de reacción primer orden; así mismo se estableció la ecuación de velocidad conforme a los parámetros de constante de velocidad.
- La estabilidad de los catalizadores de N-TiO₂ después del proceso de degradación de metomil no presentó variación en cuanto a la fase cristalina de los mismos, analizada mediante DRX, indicando que las condiciones de operación y la estructura de los catalizadores fueron idóneas para el correcto funcionamiento del sistema catalítico.

7. RECOMENDACIONES

- En el proceso de síntesis es posible emplear otros compuestos como precursor del nitrógeno, de igual forma se pueden generar variaciones en las condiciones del proceso como el pH de las soluciones empleadas y de esta manera determinar cuáles son las mejores condiciones para elaborar foto catalizadores altamente eficientes.
- Para controlar el proceso de hidrolisis y de condensación del isopropóxido de titanio en solución se puede hacer uso de un acomplejante con el fin de mejorar la estabilidad del fotocatalizador ya que esta solución evita que el dióxido de titanio reaccione con el medio ambiente.
- Realizar un estudio a un diseño de experimentos donde se establezcan modificaciones en el flujo del agente oxidante (aire), con el fin de determinar posibles cambios durante la reacción que afecten directamente el porcentaje de degradación de Metomil
- Determinar mediante XPS (espectroscopia de electrones para análisis químico), cada uno de los subproductos que se generan a lo largo de la reacción, con el fin de determinar detalladamente los posibles rompimientos de la molécula y plantear un mecanismo de reacción completo, que permita modelar el proceso en las condiciones establecidas.

BIBLIOGRAFIA

AVILÉS CARRASCO, José Francisco. Estudio de la actividad fotocatalítica de tio2-quitosano y su aplicación en el rango de luz visible. [en línea]. Tesis pregrado. Universidad de Chile. 2016. p 11 [consultado 20 mayo 2019]. Disponibles en: <http://repositorio.uchile.cl/handle/2250/142763>

BRINKER, C;SCHERER, George. , Sol-Gel: The physics and chemistry of sol-gel processing. En:Mecanica general. Adademic Press, 2013, p.1-191. .ISBN 9780080571034.

BENCH-COLOMBIA. Fotocatálisis Heterogénea. [online]. Colombia: BENCH-COLOMBIA, 2009. [Citado 20/Marzo/2010]. Disponible en: <http://bdigital.eafit.edu.co/bdigital/PROYECTO/P660.2995V732/capitulo5.pdf>.

CASTELLANOS,J.; Rutas de degradación del plaguicida n-metil caramato carbaril; MSc. Microbiología; Universidad de Boyaca, Colombia; 2015

CHOI, Hyeok et al. Mesoporous Nitrogen-Doped TiO₂ for the Photocatalytic Destruction of the Cyanobacterial Toxin Microcystin-LR under Visible Light Irradiation. Environ. Sci. Technol. [en línea]. 2007, octubre. [20 mayo 2019] ISSN 75307535.DOI: <https://doi.org/10.1021/es0709122>

CURIA, María Victoria. Estudio fisicoquímico y catalítico del sistema Mn-O.V. [en línea]. Tesis doctoral, CINDECA (Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas, 2010. p. 69 [Consultado 23 abril 2019]. Disponible en: <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/2681>

DIKER,H; VARLIKL, C; MIZRAK, K; DANA, A. Characterizations and photocatalytic activity comparisons of N-doped nc-TiO₂ depending on synthetic conditions and structural differences of amine sources. Energy, An international journal. [en línea]. 2011, febrero, Volume 36, Issue 2, [25 abril 2019]. ISSN 0360-5442. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.11.020>

DISPOSITIVO PARA TRATAMIENTO Y DESINFECCIÓN DE SÓLIDOS Y FLUIDOS MEDIANTE RADIACIÓN LASER. [SITIO WEB]. España. [26 de mayo 2019]. Archivo pdf. Disponibles en: <http://cienciaydocencia.ieslosmanantiales.es/AGUA/desinfeccion.pdf>.

DOMÈNECH, Xavier; JARDIM, Wilson y LITTER, Marta. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. En: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Argentina: Miguel Blesa, 2001, p. 1-26. ISBN 987-43-3809-1

DI VALENTIN, Cristian et al. N-doped TiO₂: theory and experiment. Chem. Phys.339. I [en línea]. 2007, octubre, Vol 39, Issues1-3. [15 marzo 2019]. p. 44-56. ISSN 0301-0104. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2007.07.020>

FERNÁNDEZ, A. GUZMÁN, A . Obtención de recubrimientos con propiedades ópticas utilizando el método Sol-Gel, trabajo de grado programa Ingeniería Física. Universidad del Cauca. 2007. pp. 19.

FERNADEZ, C. Actividad de fotocatalizadores basados en TiO₂ y su aplicación para la eliminación de fenoles y pesticida presentes en agua. [en línea] Tesis doctoral. Universidad de las palmas de gran canaria. 2015, p. 23 [Consultado 27 abril 2019]. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10553/21855>

FU, Y. LIU, X. Adsoption of heavy metal sewage on nano-materials such as titanate/TiO₂ added lignin. Results in physics [en línea]. 2019, marzo. [15 abril 2019]. ISSN 22113797 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.11.084>

GARCIA ALON, Andrea. Estudio de la reflectancia espectral y modelos de predicción de color en los mosaicos vítreos. [en línea] Tesis pregrado. Universidad de Cantabria. 2016. [Consultado 20 abril 2019]. Disponible en: <https://repositorio.unican.es/xmlui/bitstream/handle/10902/9203/Garcia%20Alonso%20Andrea.pdf?sequence=1>

GIL PAVAS, Edison. Fotocatálisis: una alternativa viable para la eliminación de compuestos orgánicos. En: Universidad EAFIT. 2002. Vol. 127, p. 59 – 64.

GIRISH, Kumar. Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. The journal of physical chemistry. [en línea]. 2011, septiembre, 13211-13241. [3 abril 2019]. ISSN 0004-637X. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp204364a>

GUTIÉRREZ, M. Síntesis por el método sol-gel aplicado al estudio del polimorfismo en nanopartículas de TiO₂. En; Mundo Nano. [en línea]. 2011, enero, [6 abril 2019].ISSN 24485691. DOI: <http://dx.doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2011.1.50990>

HERRMAN, Jean. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to removal of varios types of aqueous pollutants. Catalysis Today [en línea]. 1999, octubre, Volume 53, Issue 1 [1 de marzo 2019]. ISSN 0920-5861 .DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8)

HIROSHI, Irie, YUKA. Watanabe, KAZUHITO. Hashimoto. Nitrogen-Concentration on Photocatalytic Activity of TiO_{2-x}N_x Powders. Journal of Physical Chemistry. [en

[línea]. 2003, mayo. [24 mayo 2019] ISSN 54835486. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp030133h>

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Compendio de normas para trabajos escritos. NTC- 1486-6166 Bogotá D.C.: El instituto, 2018. ISBN 9789588585673

IRIE, H. WATANABE, Y. HASHIMOTO, Y. Nitrogen-Concentration on Photocatalytic Activity of $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ Powders. Journal of Physical Chemistry. [en línea]. 2003, mayo , 125 (21) 331-349. [124 marzo 2019]. ISSN 5483-5486. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp030133h>

JESÚS, D. Síntesis y Caracterización del nuevo Semiconductor Bi_2YNbO_7 . [en línea]. Tesis pregrado. Universidad de Santiago de Chile. 2012. p. 21 [Consultado 21 abril 2019]. Disponible en: https://fisica.usach.cl/sites/fisica/files/tesis_bpruneda.pdf

LEY DE BRAGG. En: Condicion de reflexión o de difracción. [sitio web]. Ley de Bragg. [Consulta 23 abril 2019] Archivo pdf. Disponible en: https://www.u-cursos.cl/ingenieria/2008/1/ME32A/1/material_docente/bajar?id_material=166658.

LYNCH, Jared et al. Substitutional or Interstitial Site-Selective Nitrogen Doping in TiO_2 Nanostructures. Journal of Physical Chemistry [en línea]. 2015, marzo, 7443-7452. [20 mayo 2019]. ISSN 0004-637X DOI: <https://doi.org/10.1021/jp512775s>

LÓPEZ, Andrés; ALMANZA, Ovidio. ACOSTA, Manuel. Degradación Fotocatalítica de Contaminantes Orgánicos Presentes en Agua Residual de la Industria Litográfica mediante Oxido de Bismuto(III)/Oxido de Titanio ($\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$). Información Tecnológica. [en línea]. 2016. [28 abril 2019]. ISSN 07180764. DOI: <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-07642016000100016>

MALATO, Sixto; et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. En: Catalysis Today. 2009. Vol.147, p. 1-59.

MENDOZA. D. et al. Caracterización micro estructural y morfología de TiO_2 para aplicaciones termoluminiscentes. Revista mexicana de física. [en línea]. 2004, agosto, a 50 suplemento 1. ISSN 0035-001X.

MONREAL, H. MARTÍNEZ, A. Obtención de nanocilindros de TiO_2 por ADN mediante Sol-Gel. Revista del centro de investigación, Universidad La Salle. México. Vol. 6. 2006. pp. 21-26.

NEVAREZ, Maria et al. Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. *Avances en química*. [en línea]. 2017, octubre, 12(2-3). [15 mayo 2019]. ISSN 18565301. Disponible en: <http://erevistas.saber.ula.ve/index.php/avancesenquimica/article/view/10120/10058>.

NOLAN, Nicolas et al. Effect of N-doping on the photocatalytic activity of sol-gel TiO₂. *Journal of Hazardous Materials. Environmental* [en línea]. 2012, Abril, 212(2011). [15 marzo 2019]. ISSN 0304-3894. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.074> .p 84-94.

PACHECO, Diego et al. Estudio de propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio en sus fases: rutilo, anatasa y brookita. En *Revista Colombiana de Materiales* [en línea]. 2014, 2324. [Consultado 25 marzo 2019]. ISSN 2256-1013. .p. 179-185.

PELÁEZ, Miguel *et al.* A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental* [en línea]. 2012, agosto, 125 (21) 331-349. [15 marzo 2019]. ISSN 09263373. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>

PORTELA, Raquel. Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A. [en línea]. Tesis doctoral. 2008. p. 120. [Consultado 30 abril 2019]. Disponible en: https://www.psa.es/es/areas/tsa/docs/Tesis_Raquel_Portela.pdf

RAJESHWAR, Krishnan; et al. Titania-based heterogeneous photocatalysis. Materials, mechanistic issues, and implications for environmental remediation. [online]. Estados Unidos: UTA, 2001. [Citado 05/Marzo/2010]. Disponible en: <http://www.uta.edu/cos/raj/pub/PureAppl.Chem..pdf>.

RAMÓN GARCÍA, Ma. Luisa. Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5. En: Centro de Investigación en Energía Universidad Nacional Autónoma de México [sitio web]. México. [26 de abril 2019]. Archivo pdf. Disponible en: <http://xml.cie.unam.mx/xml/ms/Doctos/ManualJade65.pdf>

REIMER, I. Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis. En: *imaging modes of scanning electron microscopy*. New York : Optical sciences. Segunda edición, p. 7. ISBN 987-0387117942.

RESEARCHGATE. [sitio web].: RESEARCHGATE, Mecanismo de la fotocatalisis heterogénea. [Consulta: 15 marzo 2019]. Disponible en: https://www.researchgate.net/figure/Figura-14-Mecanismo-de-la-fotocatalisis-heterogenea-Omo-y-Fitzpatrick-2013-p-191_fig4_318756058

RESTREPO VÁSQUEZ, Gloria María del Socorro. Síntesis, caracterización y propiedades fisicoquímicas de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ y $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ eventualmente dopados con Fe (III). [en línea]. Tesis doctoral. Universidad de Sevilla, 1999. p. 1-435. [Consultado 23 abril 2019]. Disponible en: <https://idus.us.es/xmlui/handle/11441/72499>

ROTAM. Ficha técnica fungicida Tebuconazole. En: ROTAM [sitio web]. Chile: Rotamandina.. [Consulta 23 marzo 2019]. Archivo pdf. Disponible en: https://www.rotam.com/andina/UserFiles/ufyhto/image/products/fungicida/chile/FT_SEEDCOVER.pdf

Sanchez,L;Posada, D; Degradacion de plaguicidas mediante oxidación catalítica con óxidos de hierro (III) soportados en carbono activado; Universidad Nacional Experimental Politecnica Antonio José de Sucre; Venezuela; 2014

SEMICONDUCTORES CON ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA. [sitio web] Interfaz semiconductor-electrolito. [Consulta: 10 abril 2019]. p. 89. Disponible en: <https://www.psa.es/en/projects/solwater/files/CYTED01/10cap04.pdf>

SHIVAM Bajpai. SUNDARAM,Singh. Rutile phase nano TiO_2 as an effective heterogeneous catalyst for condensation reaction of isatin derivatives with 1,2-diaminobenzene under solvent free conditions: A greener “NOSE” approach. Indian Institute of Technology (BHU). [en línea]. 2014, diciembre , [15 marzo 2019].ISSN 1878-5352. DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.11.037

SKOOG, D; HOLLER, F; CROUCH, S. Principios de análisis instrumental. En: España. Concepción Fernandez. Quinta edición. 1992, p.430-454. ISBN 8448127757.

SOLID STATE PHYSICS. . [sitio web] Properties of crystals X-ray structural analysis. [Consulta: 15 mayo 2019]. Disponible en: https://www.ld-didactic.de/documents/en-US/EXP/P/P7/P7122_e.pdf

STEPHENSON, G.A. y SOLOMON, K.R. Pesticides and the Environment. Department of Environmental Biology. University of Guelph. Ontario, Canada. 1993.

VALENCIA, Eliana. Guerrero, Jairo. Limpieza por cromatografía de permeación por gel en la determinación de residuos de n-metilcarbamatos en fresa. Revista colombiana de química [en línea]. 2008, junio [20 mayo 2019] ISSN 01202804. DOI: <http://www.scielo.org.co/pdf/rcq/v37n2/v37n2a04.pdf>

WANG,L; YAUN, Z; EGERTON T. Comparison of nano-particulate TiO_2 prepared from titanium tetrachloride and titanium tetraisopropoxide. Materials Chemistry and

Physics. [en línea]. 2012, marzo, Volume 133, Issue 1. [28 abril 2019] ISSN 0254-0584 <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.01.028>

WEI, Jiyong et al. Visible-light-induced photocatalytic of $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ prepared by solvothermal process in urea-alcohol system. Journal of the European Ceramic Society. [en línea]. 2012, septiembre. [20 mayo 2019] ISSN 27352742..DOI: <http://dx.doi.org/10.1155/2012/135132>

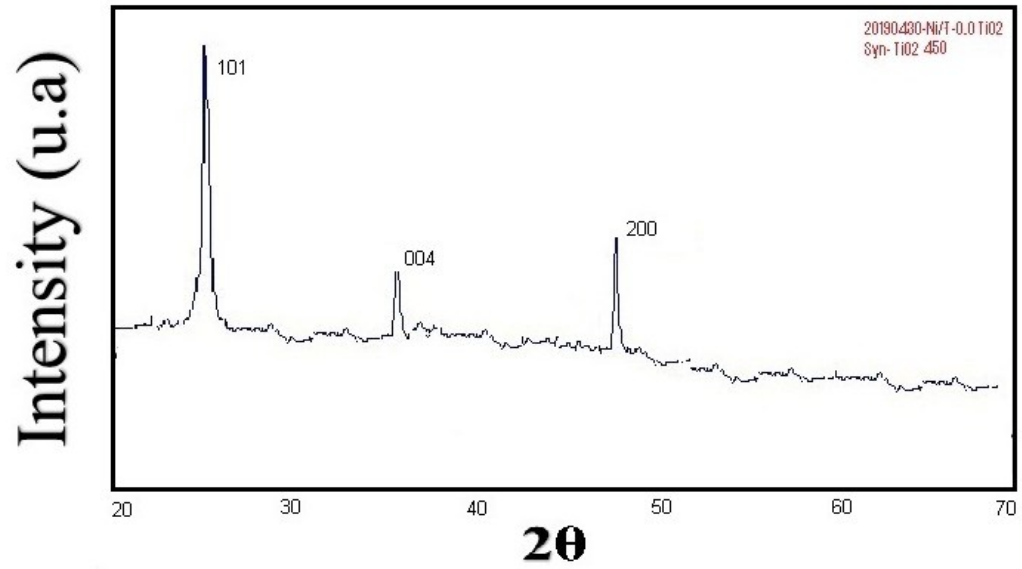
XRD patterns of (a) TiO_2 . En Researchgate [sitio web]. [consulta 20 mayo 2019]. Disponibles en: https://www.researchgate.net/figure/XRD-patterns-of-a-TiO-2-anatase-JCPDS-card-no-21-1272-b-TiO-2-rutile-JCPDS-card_fig4_326011015

YIN, S. AITA Y. KOMATSU, M. Visible-light-induced photocatalytic of $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ prepared by solvothermal process in urea-alcohol system. Journal of the European Ceramic Society. [en línea]. 2006, septiembre, :2735-2742. [25 marzo 2019]. ISSN 0955-2219. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2005.05.012

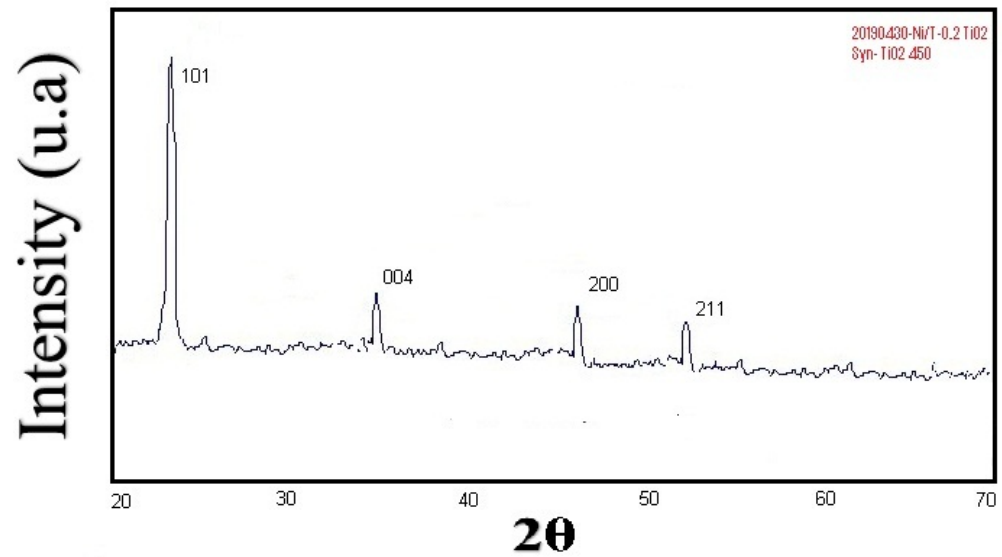
ANEXOS

ANEXO A.

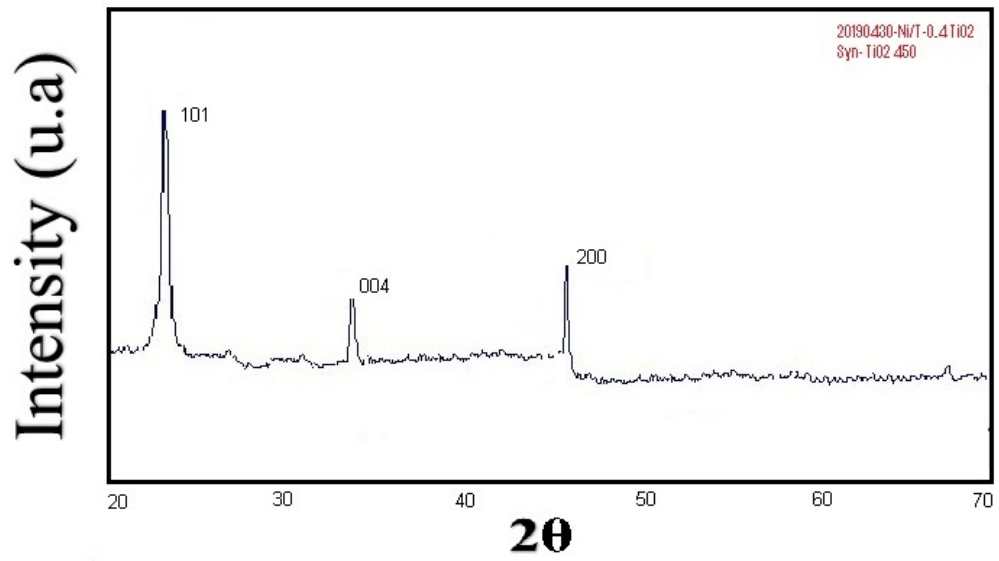
DIFRACTOGRAMAS RAYOS X DE LOS 12 CATALIZADORES.



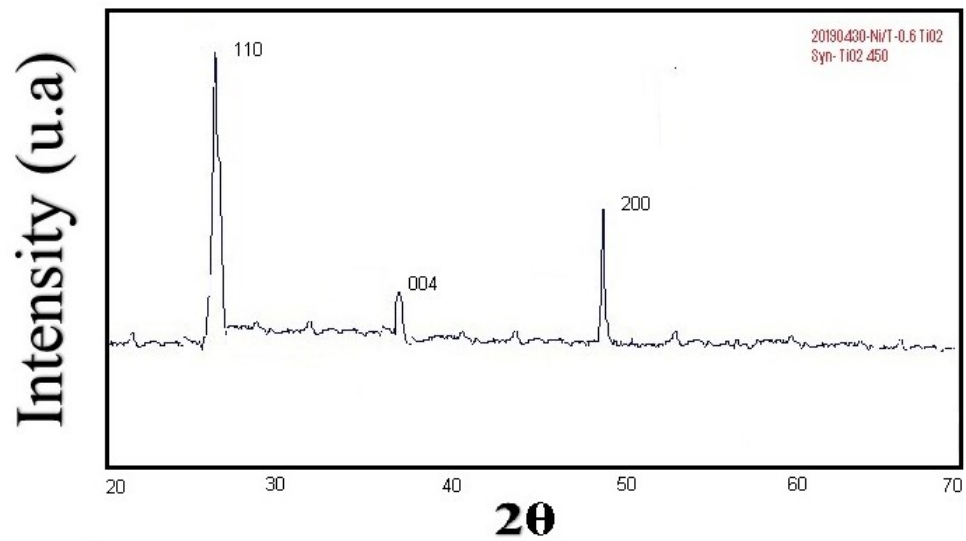
Fuente. Equipo Leybold physics leaflets



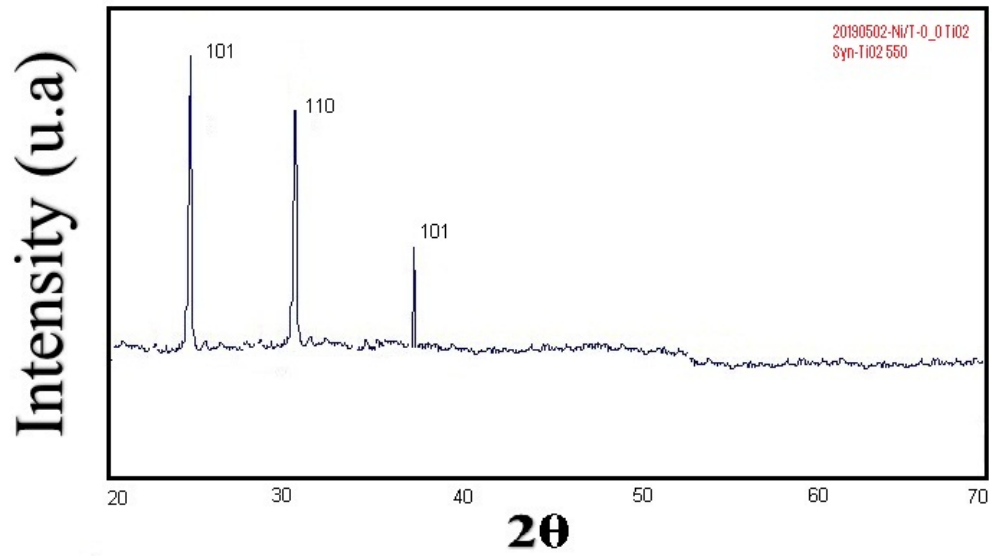
Fuente. Equipo Leybold physics leaflets



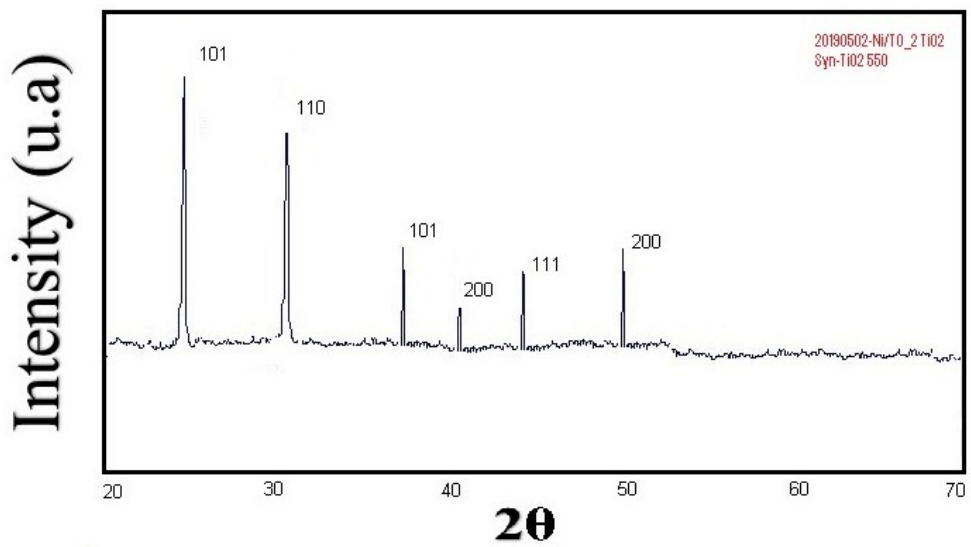
Fuente. Equipo Leybold physics leaflets



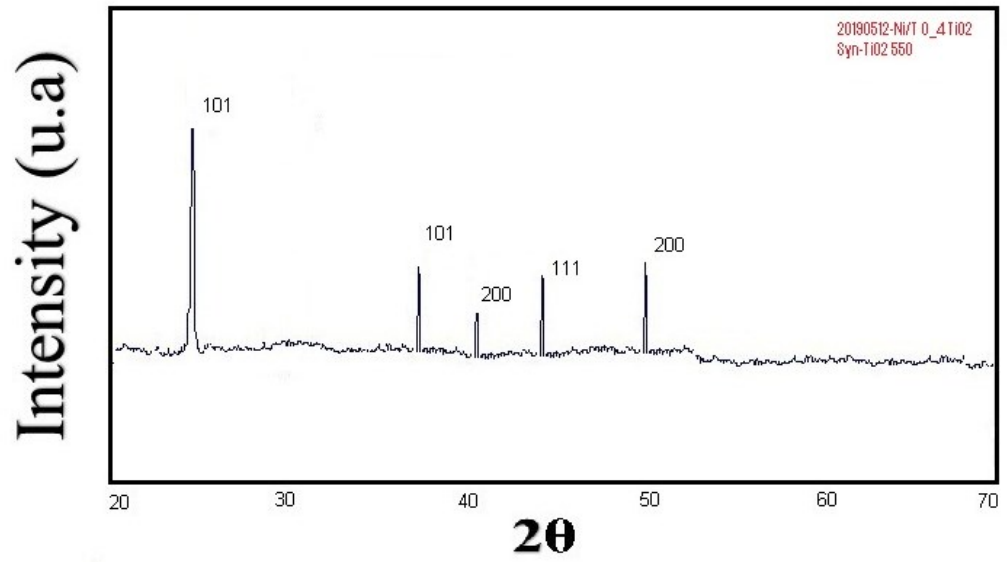
Fuente. Equipo Leybold physics leaflets



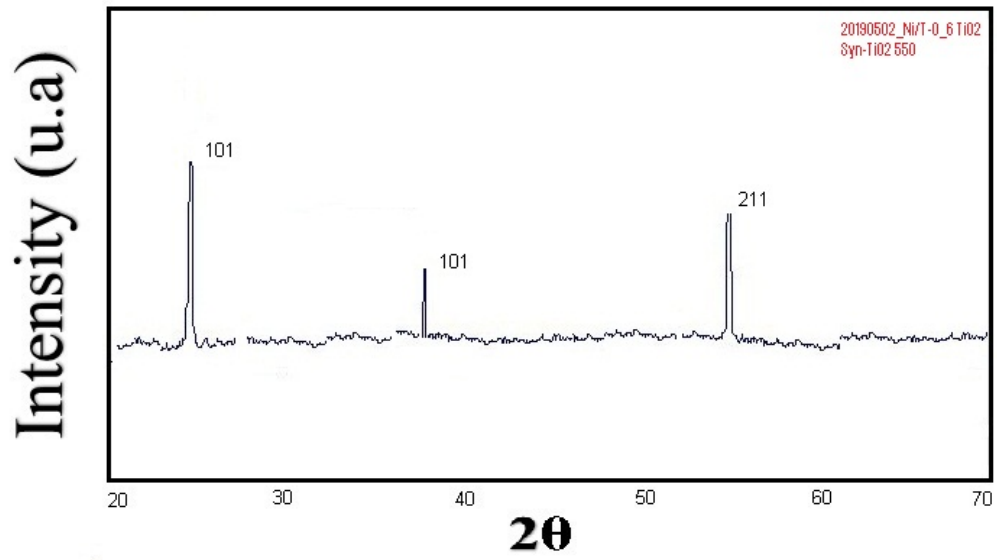
Fuente. Equipo Leybold physics leaflets



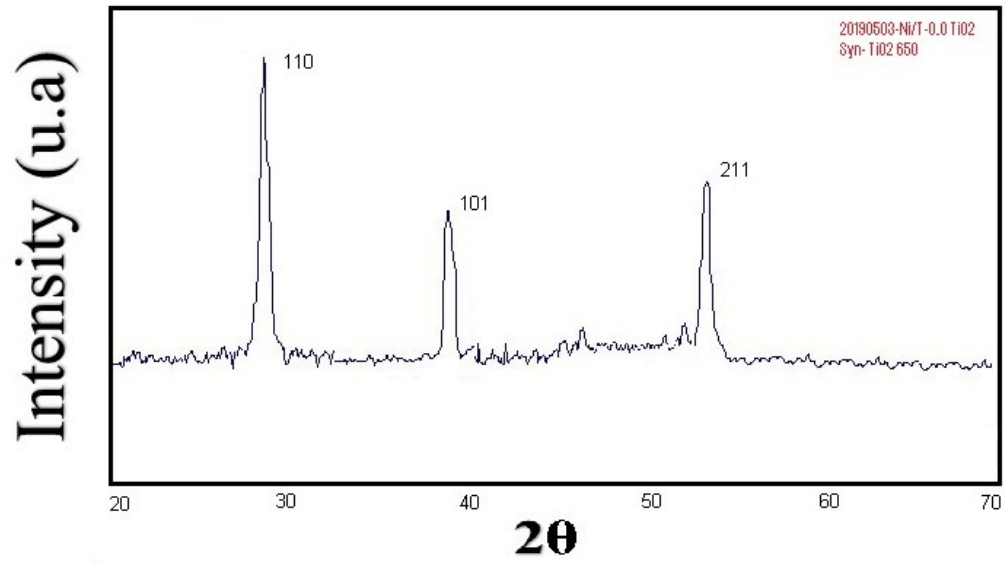
Fuente. Equipo Leybold physics leaflets



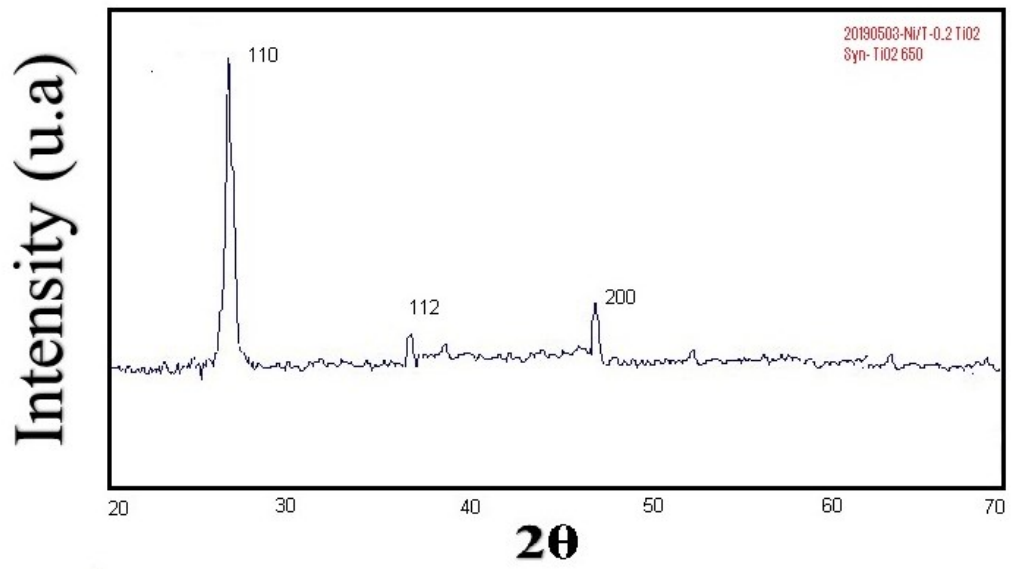
Fuente. Equipo Leybold physics leaflets



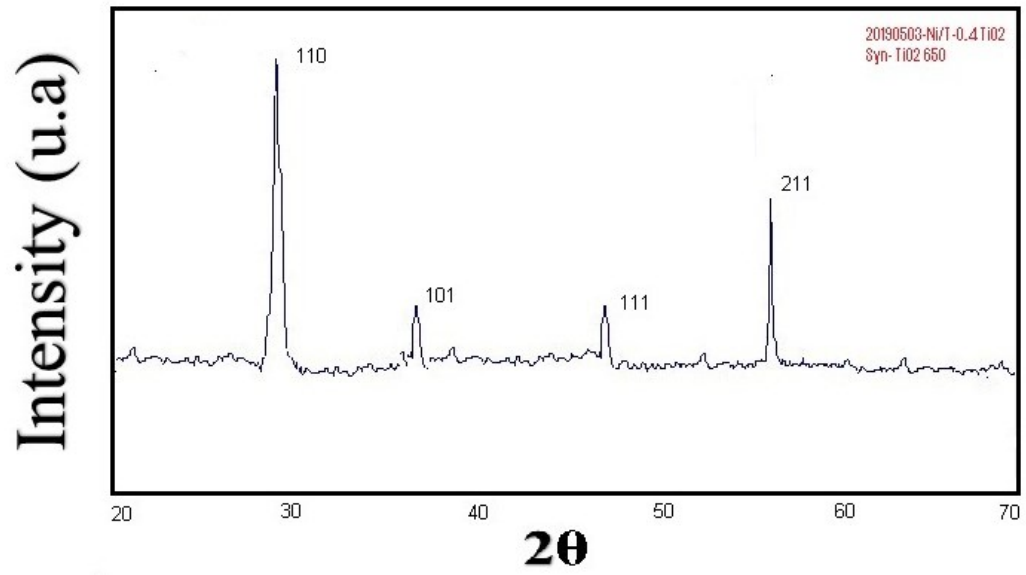
Fuente. Equipo Leybold physics leaflets



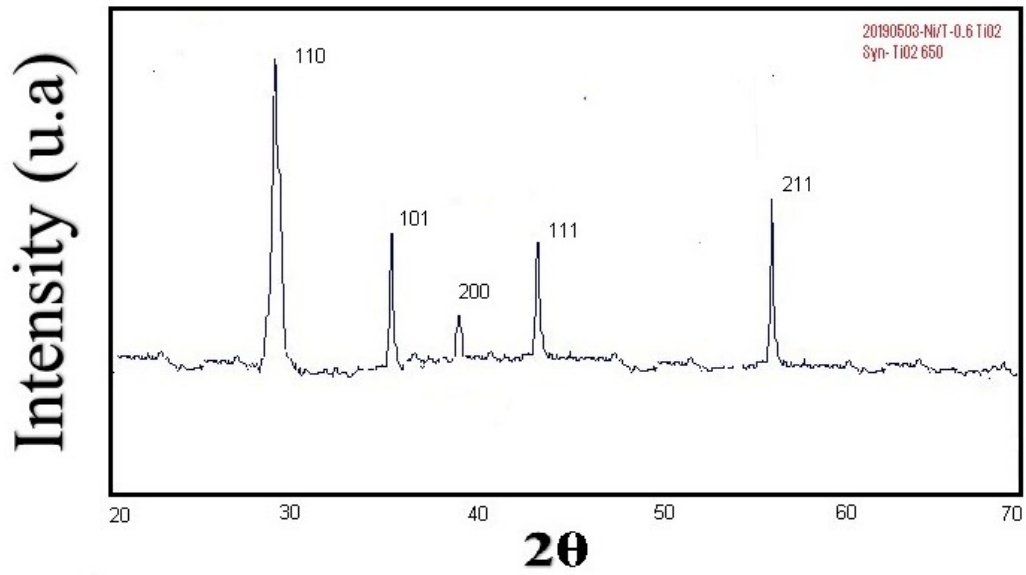
Fuente. Equipo Leybold physics leaflets



Fuente. Equipo Leybold physics leaflets



Fuente. Equipo Leybold physics leaflets

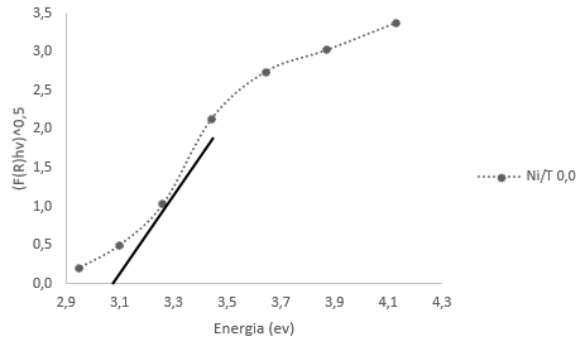


Fuente. Equipo Leybold physics leaflets

ANEXO B

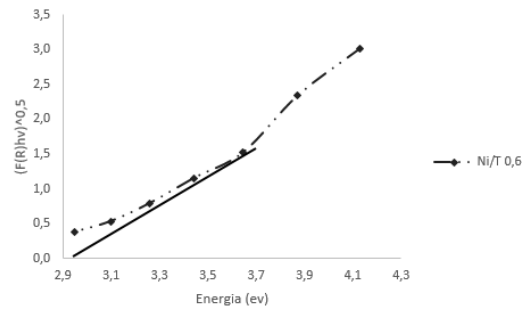
GRÁFICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA BANDA DE PROHIBIDA

Gráfica 27. Banda prohibida de Ni/T=0.0 a 450°C



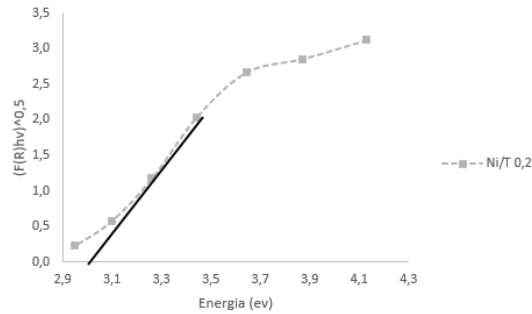
Fuente: elaboración propia.

Gráfica 30. Banda prohibida de Ni/T=0.6 a 450°C



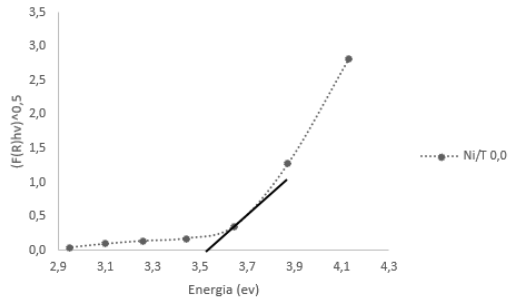
Fuente: elaboración propia.

Gráfica 28. Banda prohibida de Ni/T=0.2 a 450°C



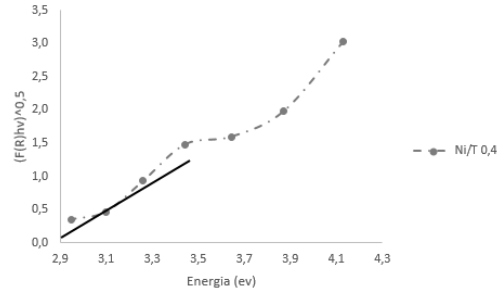
Fuente: elaboración propia.

Gráfica 31. . Banda prohibida de Ni/T=0.0 a 550°C



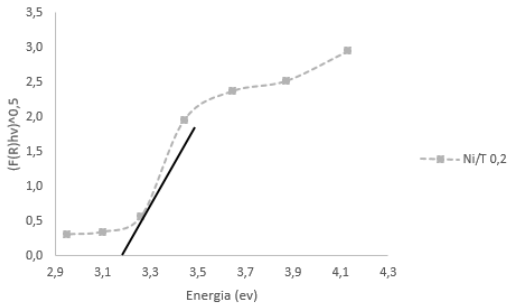
Fuente: elaboración propia.

Gráfica 29. Banda prohibida de Ni/T=0.4 a 450°C



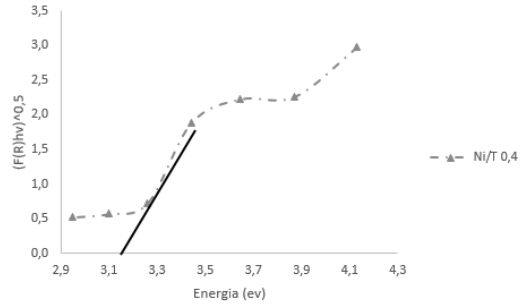
Fuente: elaboración propia.

Gráfica 32. Banda prohibida de Ni/T=0.2 a 550°C



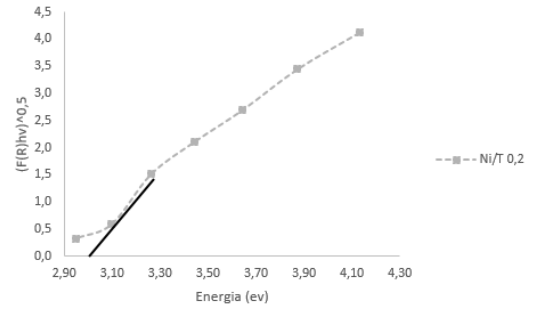
Fuente: elaboración propia.

Gráfica 33. Banda prohibida de Ni/T=0.4 a 550°C



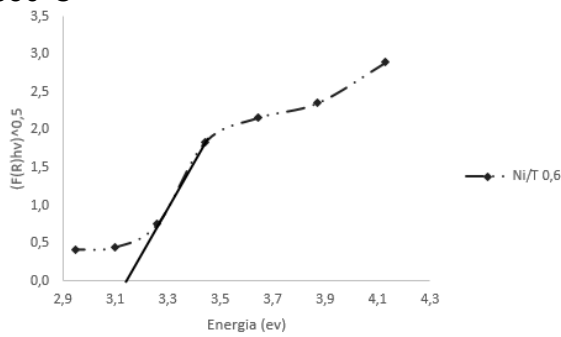
Fuente: elaboración propia.

Gráfica 36. Banda prohibida de Ni/T=0.2 a 650°C



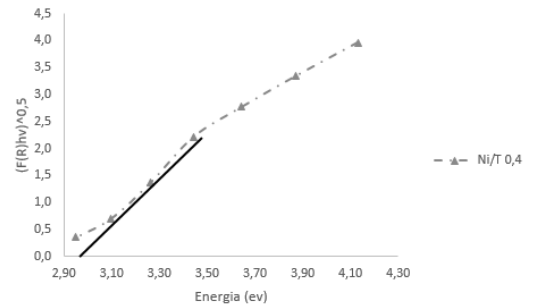
Fuente: elaboración propia.

Gráfica 34. Banda prohibida de Ni/T=0.6 a 550°C



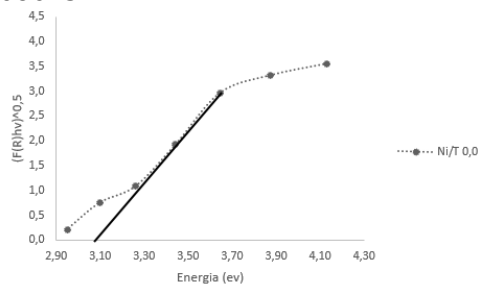
Fuente: elaboración propia.

Gráfica 37. Banda prohibida de Ni/T=0.4 a 650°C



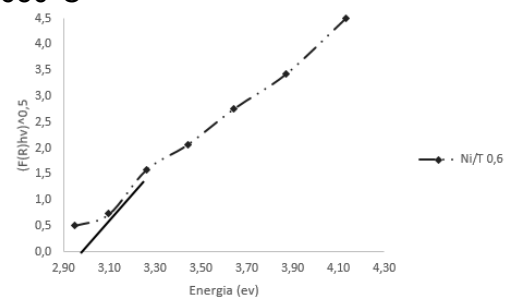
Fuente: elaboración propia.

Gráfica 35. Banda prohibida de Ni/T=0.0 a 650°C



Fuente: elaboración propia.

Gráfica 38. Banda prohibida de Ni/T=0.6 a 650°C



Fuente: elaboración propia.

ANEXO D.

ANÁLISIS DE VARIANZA DE LOS RESULTADOS DE CONCENTRACIÓN FINAL DE METOMIL

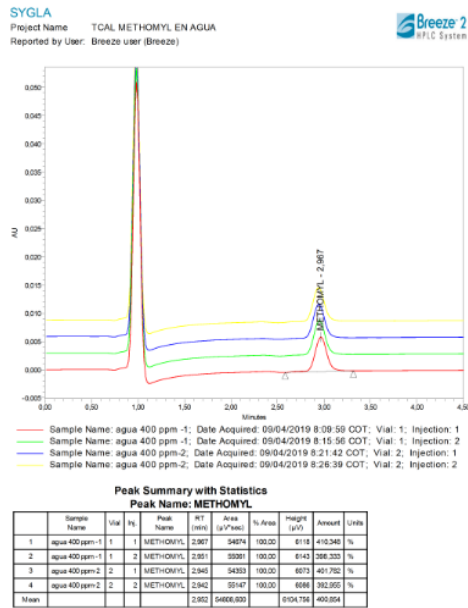
Factor de variación	Suma de cuadrados	GL	Promedio de cuadrados	Valor F	F de tablas
A	1080.231731	2	540.1158654	81.68124137	6.42
B	8360.232679	2	4180.11634	632.1552718	6.42
AB	16929.6057	4	4232.401424	640.0622986	6.42
Error	26429.58246	9	6.612483556		
Total	59.512352	17			

Fuente: elaboración propia.

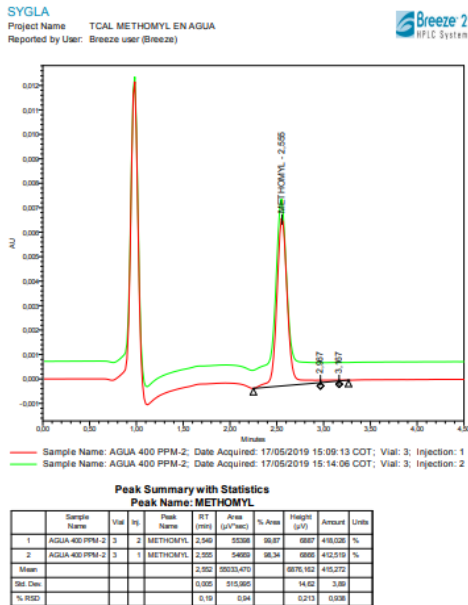
ANEXO E

GRAFICAS INDIVIDUALES DE ADSORCIÓN DE METOMIL Y DEGRADACIÓN

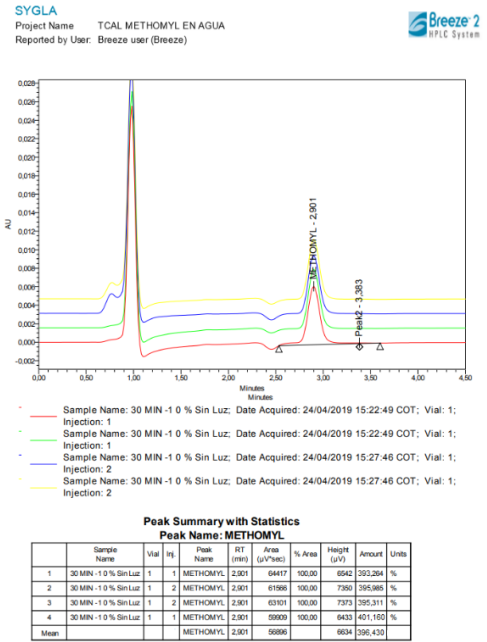
Gráfica 39. Determinación de 400ppm en el HPLC



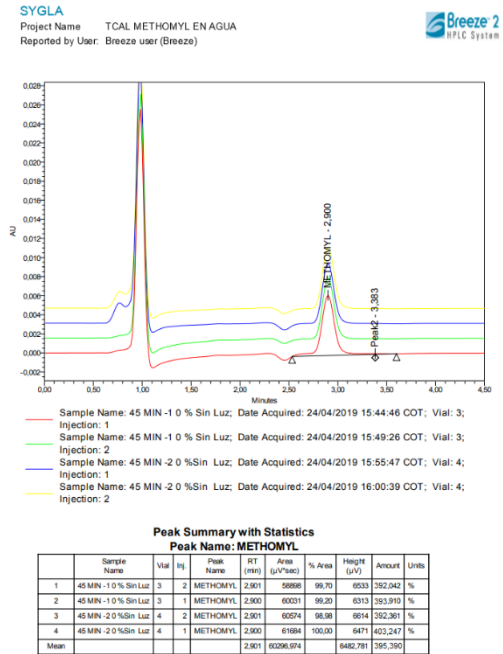
Gráfica 40. Determinación de 400 ppm en el HPLC para muestras de 650°C



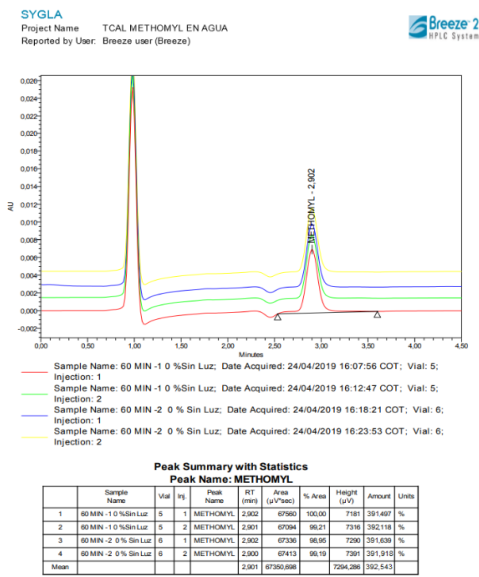
Gráfica 41. Resultado de adsorción en el HPLC N/Ti=0.0 a 30 min 450°C.



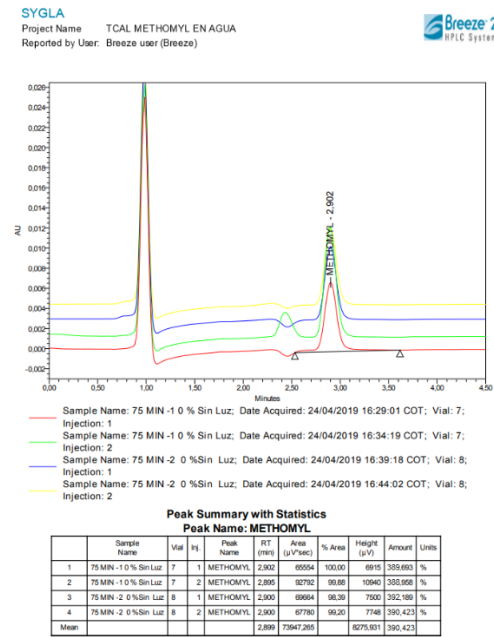
Gráfica 42. Resultado de adsorción en el HPLC N/Ti=0.0 a 45 min 450°C.



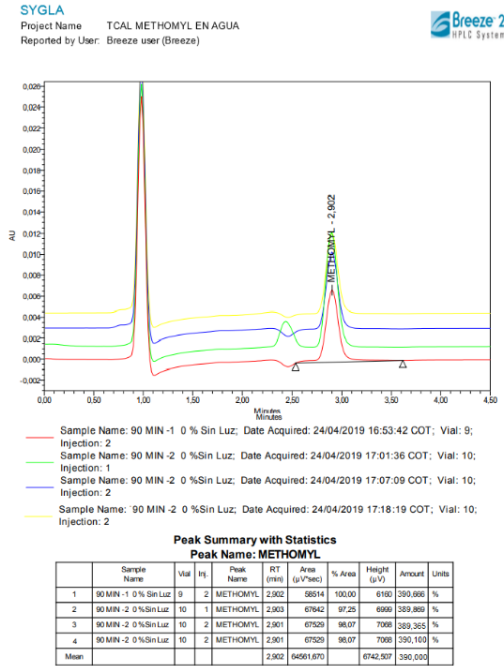
Gráfica 43. Resultado de adsorción en el HPLC N/Ti=0.0 a 60 min 450°C.



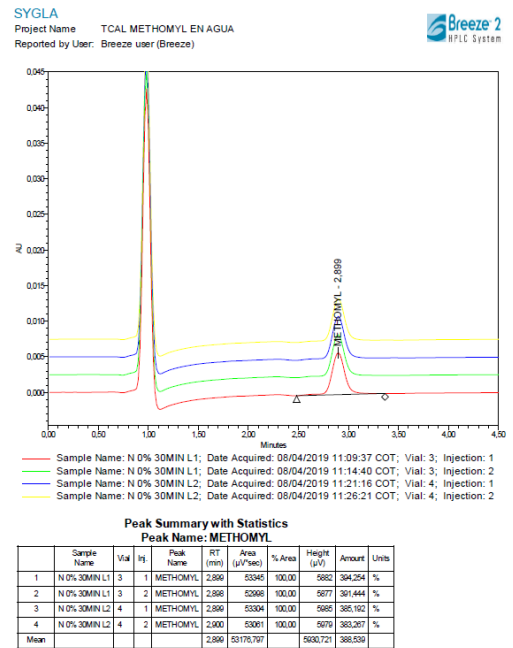
Gráfica 44. Resultado de adsorción en el HPLC N/Ti=0.0 a 75 min 450°C.



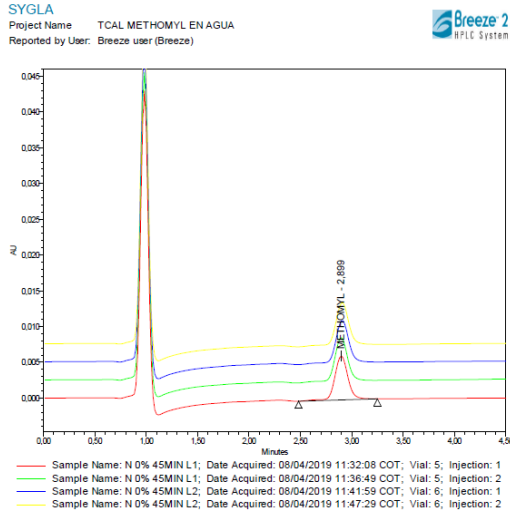
Gráfica 45. Resultado de adsorción en el HPLC N/Ti=0.0 a 90 min 450°C.



Gráfica 46. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.0 a 30 min 450°C.



Gráfica 47. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.0 a 40 min 450°C.

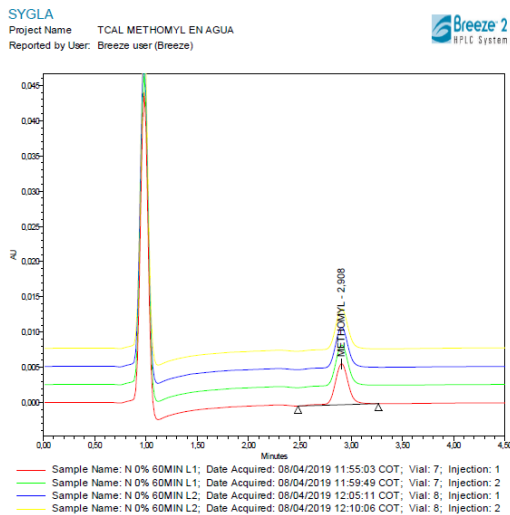


Peak Summary with Statistics

Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	%Area	Height (µV)	Amount	Units	
1	N 0% 45MIN L1	5	1	METHOMYL	2.866	54422	100.00	6148	388.531	%
2	N 0% 45MIN L1	5	2	METHOMYL	2.868	54078	100.00	6125	388.842	%
3	N 0% 45MIN L2	6	1	METHOMYL	2.908	53863	100.00	5869	300.451	%
4	N 0% 45MIN L2	6	2	METHOMYL	2.908	53776	100.00	6002	361.185	%
Mean					2.904	53866.762		6006.201	388.522	

Gráfica 48. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.0 a 60 min 450°C.

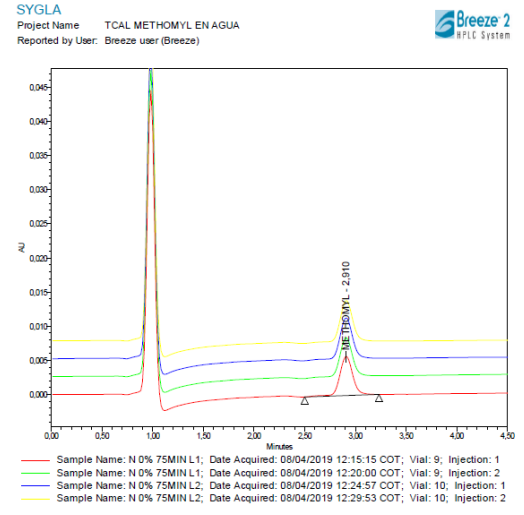


Peak Summary with Statistics

Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	%Area	Height (µV)	Amount	Units	
1	N 0% 60MIN L1	7	1	METHOMYL	2.908	52132	100.00	5628	378.480	%
2	N 0% 60MIN L1	7	2	METHOMYL	2.910	53183	100.00	5860	388.610	%
3	N 0% 60MIN L2	8	1	METHOMYL	2.908	52886	100.00	5676	382.633	%
4	N 0% 60MIN L2	8	2	METHOMYL	2.909	51783	100.00	5610	363.889	%
Mean					2.909	52461.941		5682.271	368.402	

Gráfica 49. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.0 a 75 min 450°C.

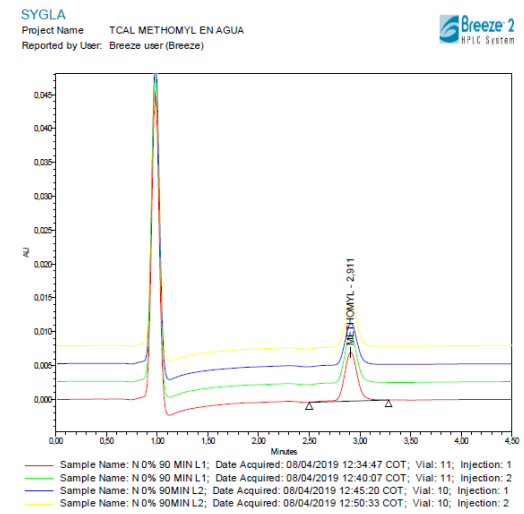


Peak Summary with Statistics

Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	%Area	Height (µV)	Amount	Units	
1	N 0% 75MIN L1	9	1	METHOMYL	2.910	51029	100.00	5738	380.396	%
2	N 0% 75MIN L1	9	2	METHOMYL	2.909	51070	100.00	5734	380.770	%
3	N 0% 75MIN L2	10	1	METHOMYL	2.910	54869	100.00	6108	396.276	%
4	N 0% 75MIN L2	10	2	METHOMYL	2.911	54179	100.00	6006	390.805	%
Mean					2.910	52766.500		5918.607	387.813	

Gráfica 50. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.0 a 90 min 450°C.

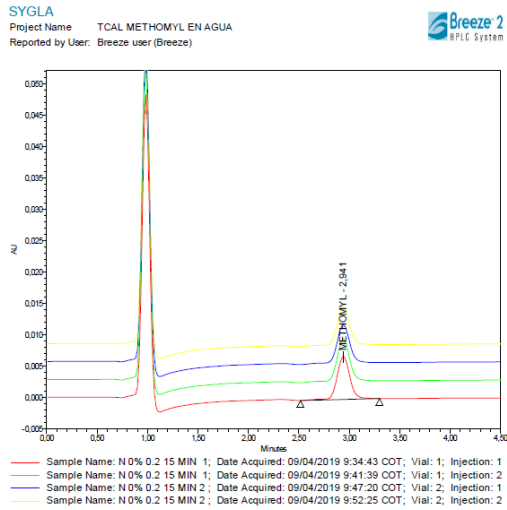


Peak Summary with Statistics

Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	%Area	Height (µV)	Amount	Units	
1	N 0% 90MIN L2	10	1	METHOMYL	2.912	55766	100.00	6226	388.586	%
2	N 0% 90MIN L2	10	2	METHOMYL	2.913	55466	100.00	6202	388.463	%
3	N 0% 90MIN L1	11	1	METHOMYL	2.911	63866	100.00	7240	383.361	%
4	N 0% 90MIN L1	11	2	METHOMYL	2.908	65336	100.00	7200	361.967	%
Mean					2.911	60126.338		6755.321	387.607	

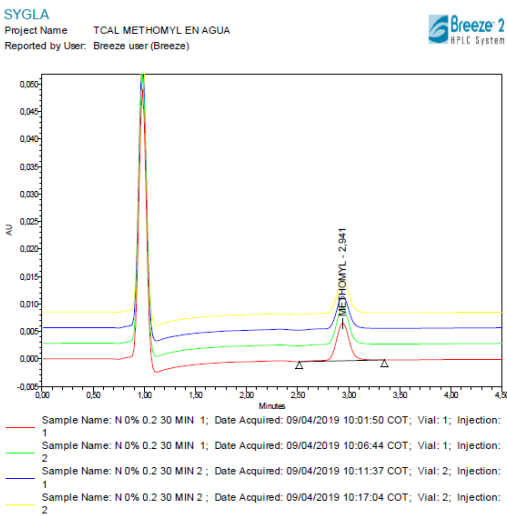
Gráfica 51. Resultado de adsorción en el HPLC N/Ti=0.2 a 15 min 450°C.



Peak Summary with Statistics

Peak Name: METHOMYL										
Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units	
1	N 0% 0.2 15 MIN 1	1	METHOMYL	2.941	6056	100.00	6786	401.746	%	
2	N 0% 0.2 15 MIN 1	1	METHOMYL	2.940	60963	100.00	6810	404.674	%	
3	N 0% 0.2 15 MIN 2	2	METHOMYL	2.941	59351	100.00	6183	394.540	%	
4	N 0% 0.2 15 MIN 2	2	METHOMYL	2.941	55110	100.00	6150	382.735	%	
Mean				2.941	58011.800		6477.500	388.424		

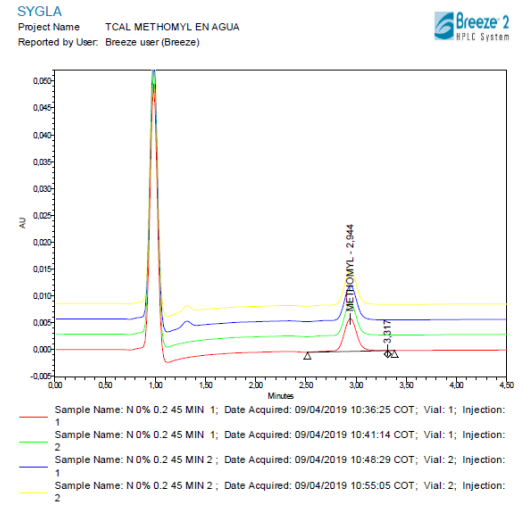
Gráfica 52. Resultado de adsorción en el HPLC N/Ti=0.2 a 30 min 450°C.



Peak Summary with Statistics

Peak Name: METHOMYL										
Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units	
1	N 0% 0.2 30 MIN 1	1	METHOMYL	2.941	61263	100.00	6832	361.894	%	
2	N 0% 0.2 30 MIN 1	1	METHOMYL	2.940	60591	100.00	6823	367.236	%	
3	N 0% 0.2 30 MIN 2	2	METHOMYL	2.941	53757	100.00	5979	368.430	%	
4	N 0% 0.2 30 MIN 2	2	METHOMYL	2.943	54785	100.00	6010	363.462	%	
Mean				2.941	57590.154		6410.707	368.512		

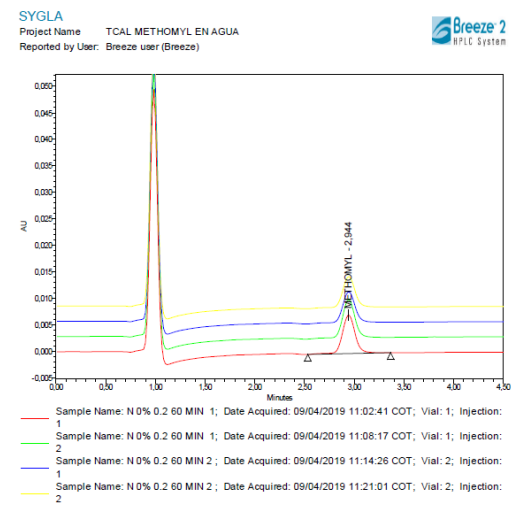
Gráfica 53. Resultado de adsorción en el HPLC N/Ti=0.2 a 45 min 450°C.



Peak Summary with Statistics

Peak Name: METHOMYL										
Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units	
1	N 0% 0.2 45 MIN 1	1	METHOMYL	2.944	55568	99.90	6136	300.000	%	
2	N 0% 0.2 45 MIN 1	1	METHOMYL	2.943	55348	100.00	6134	388.994	%	
3	N 0% 0.2 45 MIN 2	2	METHOMYL	2.944	58668	100.00	6570	379.779	%	
4	N 0% 0.2 45 MIN 2	2	METHOMYL	2.945	59038	100.00	6581	383.351	%	
Mean				2.944	57235.919		6362.801	385.028		

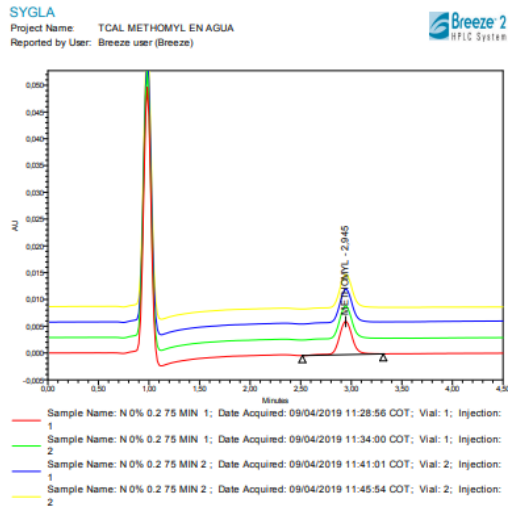
Gráfica 54. Resultado de adsorción en el HPLC N/Ti=0.2 a 60 min 450°C.



Peak Summary with Statistics

Peak Name: METHOMYL										
Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units	
1	N 0% 0.2 60 MIN 1	1	METHOMYL	2.944	64704	100.00	7242	367.900	%	
2	N 0% 0.2 60 MIN 1	1	METHOMYL	2.944	64556	100.00	7243	388.993	%	
3	N 0% 0.2 60 MIN 2	2	METHOMYL	2.940	52830	100.00	5883	388.176	%	
4	N 0% 0.2 60 MIN 2	2	METHOMYL	2.940	53089	100.00	5883	390.233	%	
Mean				2.940	59794.428		6562.233	388.518		

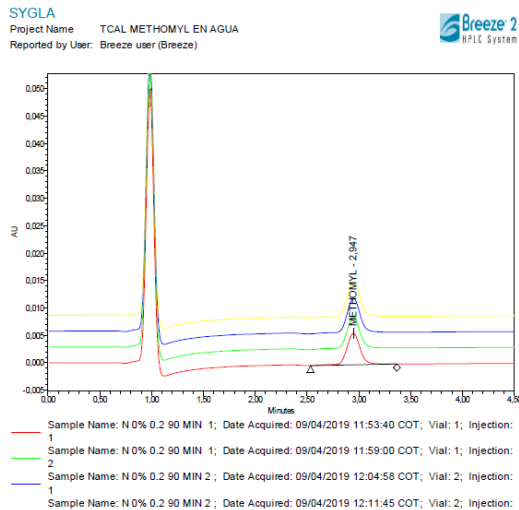
Gráfica 55. Resultado de adsorción en el HPLC N/Ti=0.2 a 75 min 450°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	%Area	Height (µV)	Amount	Units
1 N 0% 0.2 75 MIN 1	1	1	METHOMYL	2.945	55849	100.00	6276	384.922	%
2 N 0% 0.2 75 MIN 1	1	2	METHOMYL	2.944	56128	100.00	6211	387.021	%
3 N 0% 0.2 75 MIN 2	2	1	METHOMYL	2.947	56204	100.00	6303	380.262	%
4 N 0% 0.2 75 MIN 2	2	2	METHOMYL	2.947	57052	100.00	6321	386.533	%
Mean				2.946	56308.201		6302.681	384.650	

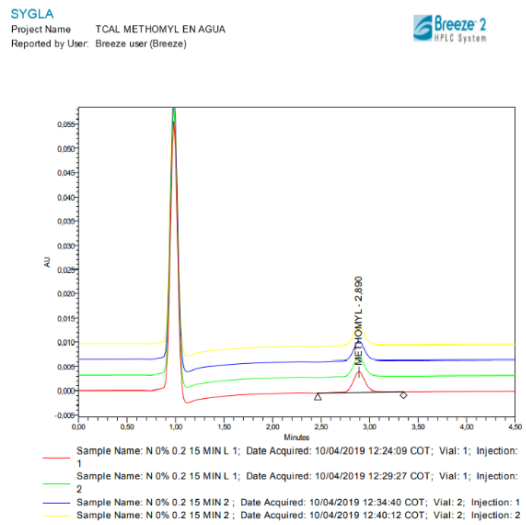
Gráfica 56. Resultado de adsorción en el HPLC N/Ti=0.2 a 90 min 450°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	%Area	Height (µV)	Amount	Units
1 N 0% 0.2 90 MIN 1	1	1	METHOMYL	2.947	52030	100.00	5746	367.434	%
2 N 0% 0.2 90 MIN 1	1	2	METHOMYL	2.947	52032	100.00	5743	367.455	%
3 N 0% 0.2 90 MIN 2	2	1	METHOMYL	2.946	56375	100.00	6327	381.238	%
4 N 0% 0.2 90 MIN 2	2	2	METHOMYL	2.946	56736	100.00	6347	383.885	%
Mean				2.947	54294.420		6046.004	384.956	

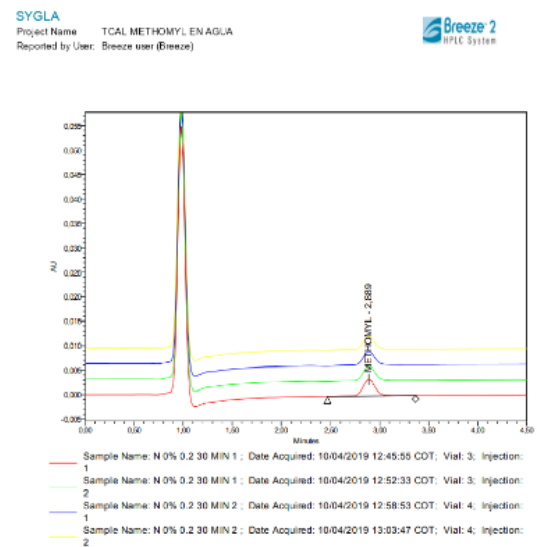
Gráfica 57. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.2 a 15 min 450°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	%Area	Height (µV)	Amount	Units
1 N 0% 0.2 15 MIN L 1	1	1	METHOMYL	2.890	37193	100.00	4199	261042	%
2 N 0% 0.2 15 MIN L 1	1	2	METHOMYL	2.896	36473	100.00	4028	253383	%
3 N 0% 0.2 15 MIN 2	2	1	METHOMYL	2.899	32961	100.00	3624	233349	%
4 N 0% 0.2 15 MIN 2	2	2	METHOMYL	2.893	34397	100.00	4073	256115	%
Mean				2.890	36793.961		4075.244	263.653	

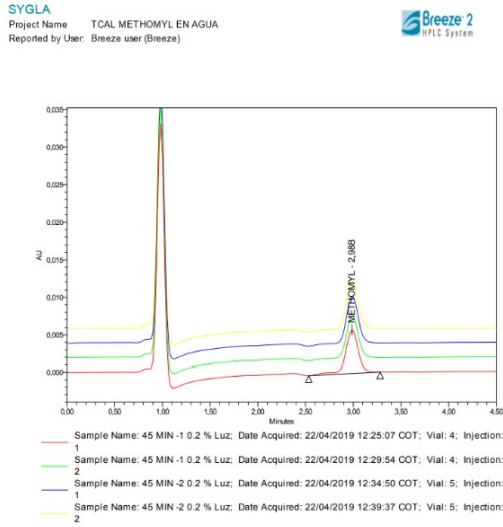
Gráfica 58. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.2 a 30 min 450°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	%Area	Height (µV)	Amount	Units
1 N 0% 0.2 30 MIN 1	3	1	METHOMYL	2.890	30637	100.00	3401	202147	%
2 N 0% 0.2 30 MIN 1	3	2	METHOMYL	2.889	26460	100.00	3107	181391	%
3 N 0% 0.2 30 MIN 2	4	1	METHOMYL	2.893	29773	100.00	3363	203349	%
4 N 0% 0.2 30 MIN 2	4	2	METHOMYL	2.897	29216	100.00	3267	192350	%
Mean				2.890	28934.238		3023.860	1841.148	

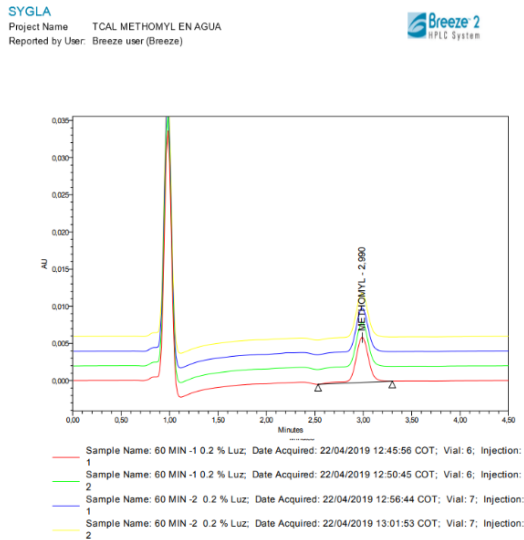
Gráfica 59. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.2 a 45 min 450°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1	45 MIN -1 0.2 % Luz	4	1	METHOMYL	2.988	100.00	5788	375.928	%
2	45 MIN -1 0.2 % Luz	4	2	METHOMYL	2.986	53835	100.00	5775	359.249
3	45 MIN -2 0.2 % Luz	5	1	METHOMYL	2.991	56941	100.00	6387	379.928
4	45 MIN -2 0.2 % Luz	5	2	METHOMYL	2.986	58825	100.00	6385	355.777
Mean				2.988	56514.948		6076.148	369.220	

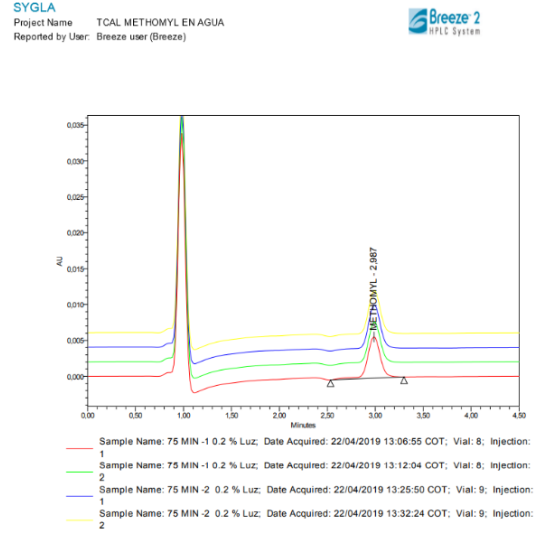
Gráfica 60. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.2 a 60 min 450°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1	60 MIN -1 0.2 % Luz	6	1	METHOMYL	2.990	90403	100.00	6084	352.720
2	60 MIN -1 0.2 % Luz	6	2	METHOMYL	2.989	96474	100.00	6084	381.254
3	60 MIN -2 0.2 % Luz	7	1	METHOMYL	2.988	90138	100.00	6038	379.070
4	60 MIN -2 0.2 % Luz	7	2	METHOMYL	2.987	90116	100.00	6044	372.560
Mean				2.988	90262.085		6062.582	379.071	

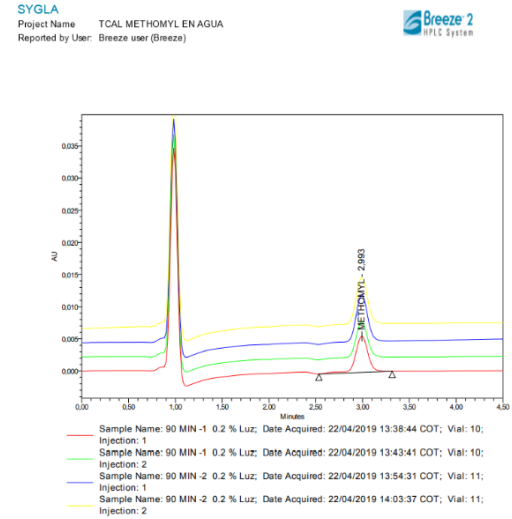
Gráfica 61. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.2 a 75 min 450°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1	75 MIN -1 0.2 % Luz	8	1	METHOMYL	2.987	83725	100.00	5767	372.927
2	75 MIN -1 0.2 % Luz	8	2	METHOMYL	2.991	53821	100.00	5773	374.999
3	75 MIN -2 0.2 % Luz	9	1	METHOMYL	2.991	87359	100.00	6179	373.481
4	75 MIN -2 0.2 % Luz	9	2	METHOMYL	2.991	59383	100.00	6144	377.871
Mean				2.990	59694.358		5966.817	374.527	

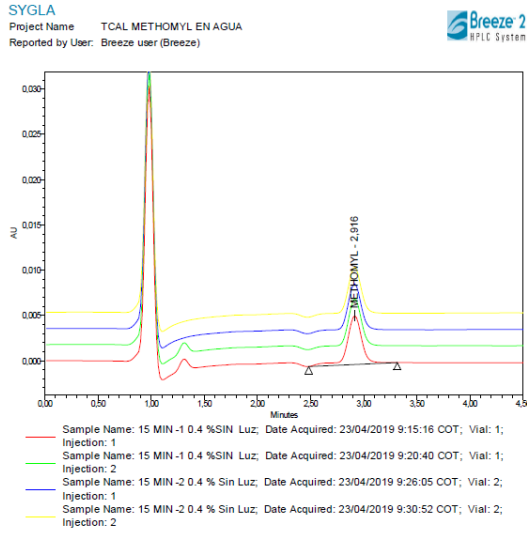
Gráfica 62. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.2 a 90min 450°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1	90 MIN -1 0.2 % Luz	10	1	METHOMYL	2.993	82836	100.00	5660	371.655
2	90 MIN -1 0.2 % Luz	10	2	METHOMYL	2.991	82960	100.00	5654	371.704
3	90 MIN -2 0.2 % Luz	11	1	METHOMYL	2.992	87121	100.00	7381	371.240
4	90 MIN -2 0.2 % Luz	11	2	METHOMYL	2.991	87003	100.00	7384	373.924
Mean				2.992	80111.742		6821.993	371.832	

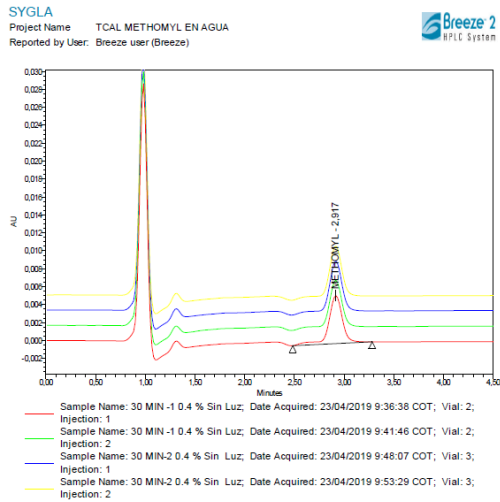
Gráfica 63. Resultado de adsorción en el HPLC N/Ti=0.4 a 15 min 450°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 15 MIN -1 0.4 %Sin Luz	1	1	METHOMYL	2.915	51832	100.00	5389	375.139	%
2 15 MIN -1 0.4 %Sin Luz	1	2	METHOMYL	2.917	51905	100.00	5382	375.724	%
3 15 MIN -2 0.4 % Sin Luz	2	1	METHOMYL	2.914	50588	100.00	5265	369.895	%
4 15 MIN -2 0.4 % Sin Luz	2	2	METHOMYL	2.915	50793	100.00	5279	371.550	%
Mean				2.915	51279.688		5328.843	373.077	

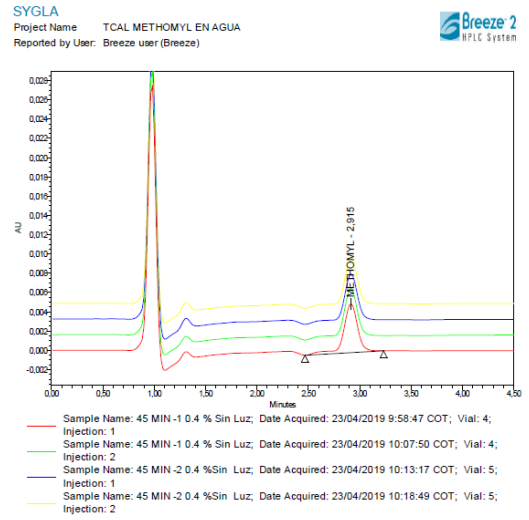
Gráfica 64. Resultado de adsorción en el HPLC N/Ti=0.4 a 30 min 450°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 30 MIN -1 0.4 %Sin Luz	2	1	METHOMYL	2.917	51385	100.00	5349	361.523	%
2 30 MIN -1 0.4 % Sin Luz	2	2	METHOMYL	2.916	50775	100.00	5340	356.726	%
3 30 MIN -2 0.4 % Sin Luz	3	1	METHOMYL	2.917	54399	100.00	5759	390.459	%
4 30 MIN -2 0.4 % Sin Luz	3	2	METHOMYL	2.916	54203	100.00	5759	389.226	%
Mean				2.916	52865.636		5551.800	356.492	

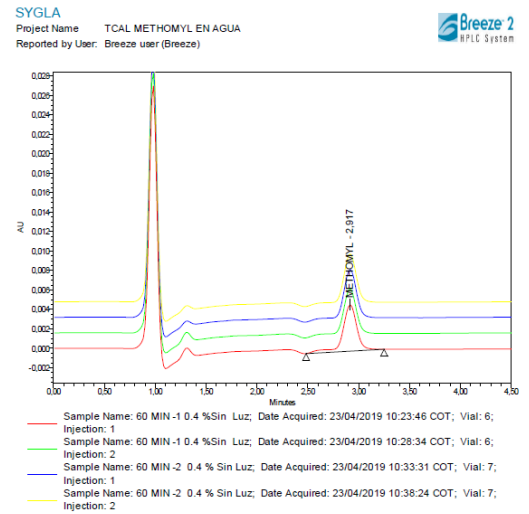
Gráfica 65. Resultado de adsorción en el HPLC N/Ti=0.4 a 45 min 450°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 45 MIN -1 0.4 % Sin Luz	4	1	METHOMYL	2.915	48529	100.00	5086	332.958	%
2 45 MIN -1 0.4 % Sin Luz	4	2	METHOMYL	2.914	48720	100.00	5085	334.496	%
3 45 MIN -2 0.4 % Sin Luz	5	1	METHOMYL	2.916	48349	100.00	4970	351.800	%
4 45 MIN -2 0.4 % Sin Luz	5	2	METHOMYL	2.916	47865	100.00	4967	348.117	%
Mean				2.915	48370.547		5008.022	351.858	

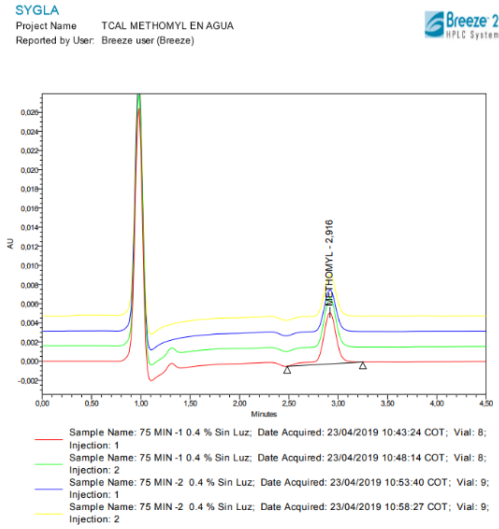
Gráfica 66. Resultado de adsorción en el HPLC N/Ti=0.4 a 60 min 450°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 60 MIN -1 0.4 %Sin Luz	6	1	METHOMYL	2.917	46032	100.00	4766	322.543	%
2 60 MIN -1 0.4 %Sin Luz	6	2	METHOMYL	2.915	45999	100.00	4791	340.077	%
3 60 MIN -2 0.4 % Sin Luz	7	1	METHOMYL	2.915	49190	100.00	5165	338.099	%
4 60 MIN -2 0.4 % Sin Luz	7	2	METHOMYL	2.915	49070	100.00	5159	337.194	%
Mean				2.915	47815.449		4970.425	338.978	

Gráfica 67. Resultado de adsorción en el HPLC N/Ti=0.4 a 75min 450°C.

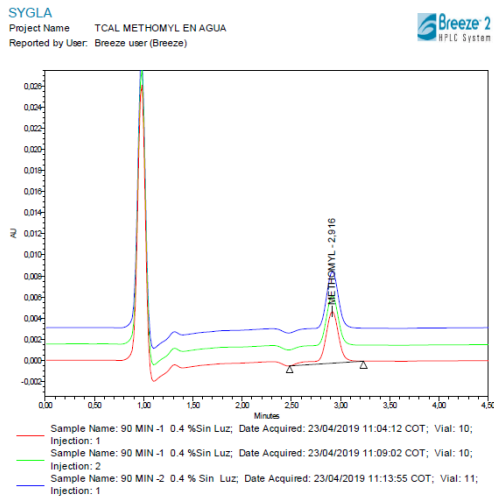


Peak Summary with Statistics

Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj.	Peak Name	RT (min)	Area (µVsec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 75 MIN -1 0.4 % Sin Luz	8	1	METHOMYL	2.916	81121	100.00	3362	332.778	%
2 75 MIN -1 0.4 % Sin Luz	8	2	METHOMYL	2.917	80825	100.00	3307	337.096	%
3 75 MIN -2 0.4 % Sin Luz	9	1	METHOMYL	2.917	44438	100.00	4098	330.902	%
4 75 MIN -2 0.4 % Sin Luz	9	2	METHOMYL	2.917	43844	100.00	4045	342.257	%
Mean				2.917	47996.034		4095.947	334.855	

Gráfica 68. Resultado de adsorción en el HPLC N/Ti=0.4 a 90min 450°C.

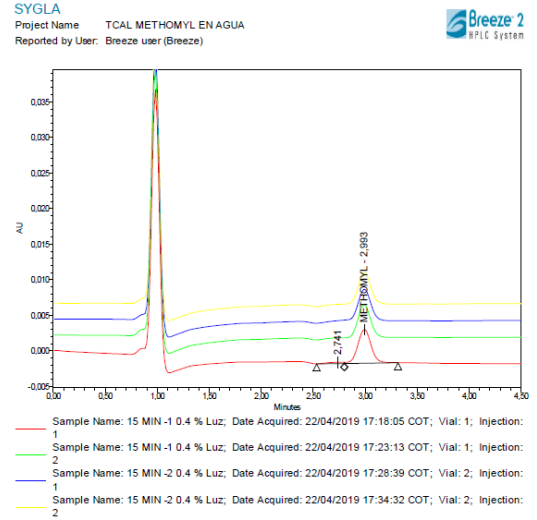


Peak Summary with Statistics

Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj.	Peak Name	RT (min)	Area (µVsec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 90 MIN -1 0.4 % Sin Luz	10	1	METHOMYL	2.916	47556	100.00	4800	332.761	%
2 90 MIN -1 0.4 % Sin Luz	10	2	METHOMYL	2.916	46967	100.00	4910	332.223	%
3 90 MIN -2 0.4 % Sin Luz	11	1	METHOMYL	2.917	62788	100.00	5677	327.676	%
Mean				2.917	48442.110		5131.796	338.887	
Std Dev				0.000	3220.089		385.22	1.09	

Gráfica 69. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.4 a 15 min 450°C

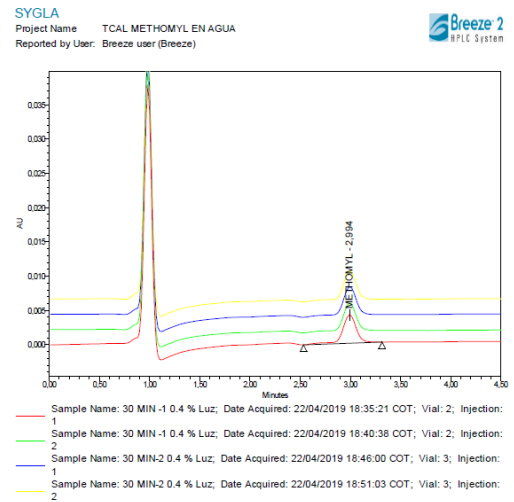


Peak Summary with Statistics

Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj.	Peak Name	RT (min)	Area (µVsec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 15 MIN -1 0.4 % Luz	1	2	METHOMYL	2.960	44811	100.00	4789	308.836	%
2 15 MIN -1 0.4 % Luz	1	1	METHOMYL	2.960	42131	95.37	4751	288.216	%
3 15 MIN -2 0.4 % Luz	2	2	METHOMYL	2.960	43457	100.00	4567	290.206	%
4 15 MIN -2 0.4 % Luz	2	1	METHOMYL	2.960	44744	100.00	4573	308.966	%
Mean				2.962	43793.322		4694.638	301.200	

Gráfica 70. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.4 a 30 min 450°C

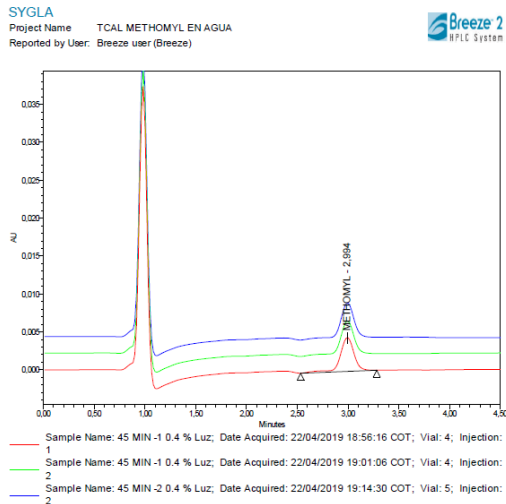


Peak Summary with Statistics

Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj.	Peak Name	RT (min)	Area (µVsec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 30 MIN -1 0.4 % Luz	2	1	METHOMYL	2.994	36987	100.00	4105	285.434	%
2 30 MIN -1 0.4 % Luz	2	2	METHOMYL	2.994	36288	100.00	4118	282.181	%
3 30 MIN -2 0.4 % Luz	3	1	METHOMYL	2.996	40151	100.00	4218	283.562	%
4 30 MIN -2 0.4 % Luz	3	2	METHOMYL	2.996	40118	100.00	4213	283.303	%
Mean				2.995	38910.333		4198.760	283.628	

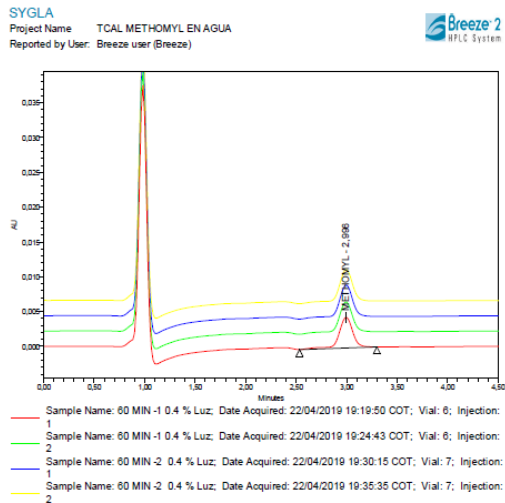
Gráfica 71. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.4 a 45min 450°C



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	PL	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 45 MIN-1 0.4 % Luz	4	1	METHOMYL	2.984	42101	100.00	4454	263.407	%
2 45 MIN-1 0.4 % Luz	4	2	METHOMYL	2.985	42220	100.00	4467	263.927	%
3 45 MIN-2 0.4 % Luz	5	2	METHOMYL	2.985	43650	100.00	4673	264.388	%
Mean				2.985	42780.077		4528.059	263.900	
Std Dev					0.000		1013.794	125.86	0.49

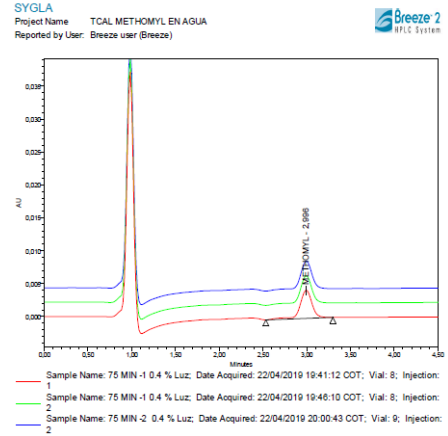
Gráfica 72. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.4 60 min 450°C



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	PL	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 60 MIN-1 0.4 % Luz	6	1	METHOMYL	2.986	41997	100.00	4407	266.263	%
2 60 MIN-1 0.4 % Luz	6	2	METHOMYL	2.984	42293	100.00	4412	269.001	%
3 60 MIN-2 0.4 % Luz	7	1	METHOMYL	2.986	44281	100.00	4674	282.800	%
4 60 MIN-2 0.4 % Luz	7	2	METHOMYL	2.986	44462	100.00	4683	284.307	%
Mean				2.985	43216.800		4544.040	286.093	

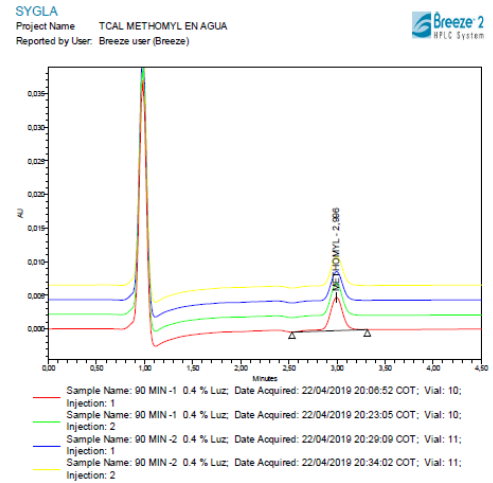
Gráfica 73. Gráfica 74. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.4 75 min 450°C



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	PL	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 75 MIN-1 0.4 % Luz	8	1	METHOMYL	2.986	41073	100.00	4281	267.362	%
2 75 MIN-1 0.4 % Luz	8	2	METHOMYL	2.985	42617	100.00	4279	266.656	%
3 75 MIN-2 0.4 % Luz	9	2	METHOMYL	2.986	41368	100.00	4343	275.724	%
Mean				2.985	41659.481		4301.166	271.247	
Std Dev					0.001		237.030	36.89	7.38

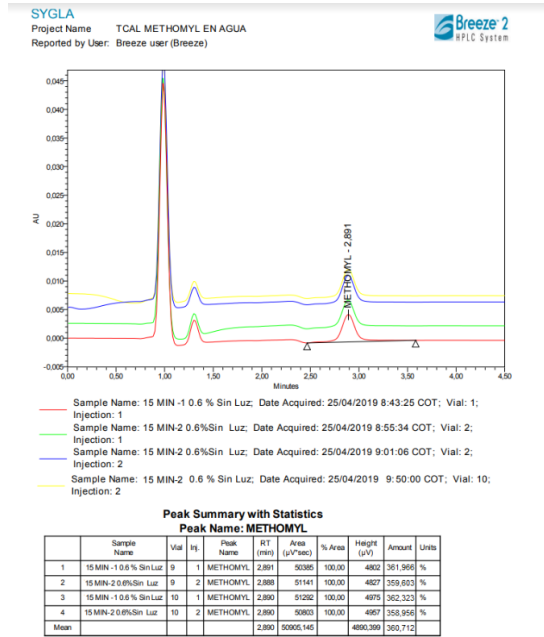
Gráfica 75. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.4 90 min 450°C



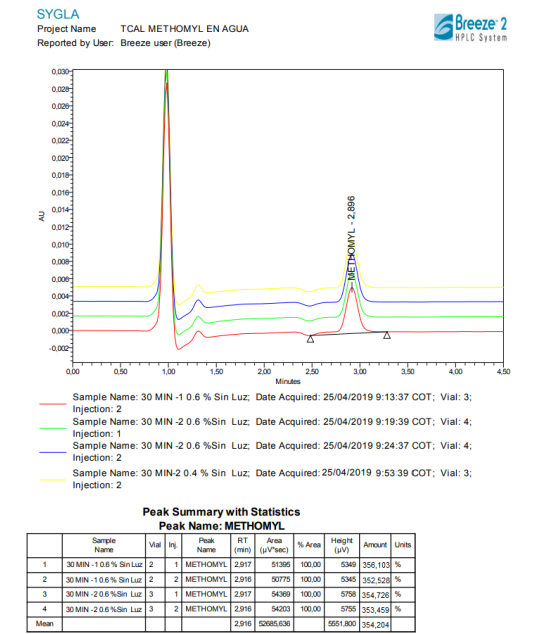
Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	PL	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 90 MIN-1 0.4 % Luz	10	1	METHOMYL	2.986	46639	100.00	4561	270.206	%
2 90 MIN-1 0.4 % Luz	10	2	METHOMYL	2.984	46762	100.00	4662	271.921	%
3 90 MIN-2 0.4 % Luz	11	1	METHOMYL	2.987	42395	100.00	4463	270.041	%
4 90 MIN-2 0.4 % Luz	11	2	METHOMYL	2.989	42787	100.00	4476	272.633	%
Mean				2.987	44636.639		4710.103	271.020	

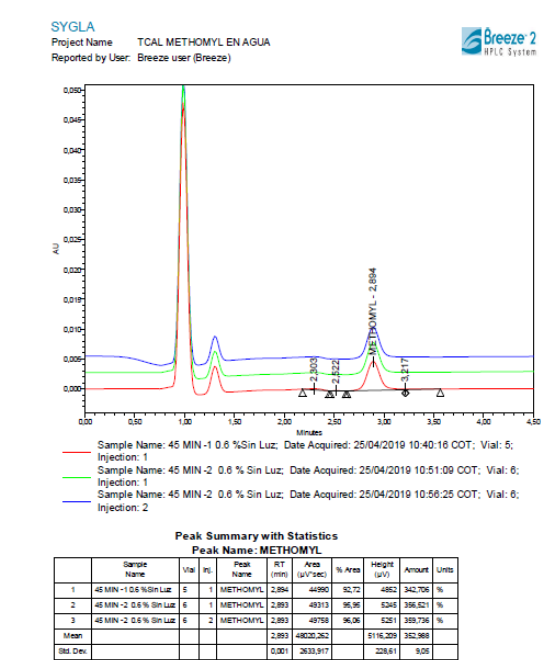
Gráfica 76. Resultado de adsorción en el HPLC N/Ti=0.6 a 15 min 450°C.



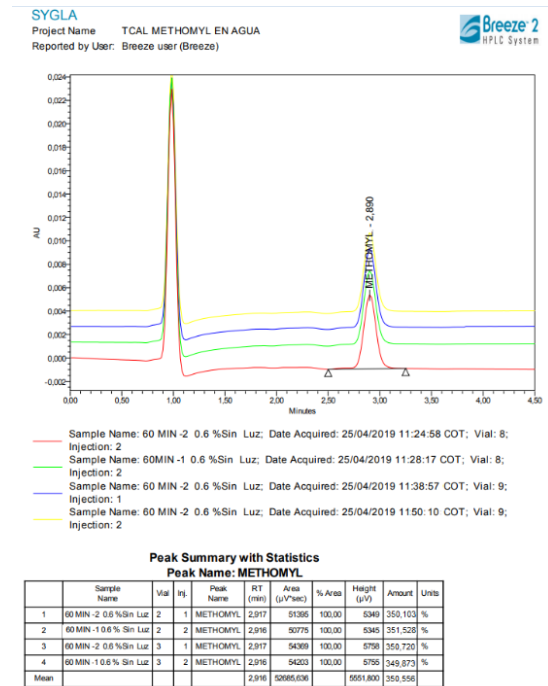
Gráfica 77. Resultado de adsorción en el HPLC N/Ti=0.6 a 30 min 450°C.



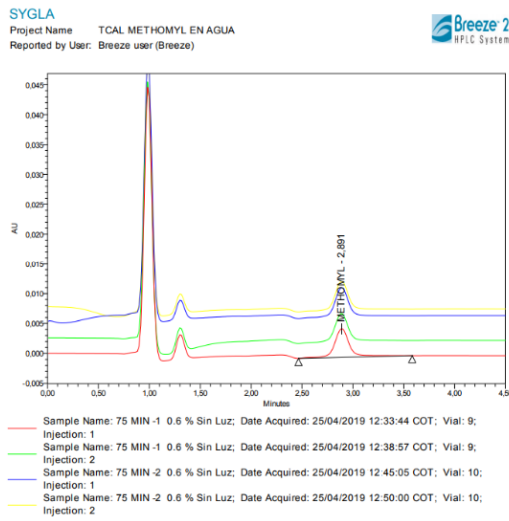
Gráfica 78. Resultado de adsorción en el HPLC N/Ti=0.6 a 45 min 450°C.



Gráfica 79 Resultado de adsorción en el HPLC N/Ti=0.6 a 60 min 450°C.



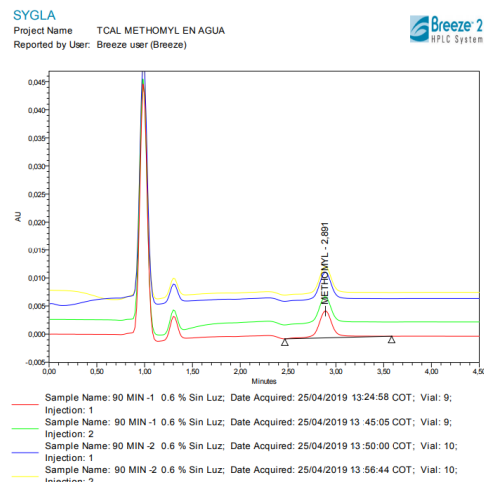
Gráfica 80. Resultado de adsorción en el HPLC N/Ti=0.6 a 75 min 450°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj.	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 75 MIN -1 0.6 % Sin Luz	9	1	METHOMYL	2.891	50385	100.00	4802	351.603	%
2 75 MIN -1 0.6 % Sin Luz	9	2	METHOMYL	2.888	51141	100.00	4827	359.956	%
3 75 MIN -2 0.6 % Sin Luz	10	1	METHOMYL	2.890	51292	100.00	4975	348.518	%
4 75 MIN -2 0.6 % Sin Luz	10	2	METHOMYL	2.890	50803	100.00	4967	359.323	%
Mean				2.890	50905.145		4890.399	350.132	

Gráfica 81. Resultado de adsorción en el HPLC N/Ti=0.6 a 90 min 450°C.

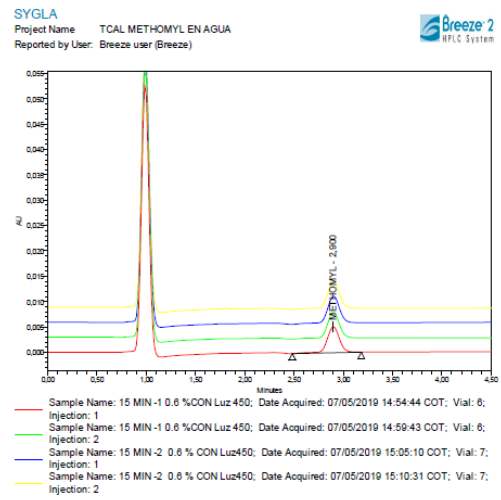


Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj.	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 90 MIN -1 0.6 % Sin Luz	9	1	METHOMYL	2.891	50385	100.00	4802	348.104	%
2 90 MIN -1 0.6 % Sin Luz	9	2	METHOMYL	2.888	51141	100.00	4827	349.502	%
3 90 MIN -2 0.6 % Sin Luz	10	1	METHOMYL	2.890	51292	100.00	4975	352.001	%
4 90 MIN -2 0.6 % Sin Luz	10	2	METHOMYL	2.890	50803	100.00	4967	346.785	%
Mean				2.890	50905.145		4890.399	349.956	

Inicia degradación 0.6 450

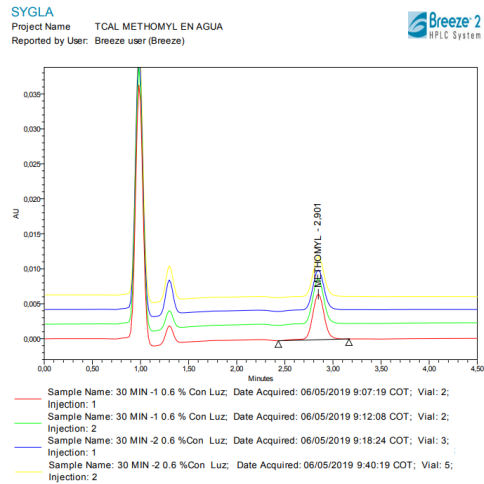
Gráfica 82. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.6 a 15 min 450°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj.	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 15 MIN -1 0.6 % CON Luz 450	6	1	METHOMYL	2.900	44911	100.00	5142	342.336	%
2 15 MIN -1 0.6 % CON Luz 450	6	2	METHOMYL	2.900	44846	100.00	5152	341.836	%
3 15 MIN -2 0.6 % CON Luz 450	7	1	METHOMYL	2.900	47001	100.00	5386	336.852	%
4 15 MIN -2 0.6 % CON Luz 450	7	2	METHOMYL	2.901	47337	100.00	5396	338.297	%
Mean				2.900	46203.872		5264.072	339.670	

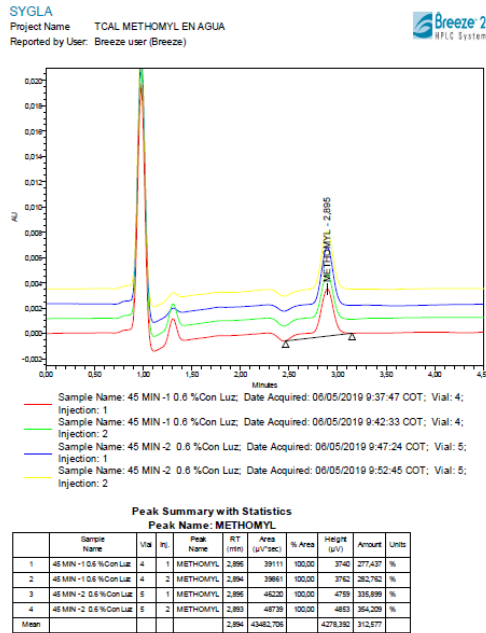
Gráfica 83. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.6 a 30 min 450°C.



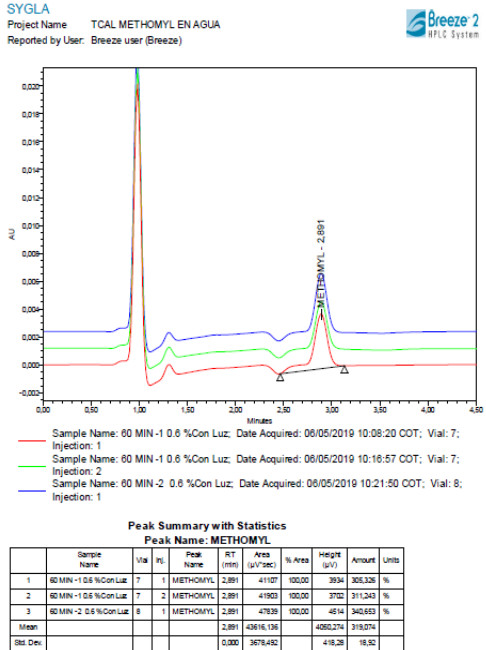
Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj.	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 30MIN -2 0.2 % Con Luz 550	4	1	METHOMYL	2.849	55344	100.00	6514	322.633	%
2 30MIN -2 0.2 % Con Luz 550	4	2	METHOMYL	2.847	55000	100.00	6502	323.400	%
3 30MIN -2 0.2 % con Luz 550	5	1	METHOMYL	2.848	50124	100.00	5790	325.182	%
4 30MIN -2 0.2 % con Luz 550	5	2	METHOMYL	2.849	49838	100.00	5782	324.917	%
Mean				2.848	52583.968		6146.879	324.033	

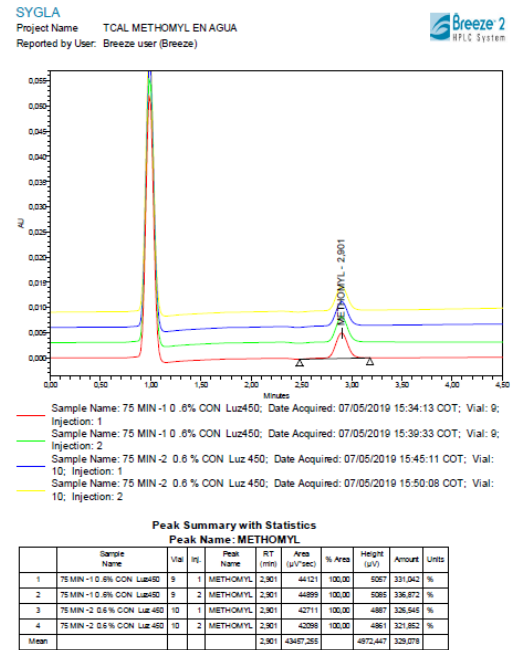
Gráfica 84. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.6 a 45 min 450°C.



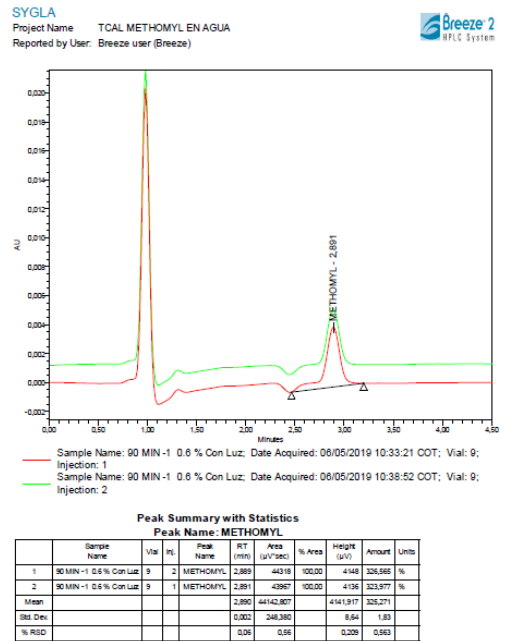
Gráfica 85. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.6 a 60 min 450°C.



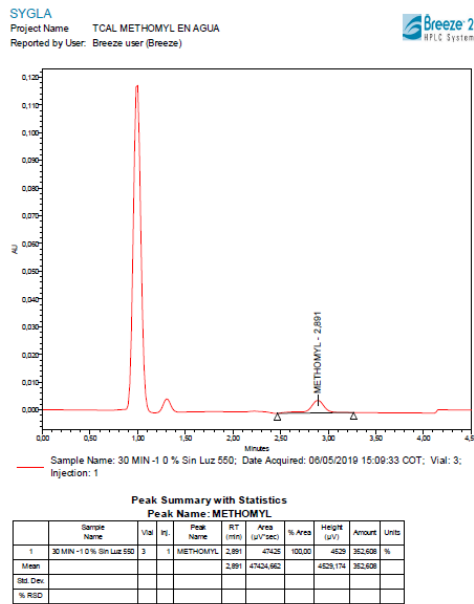
Gráfica 86. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.6 a 75 min 450°C.



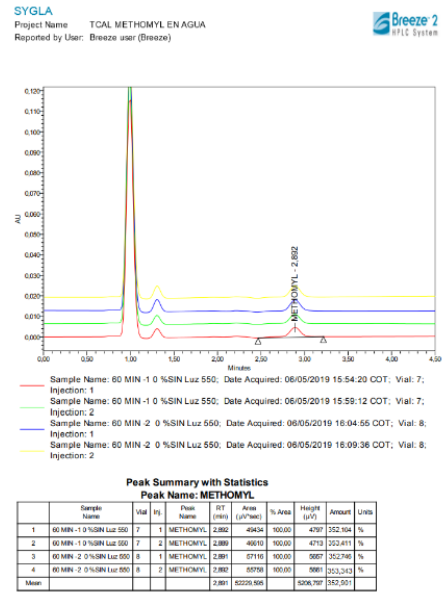
Gráfica 87. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.6 a 90 min 450°C.



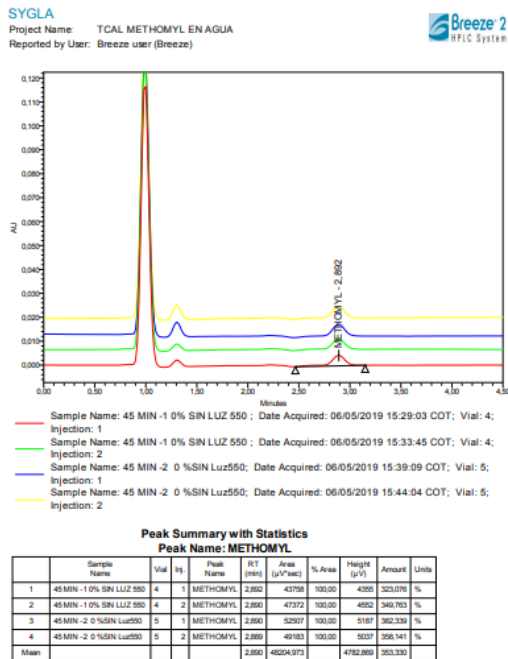
Gráfica 88. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.0 a 30 min 550°C.



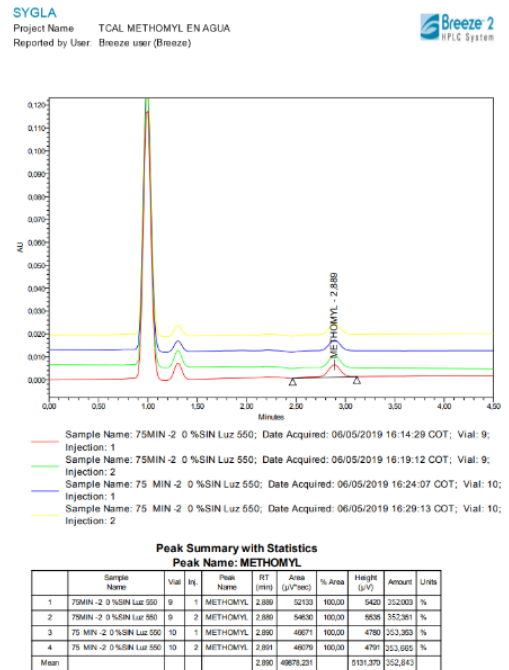
Gráfica 90. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.0 a 60 min 550°C.



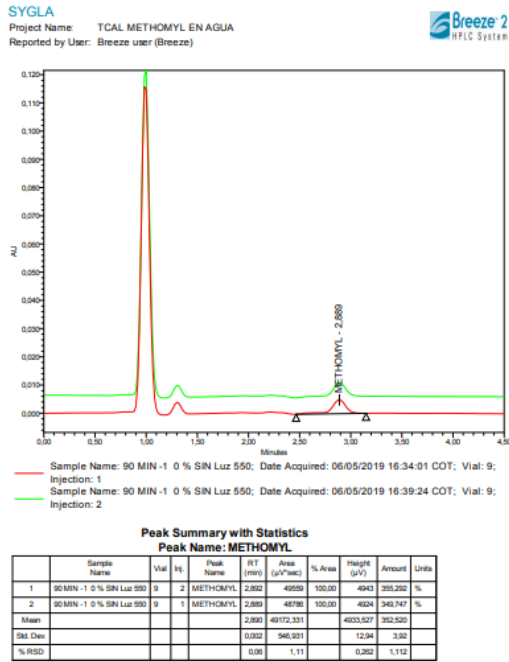
Gráfica 89. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.0 a 45 min 550°C.



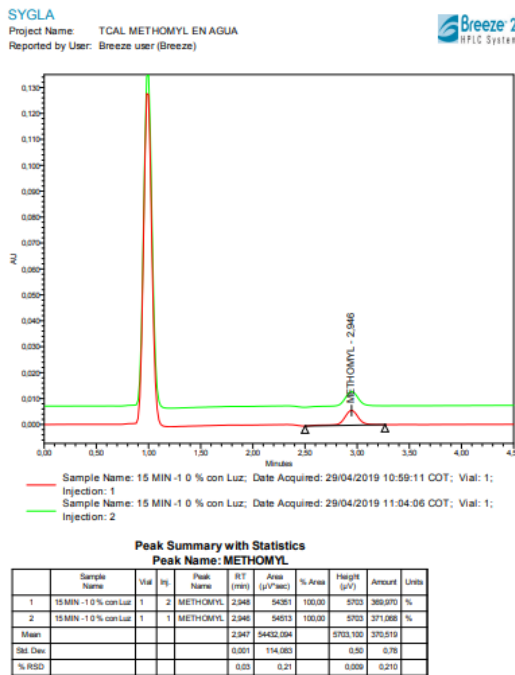
Gráfica 91. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.0 a 75 min 550°C.



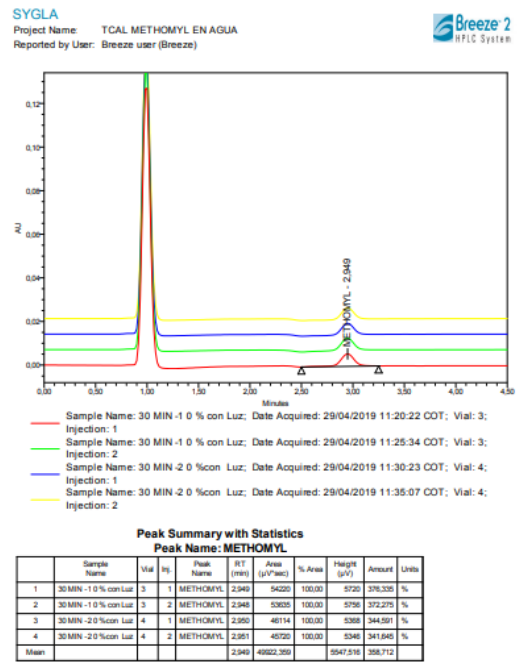
Gráfica 92. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.0 a 90 min 550°C.



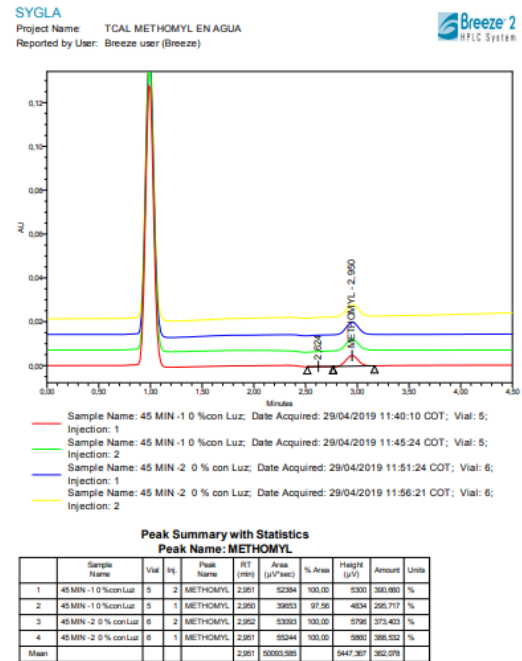
Gráfica 93. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.0 a 15 min 550°C.



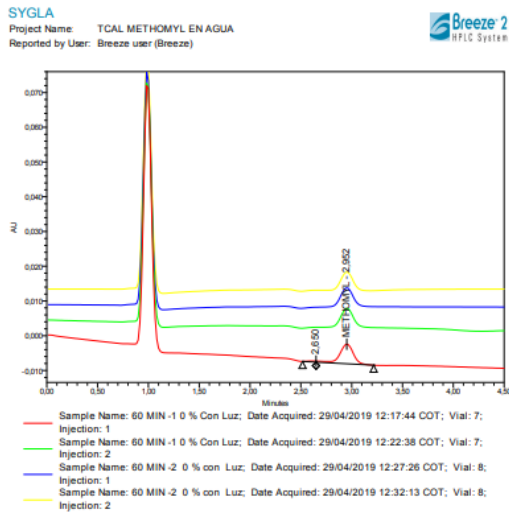
Gráfica 94. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.0 a 30 min 550°C.



Gráfica 95. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.0 a 45 min 550°C.



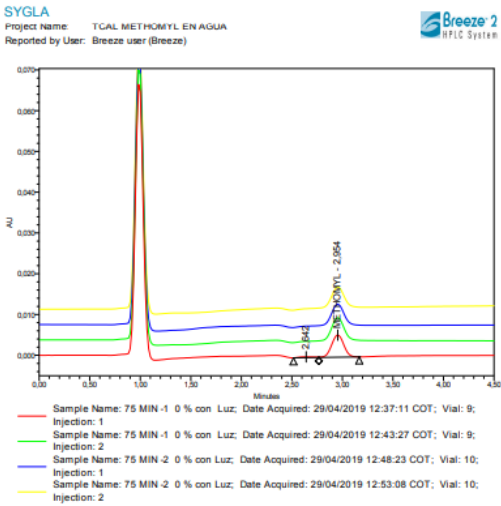
Gráfica 96. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.0 a 60 min 550°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1	60 MIN -1 0 % Con Luz	7	METHOMYL	2.962	52447	100.00	5622	376.707	%
2	60 MIN -1 0 % Con Luz	7	METHOMYL	2.962	52948	97.28	5640	374.523	%
3	60 MIN -2 0 % con Luz	8	METHOMYL	2.962	46020	94.13	5440	344.163	%
4	60 MIN -2 0 % con Luz	8	METHOMYL	2.962	53909	100.00	5639	383.727	%
Mean				2.962	51732.943		5580.076	372.795	

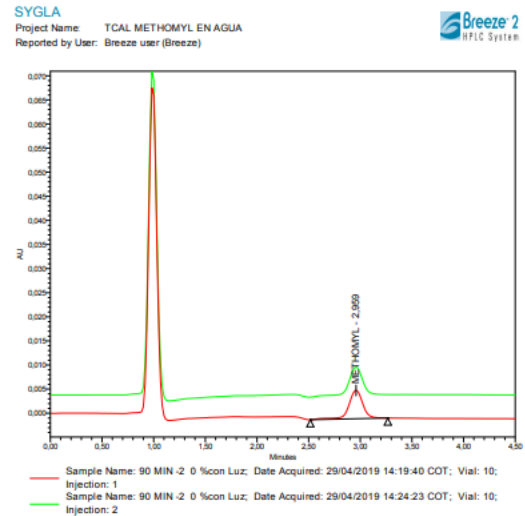
Gráfica 97. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.0 a 75 min 550°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1	75 MIN -1 0 % con Luz	9	METHOMYL	2.954	55379	100.00	5814	385.408	%
2	75 MIN -1 0 % con Luz	9	METHOMYL	2.954	45414	95.40	5482	318.395	%
3	75 MIN -2 0 % con Luz	10	METHOMYL	2.954	52012	100.00	5416	368.717	%
4	75 MIN -2 0 % con Luz	10	METHOMYL	2.955	60396	100.00	5271	374.700	%
Mean				2.954	52985.527		5492.773	365.805	

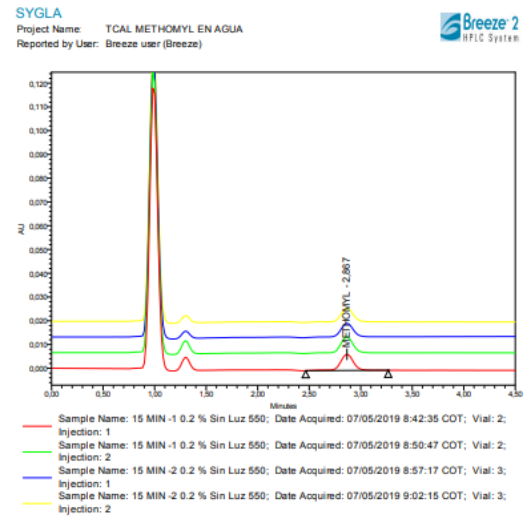
Gráfica 98. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.0 a 90 min 550°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1	90 MIN -2 0 % con Luz	10	METHOMYL	2.969	80813	100.00	8940	370.728	%
2	90 MIN -2 0 % con Luz	10	METHOMYL	2.969	80773	100.00	8915	368.223	%
Mean				2.969	80793.722		8927.348	367.980	
Std Dev					0.000		988.433	17.36	3.90
% RSD					0.01		1.09	0.293	1.060

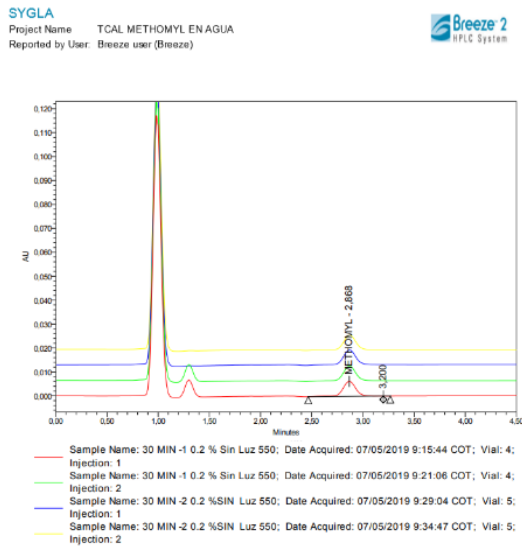
Gráfica 99. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.2 a 15 min 550°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1	15 MIN -1 0.2 % Sin Luz 550	2	METHOMYL	2.867	60731	100.00	6603	410.623	%
2	15 MIN -1 0.2 % Sin Luz 550	2	METHOMYL	2.865	60446	100.00	6619	412.963	%
3	15 MIN -2 0.2 % Sin Luz 550	3	METHOMYL	2.868	46295	95.77	5796	363.970	%
4	15 MIN -2 0.2 % Sin Luz 550	3	METHOMYL	2.867	51233	100.00	5603	377.519	%
Mean				2.867	55301.746		6035.378	391.254	

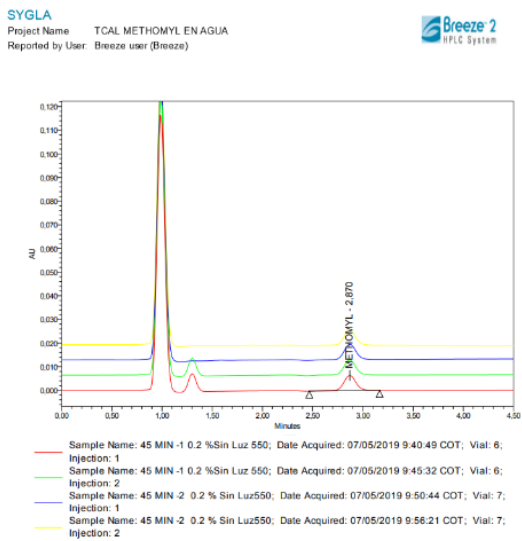
Gráfica 100. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.2 a 30min 550°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj.	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
30 MIN -1 0.2 % Sin Luz 550	4	1	METHOMYL	2.868	59917	99.99	6268	335364	%
30 MIN -1 0.2 % Sin Luz 550	4	2	METHOMYL	2.869	66413	100.00	6282	390291	%
30 MIN -2 0.2 % SIN Luz 550	5	2	METHOMYL	2.871	59805	100.00	6263	350295	%
30 MIN -2 0.2 %SIN Luz 550	5	1	METHOMYL	2.869	60200	100.00	6263	332,170	%
Mean				2.869	5695.221		6281.437	390,555	

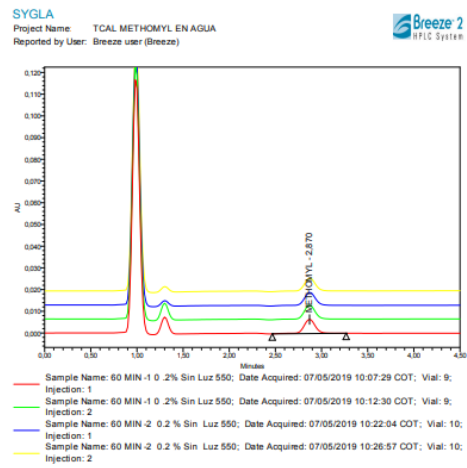
Gráfica 101. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.2 a 45 min 550°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj.	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
45 MIN -1 0.2 %Sin Luz 550	6	1	METHOMYL	2.870	60296	100.00	6428	359,038	%
45 MIN -1 0.2 %Sin Luz 550	6	2	METHOMYL	2.870	50381	100.00	6431	330,912	%
45 MIN -2 0.2 % Sin Luz550	7	1	METHOMYL	2.871	59039	100.00	6066	330,363	%
45 MIN -2 0.2 % Sin Luz550	7	2	METHOMYL	2.870	57204	100.00	6440	335,135	%
Mean				2.870	5694.970		6487.282	337,877	

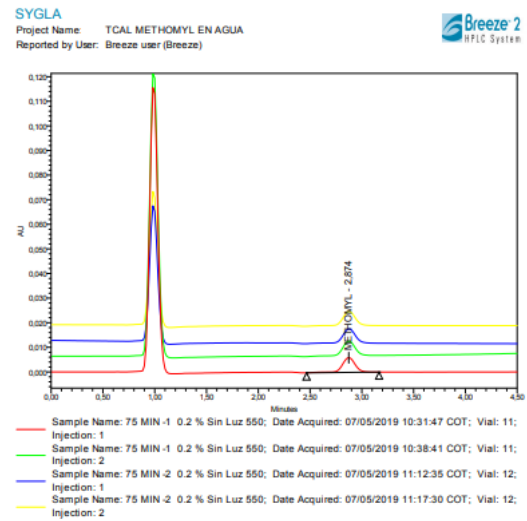
Gráfica 102. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.2 a 60 min 550°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj.	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
60 MIN -1 0.2 % Sin Luz 550	9	1	METHOMYL	2.870	57971	100.00	6079	332,805	%
60 MIN -1 0.2 % Sin Luz 550	9	2	METHOMYL	2.871	57252	100.00	6487	337,595	%
60 MIN -2 0.2 % Sin Luz 550	10	1	METHOMYL	2.873	54430	100.00	6054	338,484	%
60 MIN -2 0.2 % Sin Luz 550	10	2	METHOMYL	2.873	52581	100.00	5980	337,003	%
Mean				2.872	55948.449		6264.884	339,722	

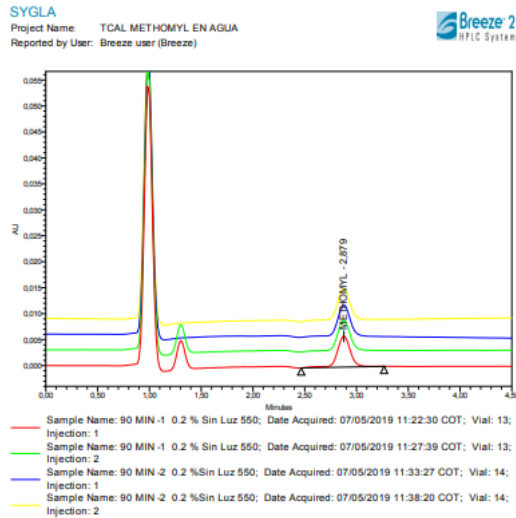
Gráfica 103. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.2 a 75 min 550°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj.	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
75 MIN -1 0.2 % Sin Luz 550	11	1	METHOMYL	2.874	52575	100.00	5963	314,382	%
75 MIN -1 0.2 % Sin Luz 550	11	2	METHOMYL	2.876	52185	100.00	5963	315,599	%
75 MIN -2 0.2 % Sin Luz 550	12	1	METHOMYL	2.877	53113	100.00	5937	314,263	%
75 MIN -2 0.2 % Sin Luz 550	12	2	METHOMYL	2.877	52452	100.00	5996	310,303	%
Mean				2.876	52596.277		5964.976	317,837	

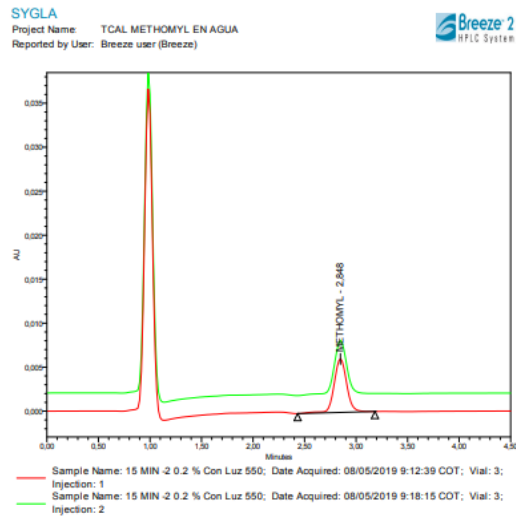
Gráfica 104. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.2 a 90 min 550°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 90 MIN -1 0.2 % Sin Luz 550	13	1	METHOMYL	2.879	52874	100.00	5696	368,719	%
2 90 MIN -1 0.2 % Sin Luz 550	13	2	METHOMYL	2.878	53354	100.00	5981	369,969	%
3 90 MIN -2 0.2 % Sin Luz 550	14	1	METHOMYL	2.879	54624	100.00	6132	374,367	%
4 90 MIN -2 0.2 % Sin Luz 550	14	2	METHOMYL	2.876	52997	100.00	6046	359,018	%
Mean				2.876	53392.376		6028.662	368,152	

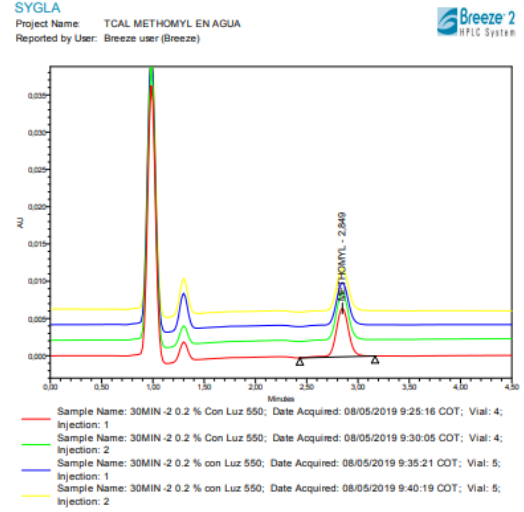
Gráfica 105. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.2 a 15 min 550°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 15 MIN -2 0.2 % Con Luz 550	3	2	METHOMYL	2.848	52885	100.00	6123	387,692	%
2 15 MIN -2 0.2 % Con Luz 550	3	1	METHOMYL	2.848	51833	100.00	6093	381,422	%
Mean				2.848	52299.057		6107.907	384,557	
Std Dev				0.000	602.481		21.18	4.43	
% RSD				0.01	1.15		0.347	1.153	

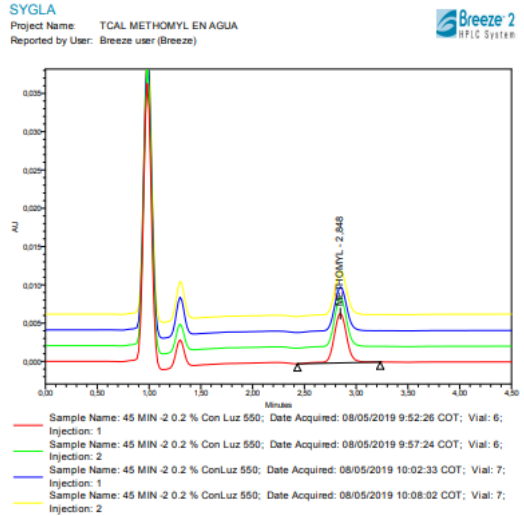
Gráfica 106. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.2 a 30 min 550°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 30MIN -2 0.2 % Con Luz 550	4	1	METHOMYL	2.849	55344	100.00	6514	383,633	%
2 30MIN -2 0.2 % Con Luz 550	4	2	METHOMYL	2.847	55530	100.00	6502	391,400	%
3 30MIN -2 0.2 % con Luz 550	5	1	METHOMYL	2.848	50124	100.00	5790	385,917	%
4 30MIN -2 0.2 % con Luz 550	5	2	METHOMYL	2.848	49638	100.00	5762	383,711	%
Mean				2.848	52583.989		6146.879	388,665	

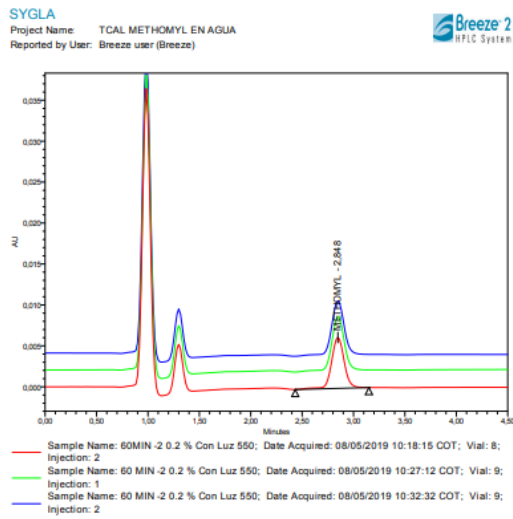
Gráfica 107. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.2 a 45 min 550°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 45 MIN -2 0.2 % Con Luz 550	6	1	METHOMYL	2.848	55275	100.00	6471	391,324	%
2 45 MIN -2 0.2 % Con Luz 550	6	2	METHOMYL	2.848	55374	100.00	6483	382,024	%
3 45 MIN -2 0.2 % Con Luz 550	7	1	METHOMYL	2.850	50214	100.00	5819	381,240	%
4 45 MIN -2 0.2 % Con Luz 550	7	2	METHOMYL	2.851	49335	100.00	5803	374,965	%
Mean				2.849	52546.484		6143.986	384,788	

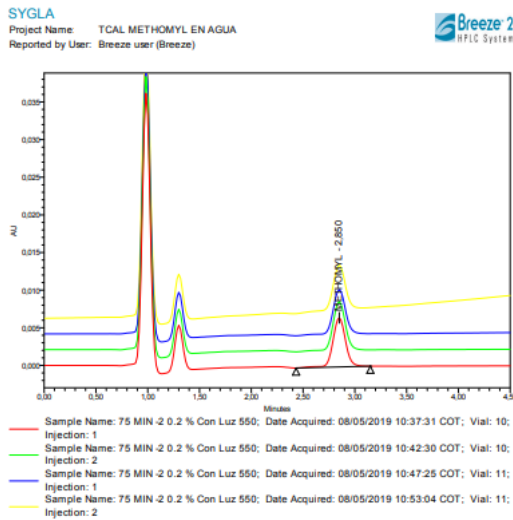
Gráfica 108. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.2 a 60 min 550°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial #	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 60MIN -2 0.2 % Con Luz 550	8	METHOMYL	2,848	52891	100.00	6223	354,062	%
2 60MIN -2 0.2 % Con Luz 550	9	METHOMYL	2,849	57093	100.00	6659	382,614	%
3 60MIN -2 0.2 % Con Luz 550	9	METHOMYL	2,850	56124	100.00	6628	377,090	%
Mean			2,849	55366,055		6553,323	384,925	
Std Dev			0,001	2295,834		243,52	6,96	

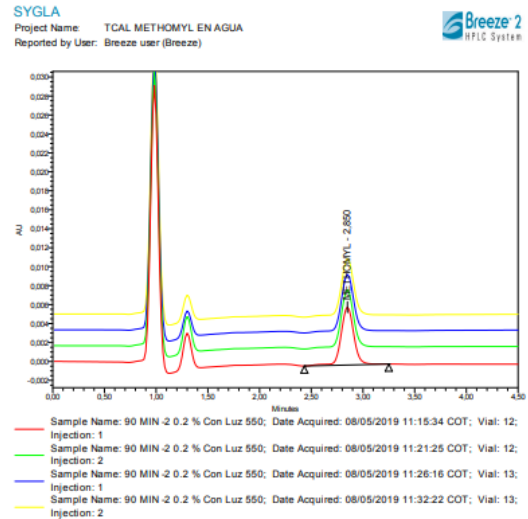
Gráfica 109. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.2 a 75 min 550°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial #	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 75MIN -2 0.2 % Con Luz 550	10	METHOMYL	2,850	55130	100.00	6520	359,538	%
2 75MIN -2 0.2 % Con Luz 550	10	METHOMYL	2,849	55078	100.00	6521	359,163	%
3 75MIN -2 0.2 % Con Luz 550	11	METHOMYL	2,850	50441	100.00	5959	374,057	%
4 75MIN -2 0.2 % Con Luz 550	11	METHOMYL	2,850	49471	100.00	5945	368,897	%
Mean			2,850	52530,262		6236,164	364,906	

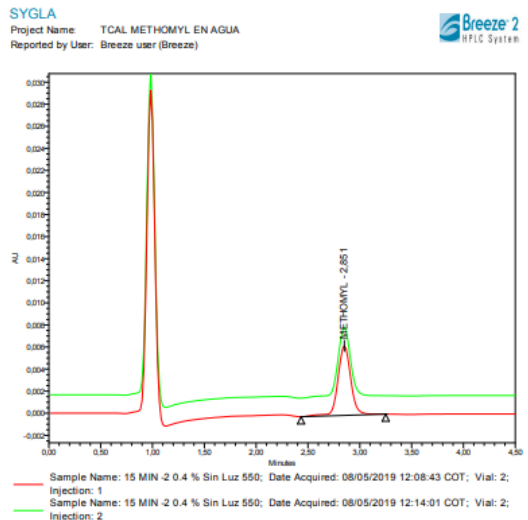
Gráfica 110. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.2 a 90 min 550°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial #	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 90MIN -2 0.2 % Con Luz 550	12	METHOMYL	2,850	52232	100.00	6209	358,470	%
2 90MIN -2 0.2 % Con Luz 550	12	METHOMYL	2,849	52497	100.00	6114	350,439	%
3 90MIN -2 0.2 % Con Luz 550	13	METHOMYL	2,851	51791	100.00	6229	379,259	%
4 90MIN -2 0.2 % Con Luz 550	13	METHOMYL	2,851	52719	100.00	6225	361,893	%
Mean			2,850	52166,000		6074,810	364,974	

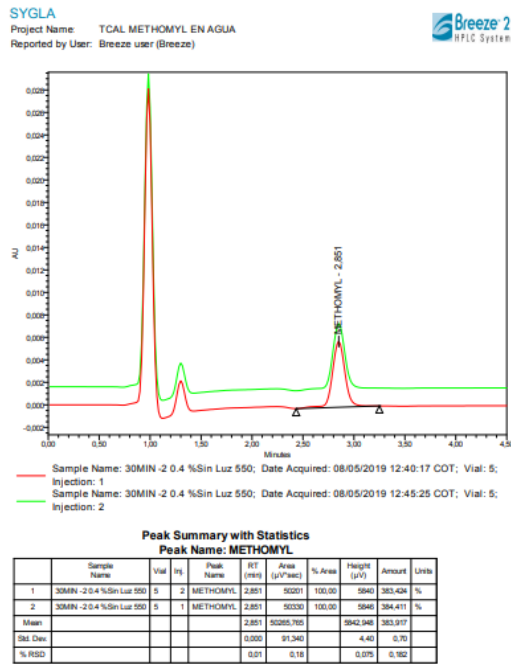
Gráfica 111. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.4 a 15 min 550°C.



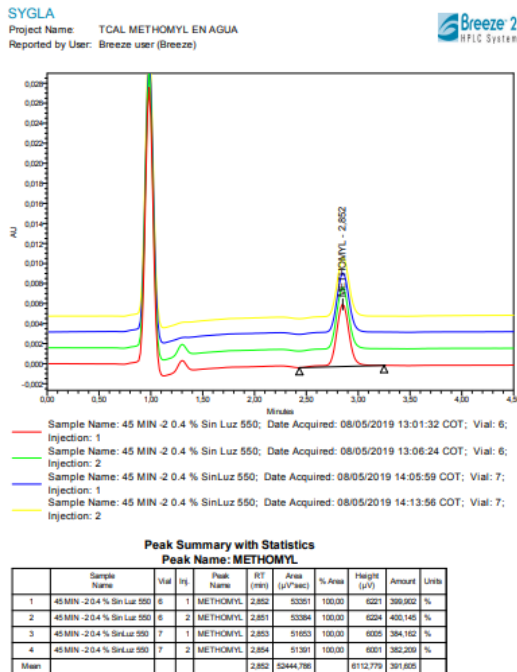
Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial #	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 15MIN -2 0.4 % Sin Luz 550	2	METHOMYL	2,850	54226	100.00	6208	354,929	%
2 15MIN -2 0.4 % Sin Luz 550	2	METHOMYL	2,851	54226	100.00	6209	354,895	%
Mean			2,850	54251,000		6208,251	354,912	
Std Dev			0,001	7,199		0,99	0,02	
% RSD			0,03	0,01		0,016	0,013	

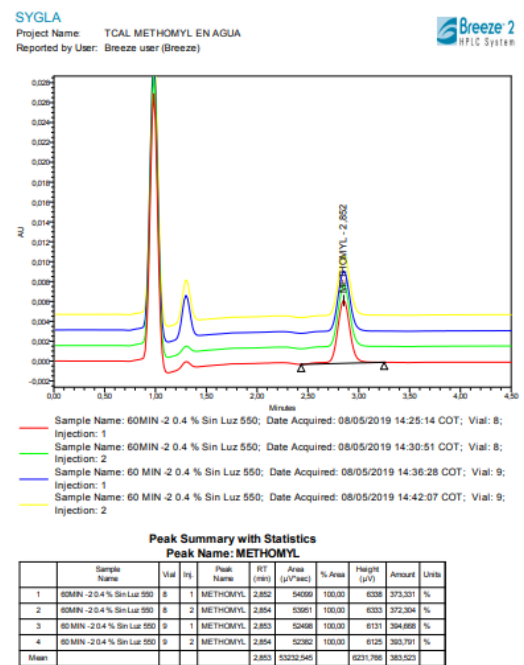
Gráfica 112. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.4 a 30 min 550°C.



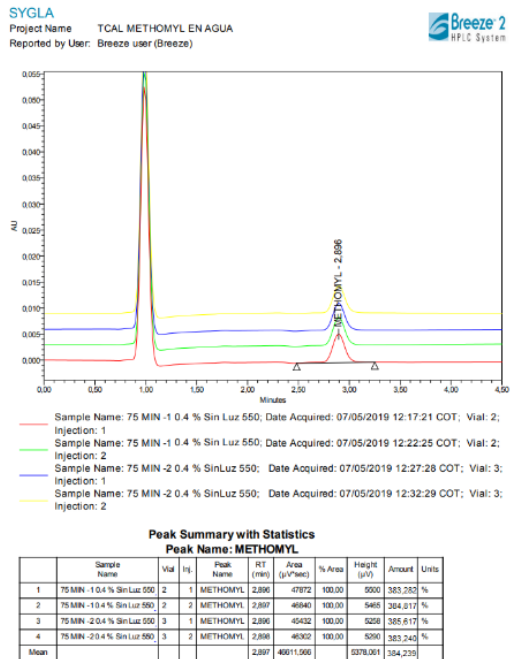
Gráfica 113. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.4 a 45 min 550°C.



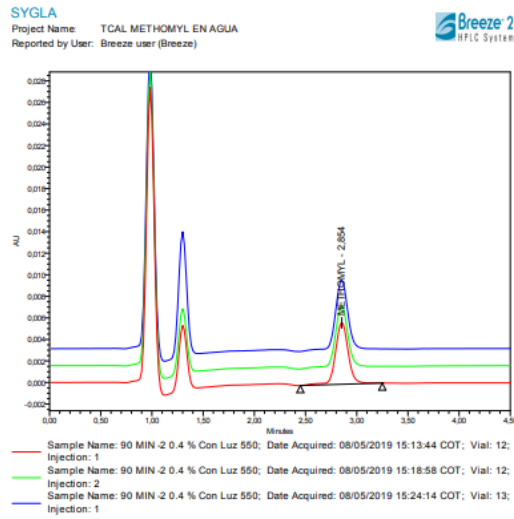
Gráfica 114. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.4 a 60 min 550°C.



Gráfica 115. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.4 a 75 min 550°C.



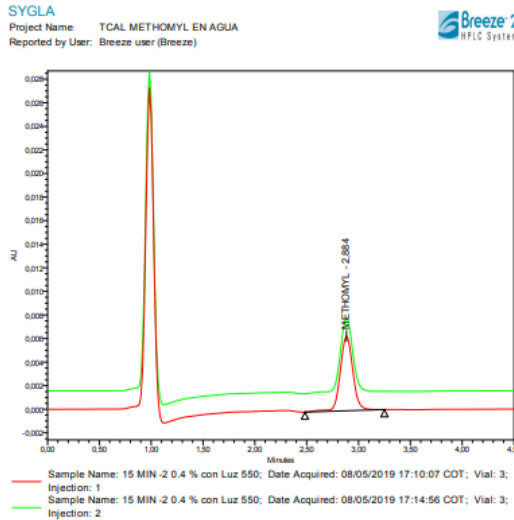
Gráfica 116. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.4 a 190min 550°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial #	Peak #	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 90 MIN -2 0.4 % Con Luz 550	12	1	METHOMYL	2.854	49492	100.00	5737	383.204	%
2 90 MIN -2 0.4 % Con Luz 550	12	2	METHOMYL	2.852	49993	100.00	5742	384.898	%
3 90 MIN -2 0.4 % Con Luz 550	13	1	METHOMYL	2.853	59892	100.00	6459	422.398	%
Mean				2.853	51662.239		5992.832	385.490	
Std Dev				0.001	3630.012		438.77	33.69	

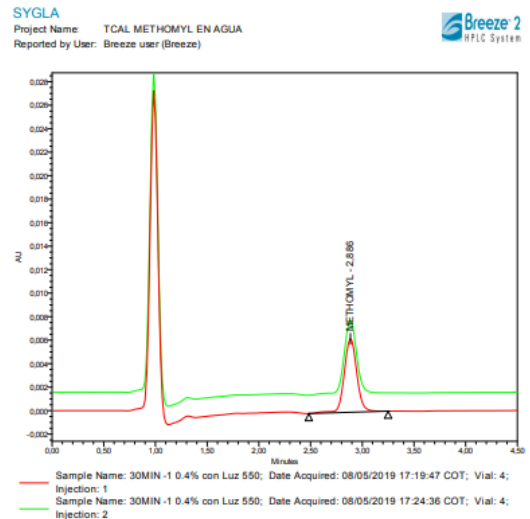
Gráfica 117. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.4 a 15 min 550°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial #	Peak #	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 15 MIN -2 0.4 % con Luz 550	3	2	METHOMYL	2.864	53491	100.00	6338	377.363	%
2 15 MIN -2 0.4 % con Luz 550	3	1	METHOMYL	2.864	53491	100.00	6333	377.362	%
Mean				2.864	53490.985		6335.806	377.362	
Std Dev				0.000	0.076		3.71	0.00	
% RSD				0.00	0.00		0.058	0.000	

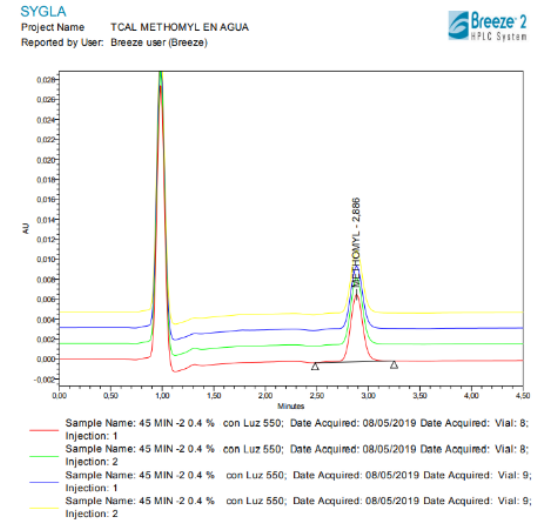
Gráfica 118. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.4 a 30 min 550°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial #	Peak #	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 30MIN -1 0.4% con Luz 550	4	2	METHOMYL	2.886	53340	100.00	6277	385.405	%
2 30MIN -1 0.4% con Luz 550	4	1	METHOMYL	2.886	53567	100.00	6289	379.832	%
Mean				2.886	53453.500		6283.151	382.128	
Std Dev				0.001	98.489		5.90	0.42	
% RSD				0.03	0.17		0.098	0.110	

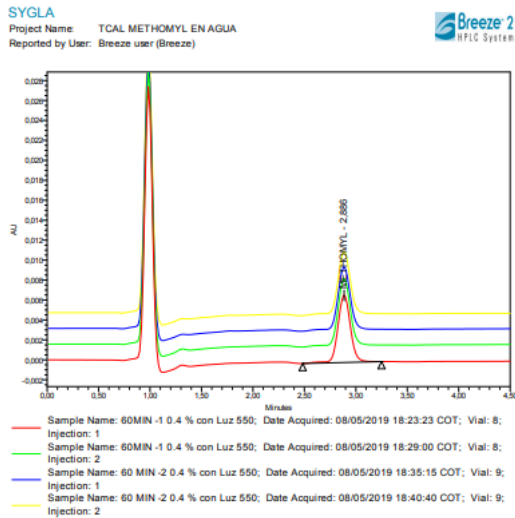
Gráfica 119. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.4 a 45 min 550°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial #	Peak #	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 90 MIN -1 0.4 % con Luz 550	12	1	METHOMYL	2.884	63781	99.98	6388	353.918	%
2 90 MIN -1 0.4 % con Luz 550	12	2	METHOMYL	2.884	95802	99.92	6402	353.411	%
3 90 MIN -2 0.4 % con Luz 550	13	1	METHOMYL	2.883	63854	100.00	6722	354.886	%
4 90 MIN -2 0.4 % con Luz 550	13	2	METHOMYL	2.882	97802	98.18	6700	385.852	%
Mean				2.883	85337.482		6667.598	354.422	

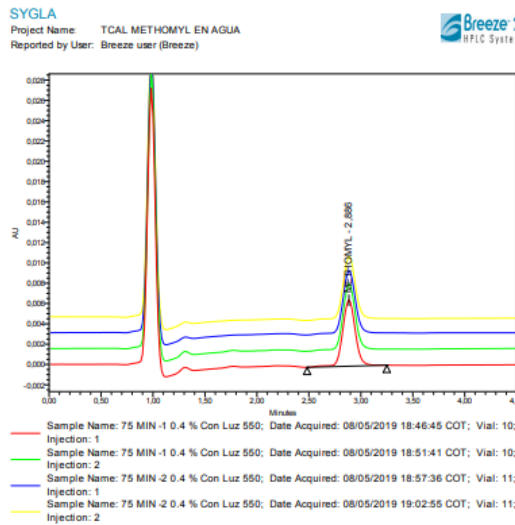
Gráfica 120. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.4 a 60 min 550°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 60MIN -1 0.4 % con Luz 550	8	1	METHOMYL	2.886	56886	100.00	6749	382.223	%
2 60MIN -1 0.4 % con Luz 550	8	2	METHOMYL	2.886	57031	100.00	6760	383.194	%
3 60MIN -2 0.4 % con Luz 550	9	2	METHOMYL	2.886	52544	97.51	6340	380.052	%
4 60MIN -2 0.4 % con Luz 550	9	1	METHOMYL	2.886	52524	97.59	6343	380.879	%
Mean				2.886	54746.263		6547.850	380.332	

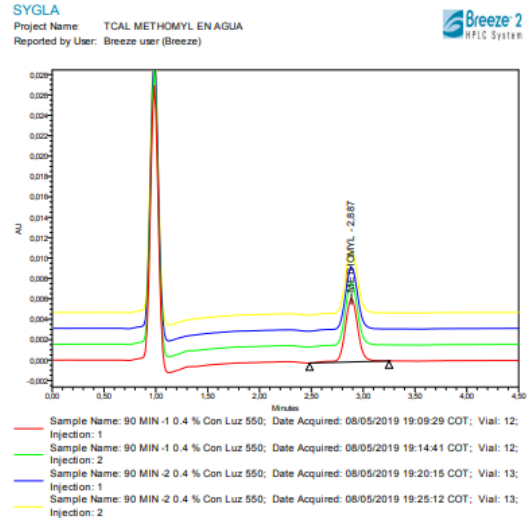
Gráfica 121. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.4 a 75 min 550°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 75MIN -1 0.4 % ConLuz 550	10	1	METHOMYL	2.886	60954	100.00	6909	375.233	%
2 75MIN -1 0.4 % ConLuz 550	10	2	METHOMYL	2.887	54902	100.00	6502	378.080	%
3 75MIN -2 0.4 % ConLuz 550	11	1	METHOMYL	2.887	52594	100.00	6203	375.885	%
4 75MIN -2 0.4 % ConLuz 550	11	2	METHOMYL	2.887	52567	100.00	6206	375.876	%
Mean				2.887	53771.522		6355.437	377.338	

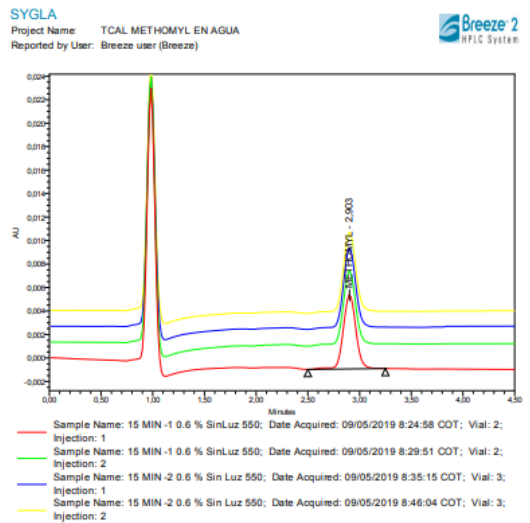
Gráfica 122. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.4 a 90 min 550°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 90 MIN -1 0.4 % Con Luz 550	12	1	METHOMYL	2.887	52752	100.00	6216	385.224	%
2 90 MIN -1 0.4 % Con Luz 550	12	2	METHOMYL	2.887	52806	100.00	6224	385.614	%
3 90 MIN -2 0.4 % Con Luz 550	13	1	METHOMYL	2.887	52433	100.00	6189	384.359	%
4 90 MIN -2 0.4 % Con Luz 550	13	2	METHOMYL	2.887	52286	100.00	6184	383.286	%
Mean				2.887	52599.745		6193.109	384.623	

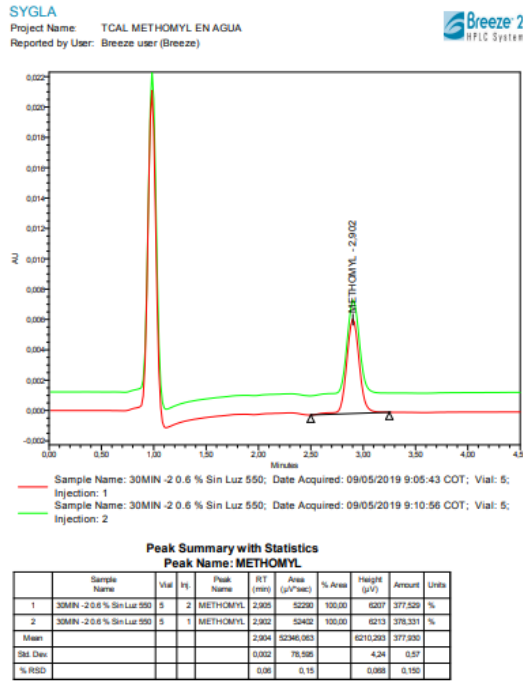
Gráfica 123. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.6 a 15 min 550°C.



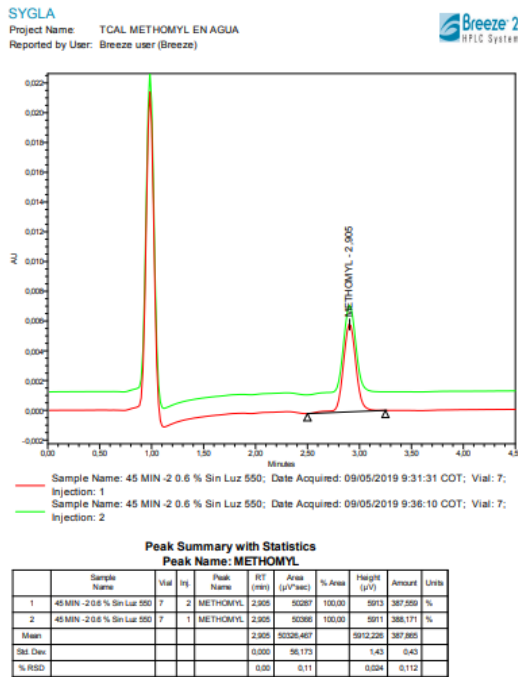
Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 15MIN -1 0.6 % SinLuz 550	2	1	METHOMYL	2.903	52498	100.00	6209	375.736	%
2 15MIN -1 0.6 % SinLuz 550	2	2	METHOMYL	2.902	52639	100.00	6206	376.695	%
3 15MIN -2 0.6 % Sin Luz 550	3	1	METHOMYL	2.903	57497	100.00	6756	383.584	%
4 15MIN -2 0.6 % Sin Luz 550	3	2	METHOMYL	2.903	57671	100.00	6862	384.775	%
Mean				2.903	55868.421		6853.119	385.203	

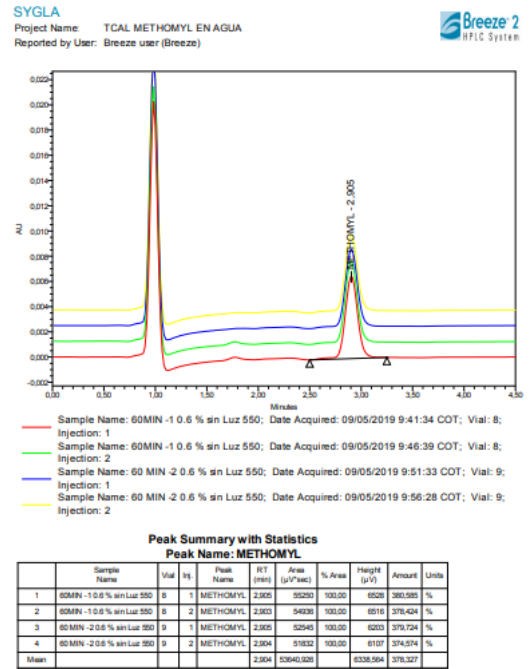
Gráfica 124. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.6 a 30 min 550°C.



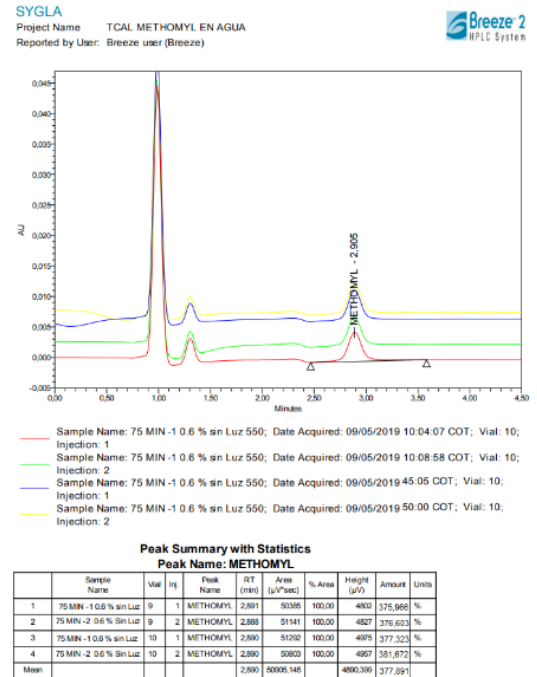
Gráfica 125. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.6 a 45 min 550°C.



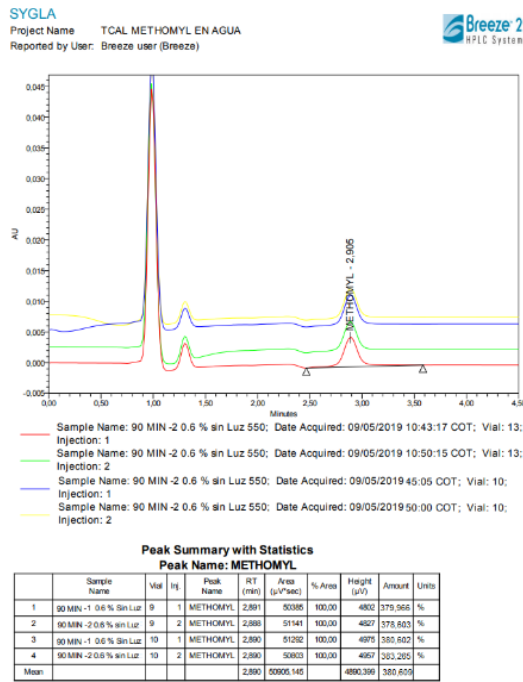
Gráfica 126. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.6 a 60 min 550°C.



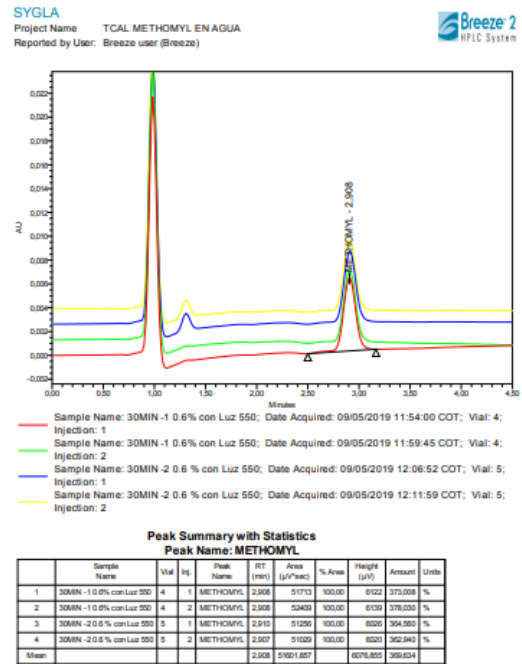
Gráfica 127. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.6 a 75 min 550°C.



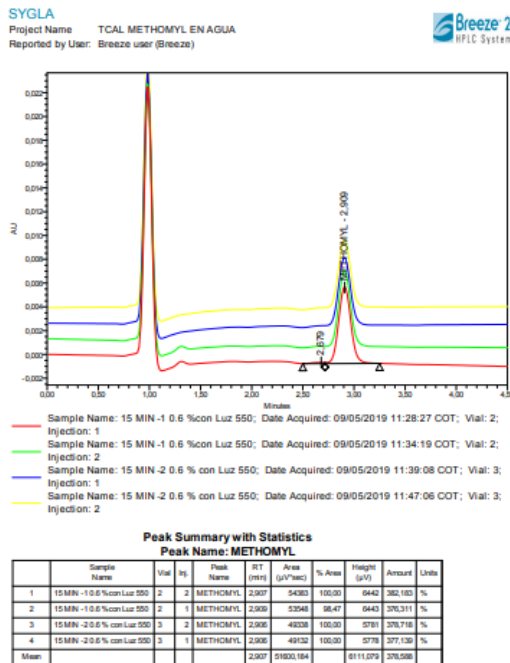
Gráfica 128. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.6 a 90 min 550°C.



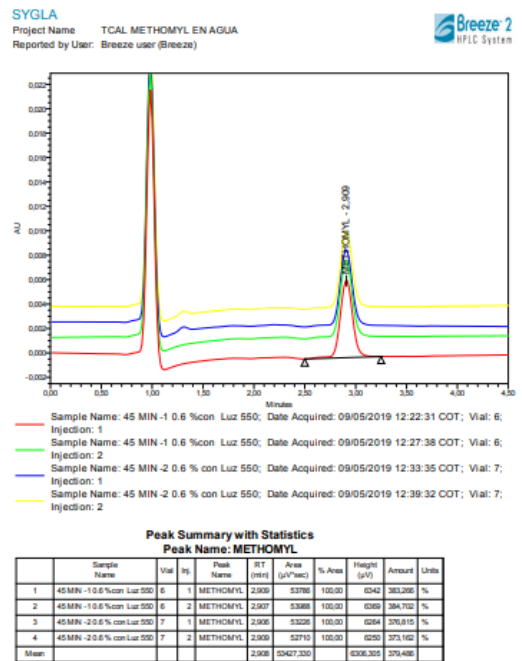
Gráfica 130. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.6 a 30 min 550°C.



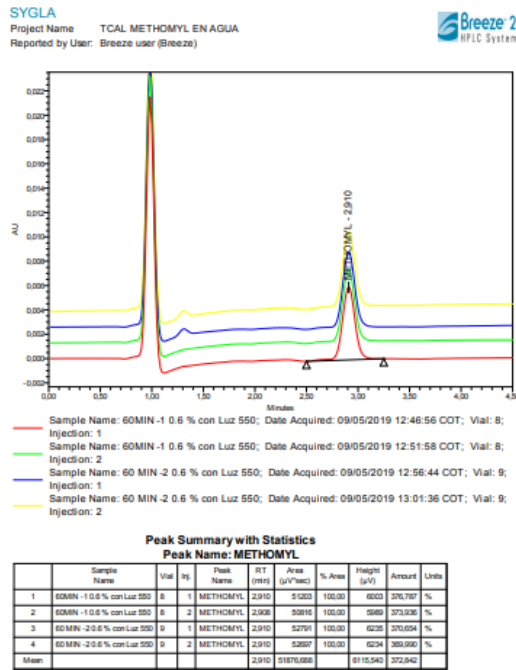
Gráfica 129. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.6 a 15 min 550°C.



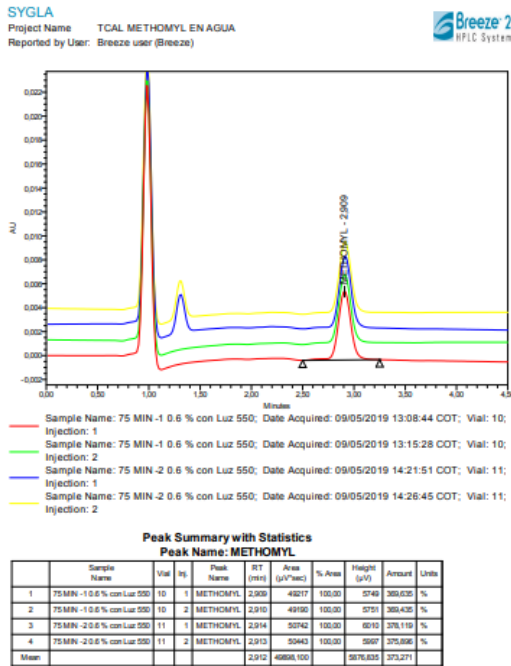
Gráfica 131. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.6 a 45 min 550°C.



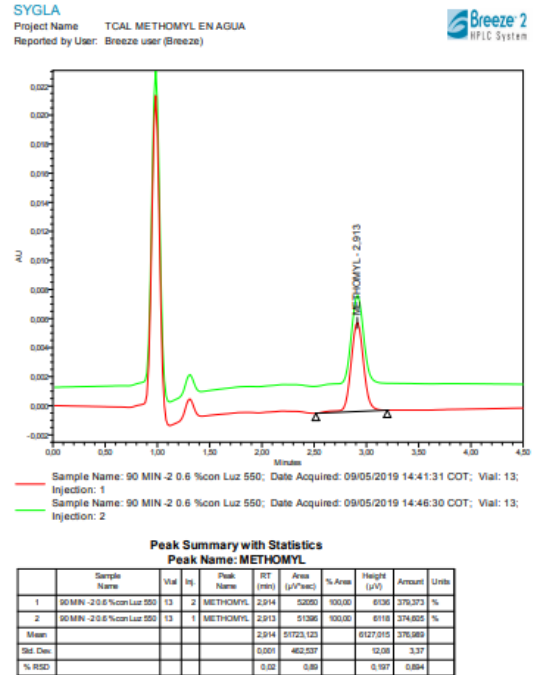
Gráfica 132. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.6 a 60 min 550°C.



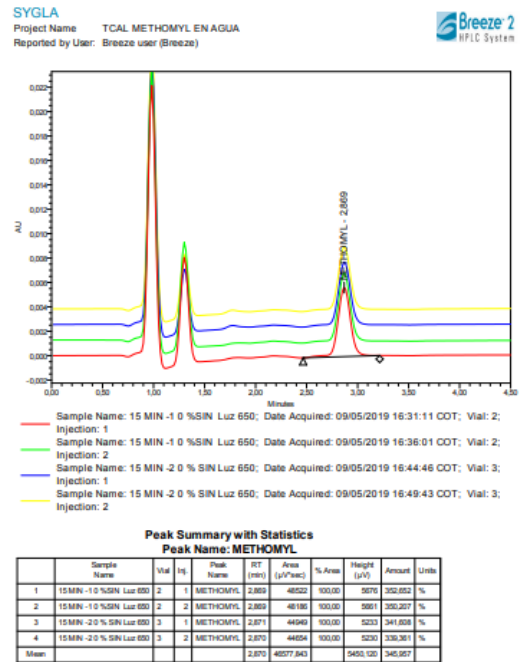
Gráfica 133. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.6 a 75 min 550°C.



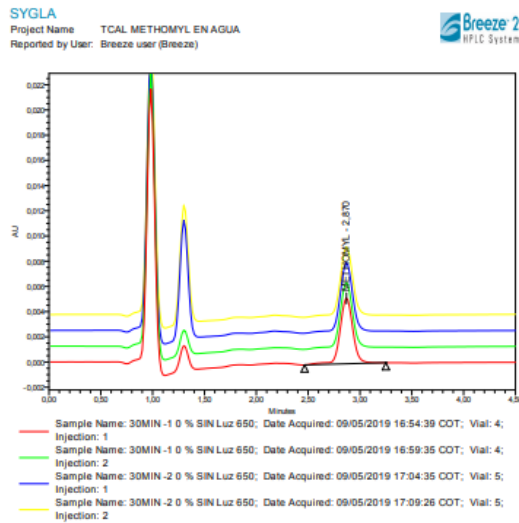
Gráfica 134. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.6 a 90 min 550°C.



Gráfica 135. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.0 a 15 min 650°C.



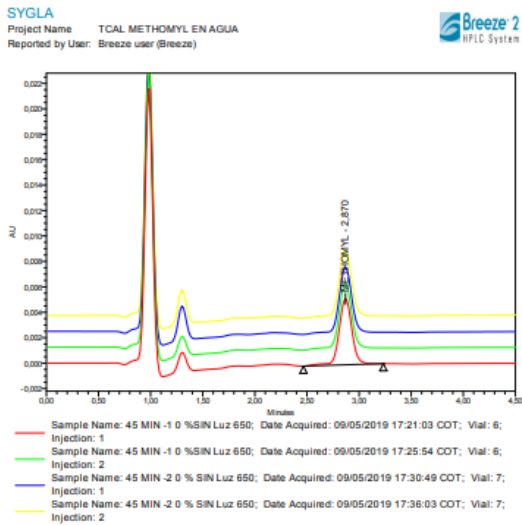
Gráfica 136. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.0 a 30 min 650°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	IS	Peak Name	RT (min)	Area (µV²sec)	%Area	Height (µV)	Amount	Units
1 30MIN -1 0 % SIN Luz 650	4	1	METHOMYL	2.870	44490	100.00	5218	324.034	%
2 30MIN -1 0 % SIN Luz 650	4	2	METHOMYL	2.869	44338	100.00	5212	333.423	%
3 30MIN -2 0 % SIN Luz 650	5	1	METHOMYL	2.869	46763	100.00	5468	335.720	%
4 30MIN -2 0 % SIN Luz 650	5	2	METHOMYL	2.871	46824	100.00	5464	336.013	%
Mean				2.870	45592.389		5352.222	334.566	

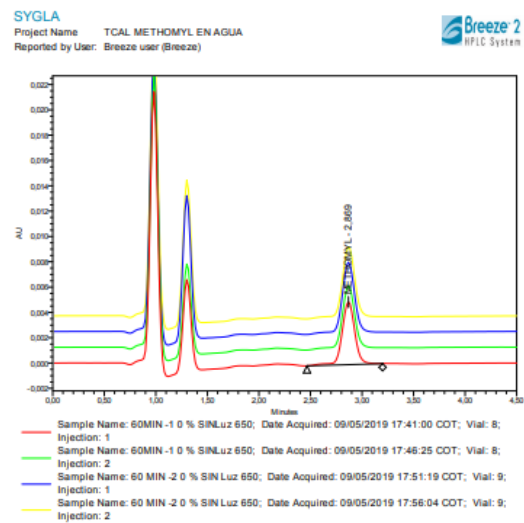
Gráfica 137. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.0 a 45 min 650°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	IS	Peak Name	RT (min)	Area (µV²sec)	%Area	Height (µV)	Amount	Units
1 45MIN -1 0 % SIN Luz 650	6	1	METHOMYL	2.870	44580	100.00	5215	331.832	%
2 45MIN -1 0 % SIN Luz 650	6	2	METHOMYL	2.869	44767	100.00	5217	332.949	%
3 45MIN -2 0 % SIN Luz 650	7	1	METHOMYL	2.869	44531	100.00	5227	334.443	%
4 45MIN -2 0 % SIN Luz 650	7	2	METHOMYL	2.868	44783	100.00	5237	336.332	%
Mean				2.869	44667.752		5224.025	333.839	

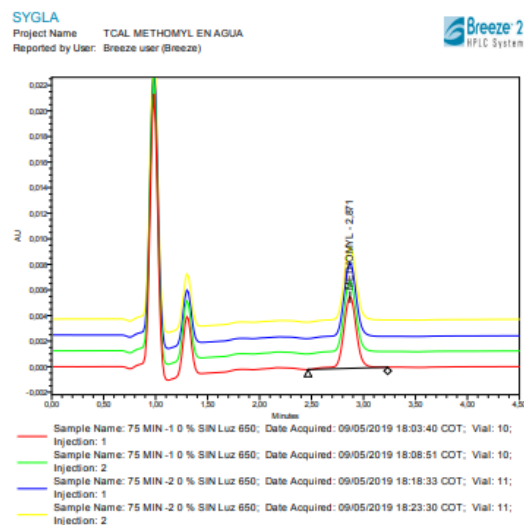
Gráfica 138. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.0 a 60 min 650°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	IS	Peak Name	RT (min)	Area (µV²sec)	%Area	Height (µV)	Amount	Units
1 60MIN -1 0 % SIN Luz 650	8	1	METHOMYL	2.869	42425	100.00	4885	315.585	%
2 60MIN -1 0 % SIN Luz 650	8	2	METHOMYL	2.869	42317	100.00	4882	315.342	%
3 60 MIN -2 0 % SIN Luz 650	9	1	METHOMYL	2.869	47791	100.00	5607	331.583	%
4 60 MIN -2 0 % SIN Luz 650	9	2	METHOMYL	2.870	47241	100.00	5597	327.775	%
Mean				2.869	46928.586		5281.371	322.676	

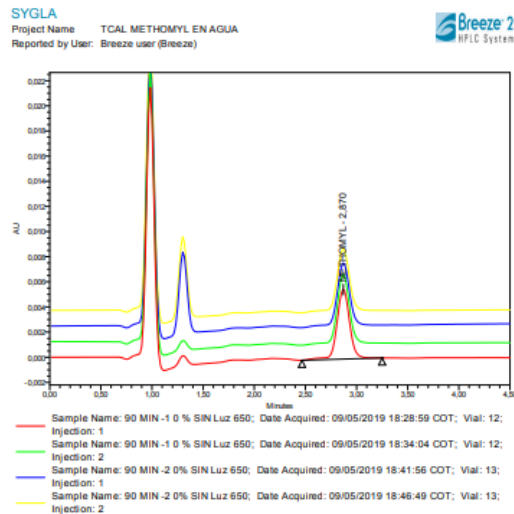
Gráfica 139. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.0 a 75 min 650°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	IS	Peak Name	RT (min)	Area (µV²sec)	%Area	Height (µV)	Amount	Units
1 75MIN -1 0 % SIN Luz 650	10	1	METHOMYL	2.871	47988	100.00	5602	342.764	%
2 75MIN -1 0 % SIN Luz 650	10	2	METHOMYL	2.869	47793	100.00	5604	343.759	%
3 75 MIN -2 0 % SIN Luz 650	11	1	METHOMYL	2.871	46533	100.00	5606	332.521	%
4 75MIN -2 0 % SIN Luz 650	11	2	METHOMYL	2.870	46398	100.00	5618	331.417	%
Mean				2.870	46642.156		5712.515	337.815	

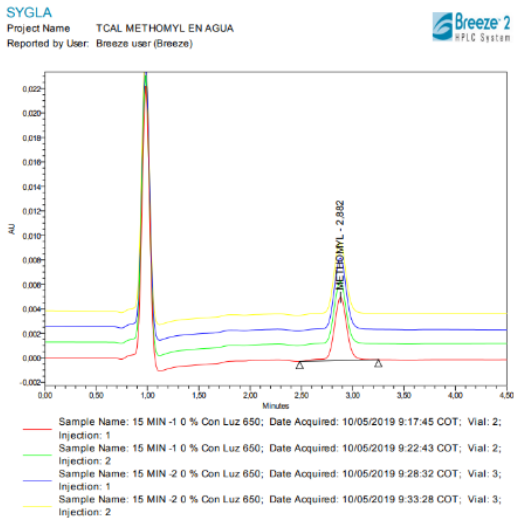
Gráfica 140. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.0 a 90 min 650°C.



Peak Summary with Statistics
 Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µg*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 90 MIN -1 0 % SIN Luz 650	12	1	METHOMYL	2.870	49439	100.00	8655	302.788	%
2 90 MIN -1 0 % SIN Luz 650	12	2	METHOMYL	2.870	49281	100.00	8655	301.940	%
3 90 MIN -2 0% SIN Luz 650	13	1	METHOMYL	2.871	40940	100.00	8038	328.290	%
4 90 MIN -2 0% SIN Luz 650	13	2	METHOMYL	2.870	40889	100.00	8017	328.222	%
Mean				2.870	45991.700		8268.001	328.810	

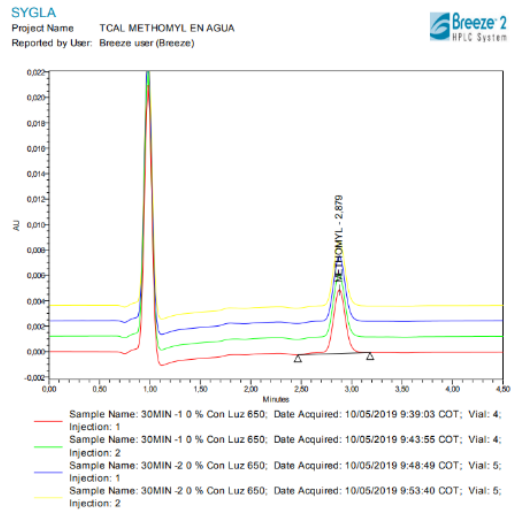
Gráfica 141. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.0 a 15 min 650°C.



Peak Summary with Statistics
 Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µg*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 15 MIN -1 0% Con Luz 650	2	1	METHOMYL	2.882	44277	100.00	8180	337.122	%
2 15 MIN -1 0% Con Luz 650	2	2	METHOMYL	2.877	44109	100.00	8198	337.042	%
3 15 MIN -2 0% Con Luz 650	3	1	METHOMYL	2.878	50296	100.00	9194	353.864	%
4 15 MIN -2 0% Con Luz 650	3	2	METHOMYL	2.876	50242	100.00	9022	357.044	%
Mean				2.879	47213.382		8538.741	337.423	

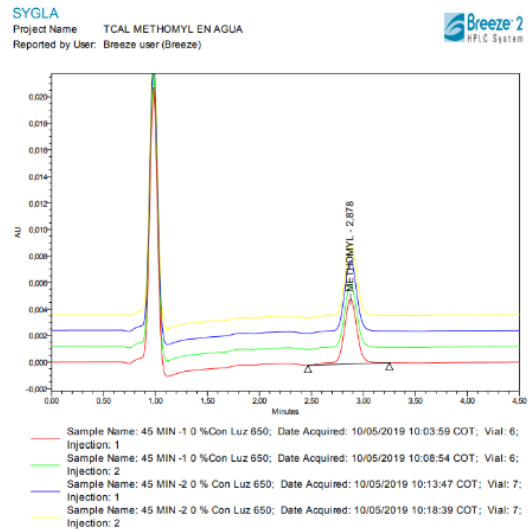
Gráfica 142. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.0 a 30 min 650°C.



Peak Summary with Statistics
 Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µg*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 30MIN -1 0% Con Luz 650	4	1	METHOMYL	2.870	42772	100.00	8005	332.854	%
2 30MIN -1 0% Con Luz 650	4	2	METHOMYL	2.870	43170	100.00	8037	337.354	%
3 30MIN -2 0% Con Luz 650	5	1	METHOMYL	2.877	44987	100.00	8237	335.217	%
4 30MIN -2 0% Con Luz 650	5	2	METHOMYL	2.876	44622	100.00	8236	335.176	%
Mean				2.877	43052.738		8136.195	335.168	

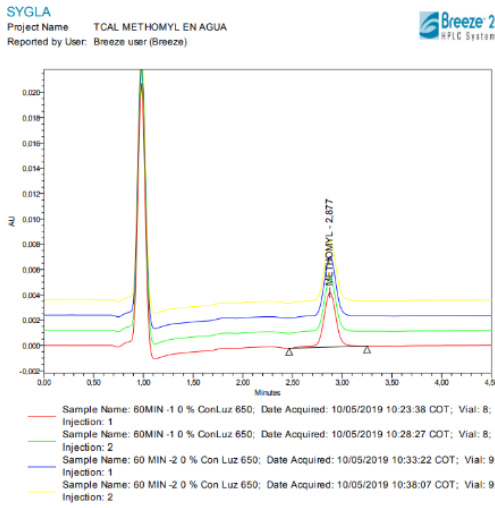
Gráfica 143. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.0 a 45 min 650°C.



Peak Summary with Statistics
 Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µg*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 45 MIN -1 0% Con Luz 650	6	1	METHOMYL	2.878	42424	100.00	4912	334.968	%
2 45 MIN -1 0% Con Luz 650	6	2	METHOMYL	2.878	41733	100.00	4886	335.636	%
3 45 MIN -2 0% Con Luz 650	7	1	METHOMYL	2.878	49035	100.00	5399	338.932	%
4 45 MIN -2 0% Con Luz 650	7	2	METHOMYL	2.878	45985	100.00	5403	340.786	%
Mean				2.878	43919.360		5148.288	336.933	

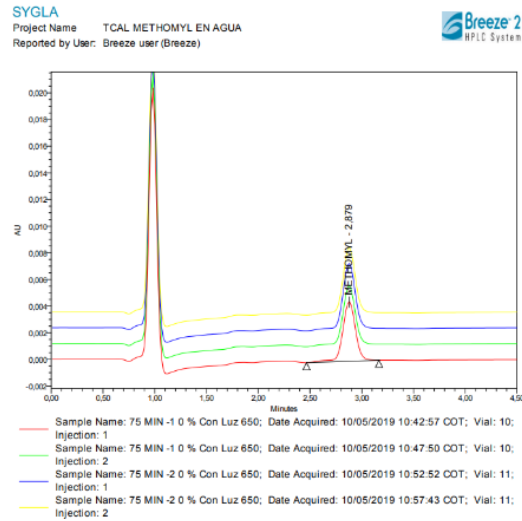
Gráfica 144. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.0 a 60 min 650°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 60MIN -1 0 % ConLuz 650	8	1	METHOMYL	2.877	37417	100.00	4324	236.937	%
2 60MIN -1 0 % ConLuz 650	8	2	METHOMYL	2.878	37359	100.00	4334	336.284	%
3 60 MIN -2 0 % Con Luz 650	9	1	METHOMYL	2.877	41483	100.00	4810	327.834	%
4 60 MIN -2 0 % Con Luz 650	9	2	METHOMYL	2.879	41988	100.00	4822	334.963	%
Mean				2.878	38450.874		4872.734	334.802	

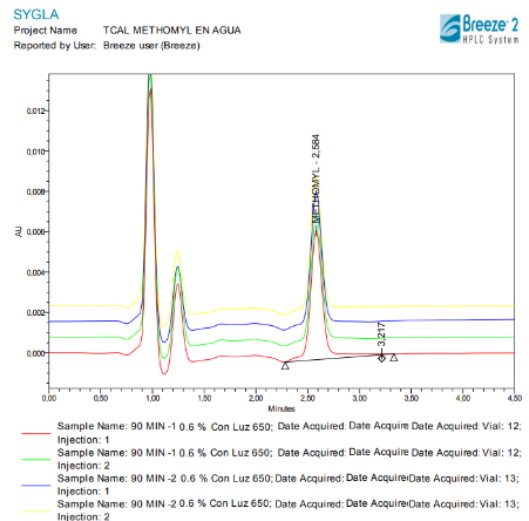
Gráfica 145. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.0 a 75 min 650°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 75 MIN -1 0 % Con Luz 650	10	1	METHOMYL	2.879	38100	100.00	4465	333.569	%
2 75 MIN -1 0 % Con Luz 650	10	2	METHOMYL	2.878	38516	100.00	4460	332.232	%
3 75 MIN -2 0 % Con Luz 650	11	1	METHOMYL	2.878	42588	100.00	4968	333.744	%
4 75 MIN -2 0 % Con Luz 650	11	2	METHOMYL	2.879	42469	100.00	4965	333.322	%
Mean				2.878	40417.343		4715.757	333.217	

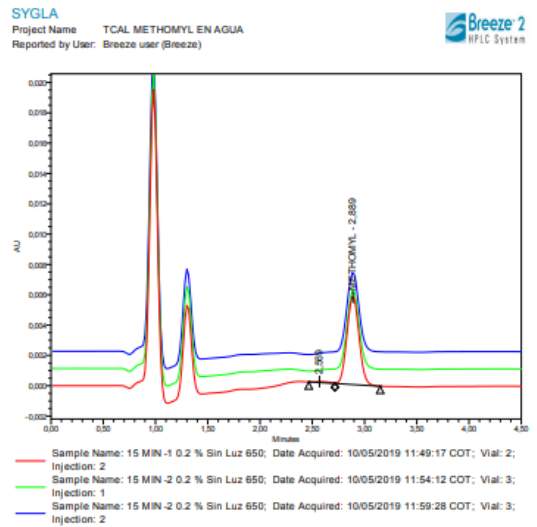
Gráfica 146. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.0 a 90 min 650°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 90 MIN -1 0.6 % Con Luz 650	12	1	METHOMYL	2.894	53781	99.92	6386	323.323	%
2 90 MIN -1 0.6 % Con Luz 650	12	2	METHOMYL	2.894	55952	99.92	6402	324.702	%
3 90 MIN -2 0.6 % Con Luz 650	13	1	METHOMYL	2.903	53954	100.00	6722	337.086	%
4 90 MIN -2 0.6 % Con Luz 650	13	2	METHOMYL	2.902	57862	98.18	6700	333.271	%
Mean				2.903	55337.482		6567.988	334.599	

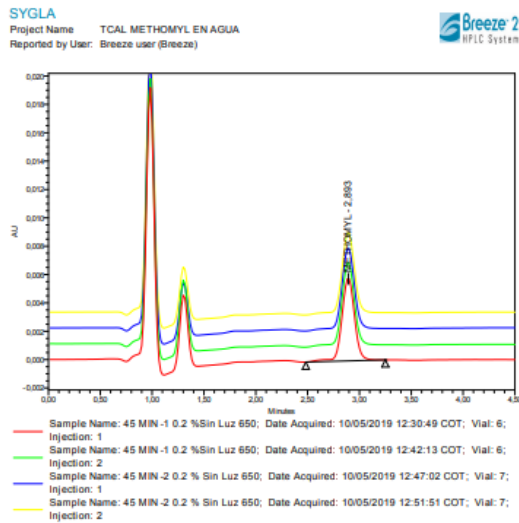
Gráfica 147. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.2 a 15 min 650°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 15 MIN -1 0.2 % Sin Luz 650	2	2	METHOMYL	2.889	46983	98.48	5803	351.262	%
2 15 MIN -2 0.2 % Sin Luz 650	3	2	METHOMYL	2.888	45301	100.00	5303	343.937	%
3 15 MIN -2 0.2 % Sin Luz 650	3	1	METHOMYL	2.890	44852	100.00	5287	343.532	%
Mean				2.889	45811.962		5464.481	345.254	
Std Dev					0.001		853.869	203.44	5.30

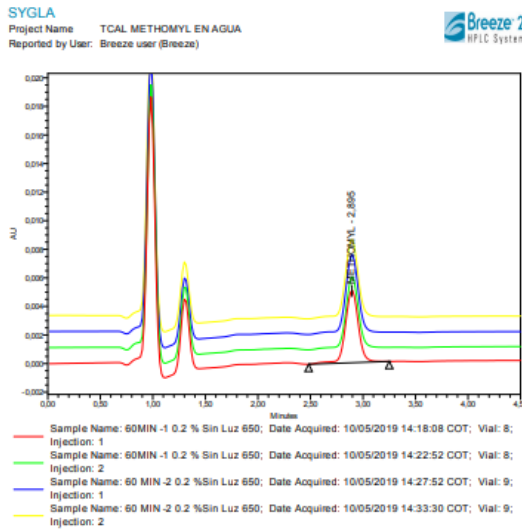
Gráfica 148. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.2 a 45 min 650°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial #	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 45 MIN-1 0.2 % Sin Luz 650	6	METHOMYL	2.895	49207	100.00	5637	333.270	%
2 45 MIN-1 0.2 % Sin Luz 650	6	METHOMYL	2.891	52077	100.00	5884	336.360	%
3 45 MIN-2 0.2 % Sin Luz 650	7	METHOMYL	2.892	48071	100.00	5744	375.237	%
4 45 MIN-2 0.2 % Sin Luz 650	7	METHOMYL	2.892	48808	100.00	5737	372.046	%
Mean			2.892	49262.019		5820.479	352.980	

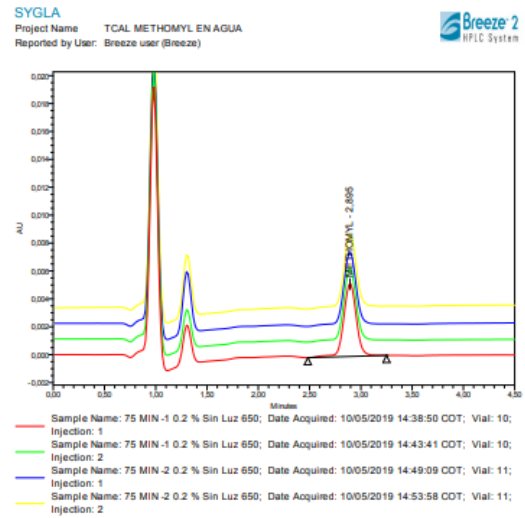
Gráfica 149. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.2 a 60 min 650°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial #	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 60 MIN-1 0.2 % Sin Luz 650	8	METHOMYL	2.892	43240	100.00	5267	328.000	%
2 60 MIN-1 0.2 % Sin Luz 650	8	METHOMYL	2.897	41973	100.00	5011	317.595	%
3 60 MIN-2 0.2 % Sin Luz 650	9	METHOMYL	2.896	49903	100.00	5487	353.000	%
4 60 MIN-2 0.2 % Sin Luz 650	9	METHOMYL	2.894	49543	100.00	5480	352.717	%
Mean			2.896	46640.386		5261.287	338.081	

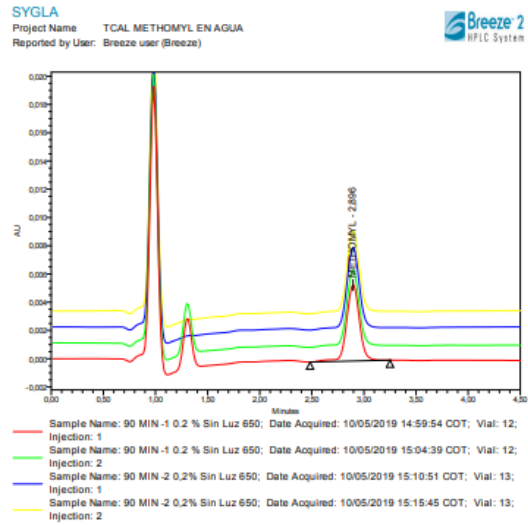
Gráfica 150. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.2 a 75 min 650°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial #	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 75 MIN-1 0.2 % Sin Luz 650	10	METHOMYL	2.892	44813	100.00	5223	335.385	%
2 75 MIN-1 0.2 % Sin Luz 650	10	METHOMYL	2.894	44695	100.00	5223	335.730	%
3 75 MIN-2 0.2 % Sin Luz 650	11	METHOMYL	2.894	44410	100.00	5229	334.186	%
4 75 MIN-2 0.2 % Sin Luz 650	11	METHOMYL	2.896	44335	100.00	5227	333.399	%
Mean			2.896	44666.432		5229.080	334.675	

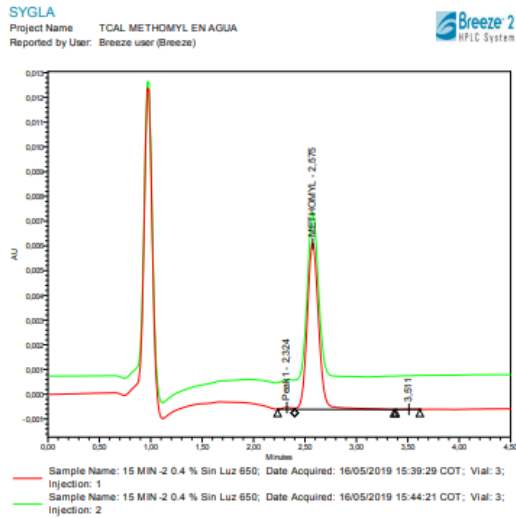
Gráfica 151. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.2 a 90 min 650°C.



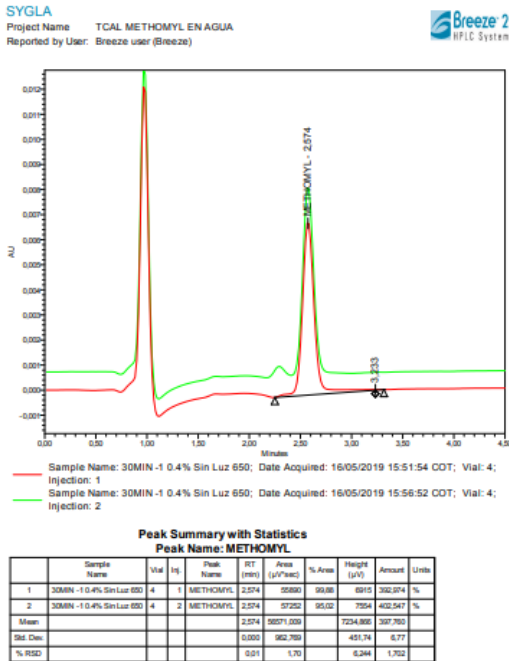
Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial #	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 90 MIN-1 0.2 % Sin Luz 650	12	METHOMYL	2.896	48135	100.00	5407	342.124	%
2 90 MIN-1 0.2 % Sin Luz 650	12	METHOMYL	2.895	48044	100.00	5405	341.440	%
3 90 MIN-2 0.2 % Sin Luz 650	13	METHOMYL	2.896	48468	100.00	5750	335.588	%
4 90 MIN-2 0.2 % Sin Luz 650	13	METHOMYL	2.896	48862	100.00	5760	338.933	%
Mean			2.896	47414.827		5580.364	339.521	

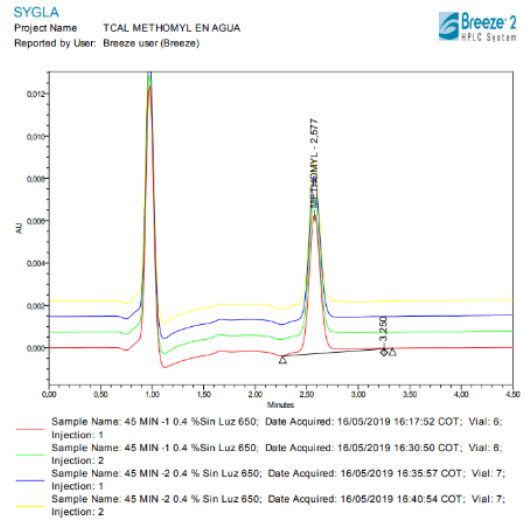
Gráfica 152. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.4 a 15 min 650°C.



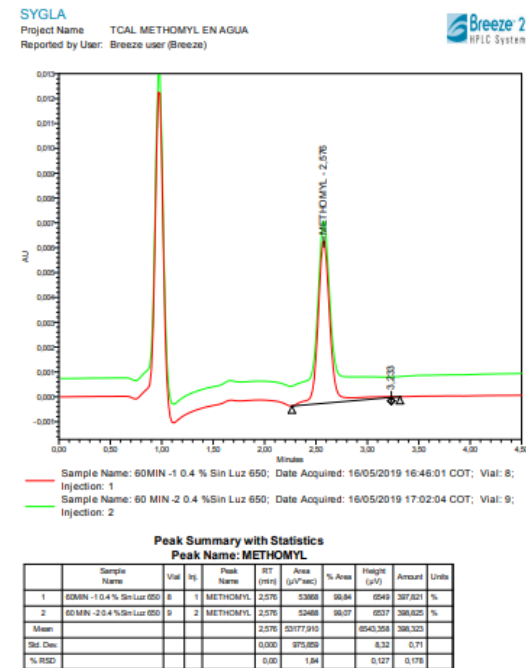
Gráfica 153. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.4 a 30 min 650°C.



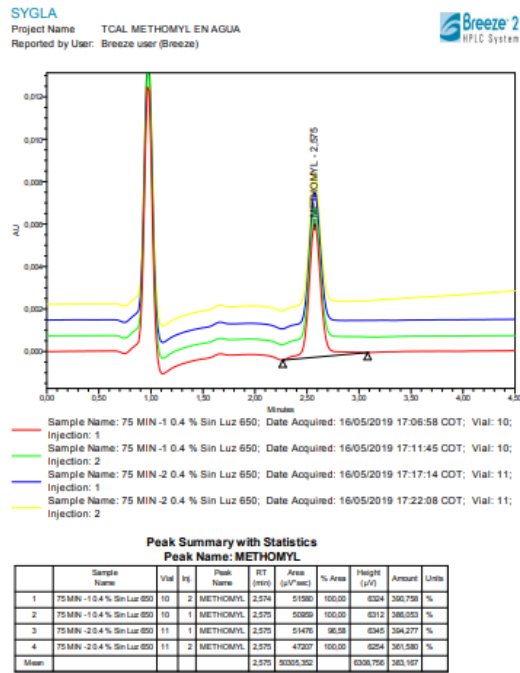
Gráfica 154. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.4 a 45 min 650°C.



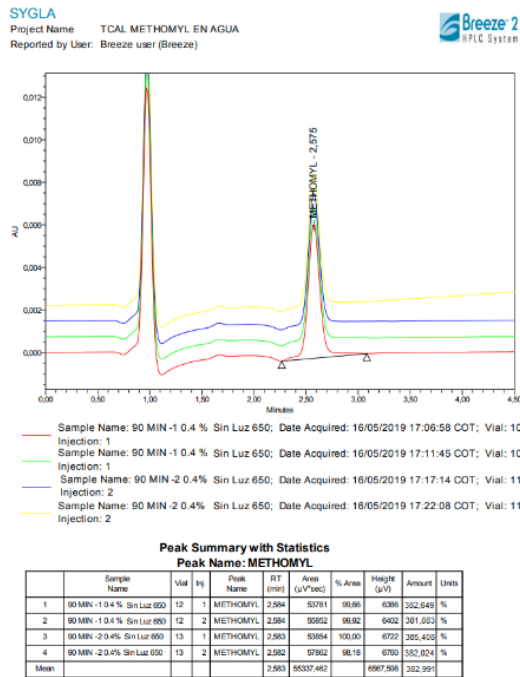
Gráfica 155. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.4 a 60 min 650°C.



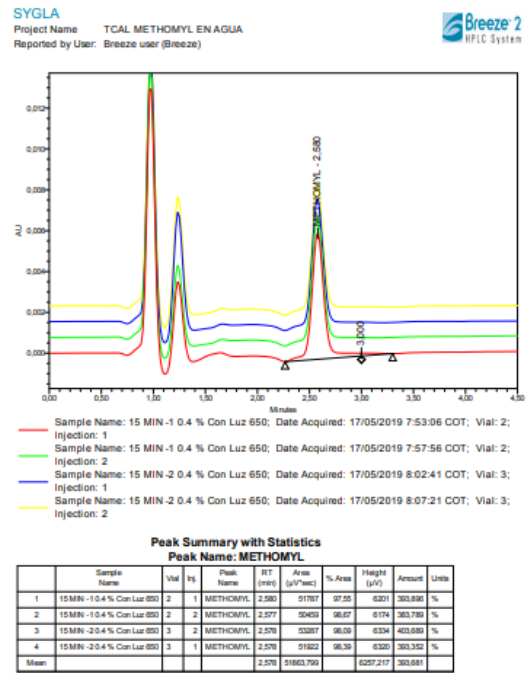
Gráfica 156. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.4 a 75 min 650°C.



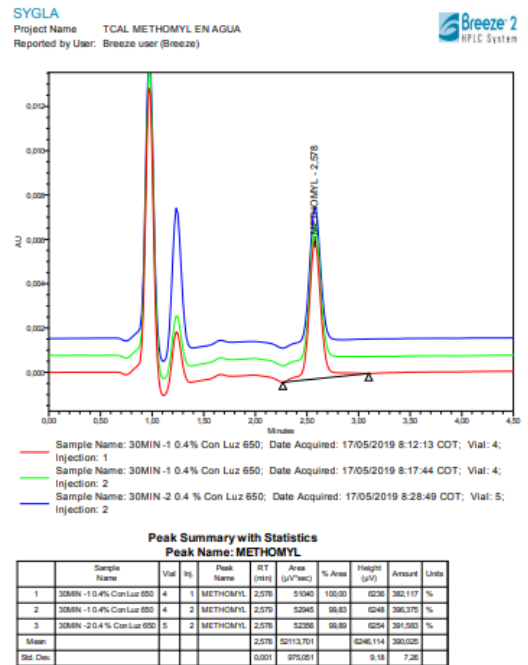
Gráfica 157. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.4 a 90 min 650°C.



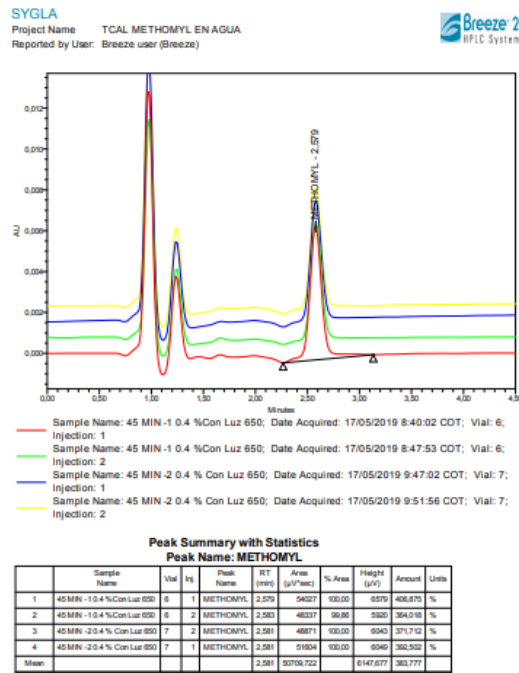
Gráfica 158. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.4 a 15 min 650°C.



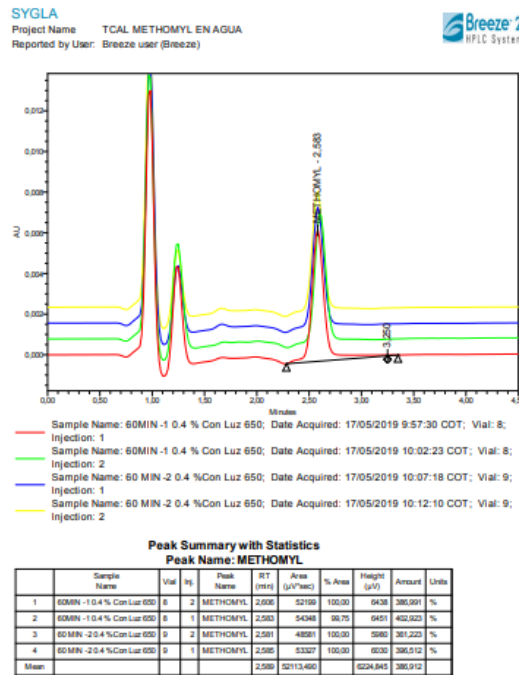
Gráfica 159. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.4 a 30 min 650°C.



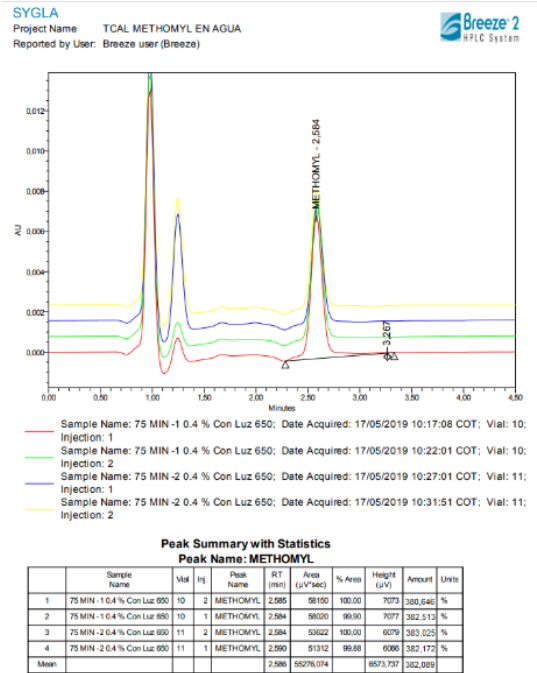
Gráfica 160. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.4 a 45 min 650°C.



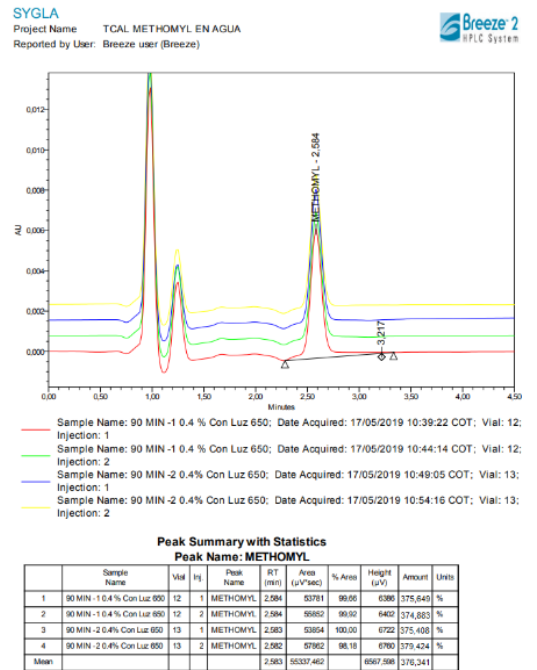
Gráfica 161. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.4 a 60 min 650°C.



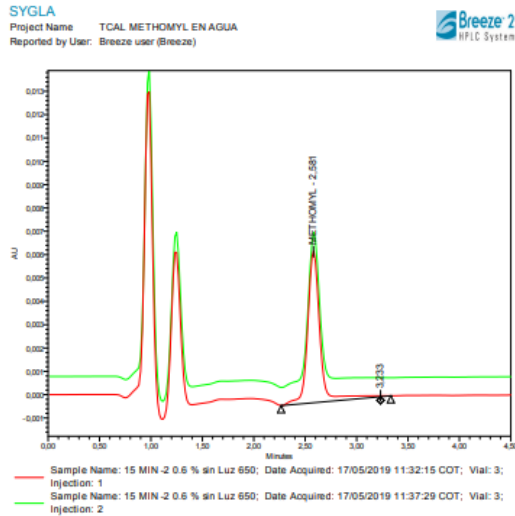
Gráfica 162. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.4 a 75 min 650°C.



Gráfica 163. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.4 a 90 min 650°C.



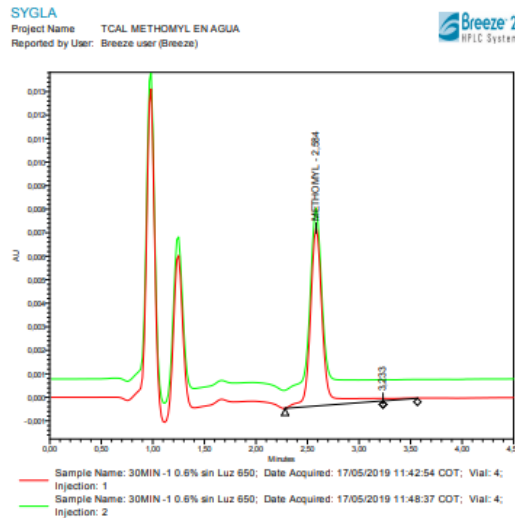
Gráfica 164. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.6 a 15 min 650°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	%Area	Height (µV)	Amount	Units
1 15MIN -2 0.6 % sin Luz 650	3	1	METHOMYL	2.581	54233	99.76	9462	413.021	%
2 15MIN -2 0.6 % sin Luz 650	3	2	METHOMYL	2.584	53988	99.67	9525	412.769	%
Mean				2.583	54013.333		9493.937	412.894	
Std Dev				0.002	21.859		0.99	0.177	
% RSD				0.08	0.04		0.108	0.040	

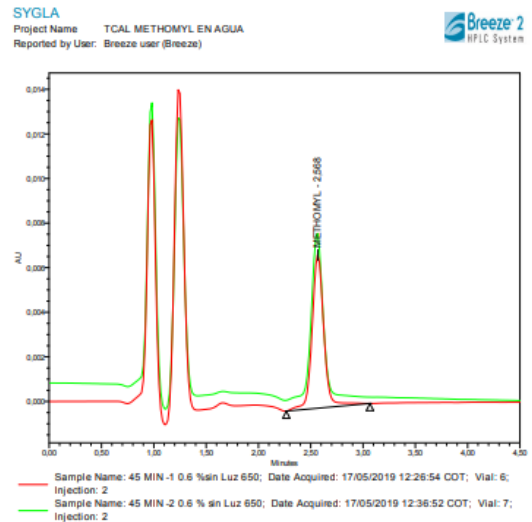
Gráfica 165. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.6 a 30 min 650°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	%Area	Height (µV)	Amount	Units
1 30MIN -1 0.6% sin Luz 650	4	2	METHOMYL	2.583	60026	96.59	7593	386.021	%
2 30MIN -1 0.6% sin Luz 650	4	1	METHOMYL	2.584	63369	98.27	7571	400.659	%
Mean				2.584	62200.875		7581.963	397.138	
Std Dev				0.001	1888.430		15.76	12.05	
% RSD				0.04	3.03		0.208	3.033	

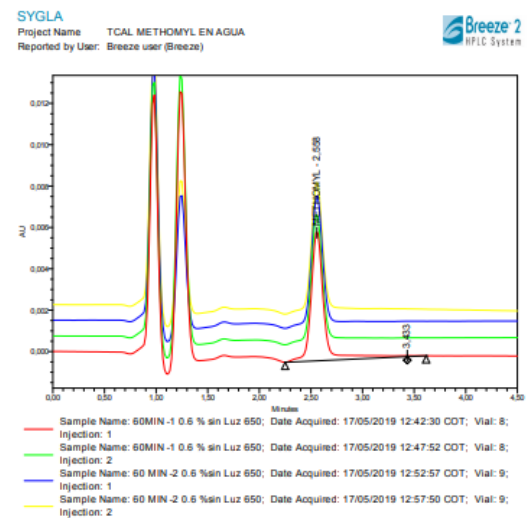
Gráfica 166. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.6 a 45 min 650°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	%Area	Height (µV)	Amount	Units
1 45MIN -1 0.6 %sin Luz 650	6	2	METHOMYL	2.568	54050	100.00	6872	407.859	%
2 45MIN -2 0.6 % sin Luz 650	7	2	METHOMYL	2.561	60951	97.43	7485	407.705	%
Mean				2.565	57421.163		7178.333	407.862	
Std Dev				0.005	4425.893		433.88	0.03	
% RSD				0.18	7.71		6.044	0.008	

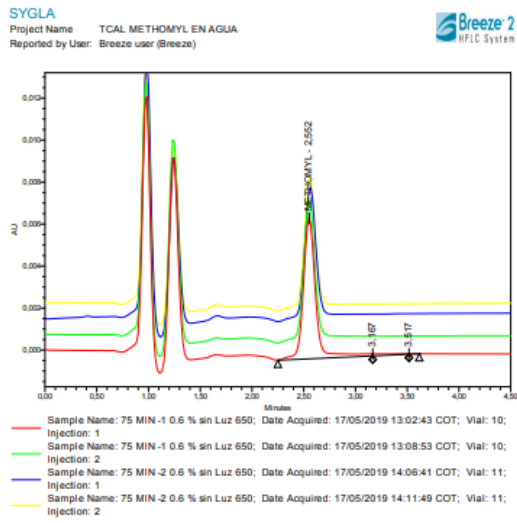
Gráfica 167. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.6 a 60 min 650°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	%Area	Height (µV)	Amount	Units
1 60MIN -1 0.6 % sin Luz 650	8	2	METHOMYL	2.559	50022	92.03	6822	378.278	%
2 60MIN -1 0.6 % sin Luz 650	8	1	METHOMYL	2.559	54412	96.52	8255	411.387	%
3 60MIN -2 0.6 %sin Luz 650	9	1	METHOMYL	2.559	51998	94.33	8259	379.562	%
4 60MIN -2 0.6 %sin Luz 650	9	2	METHOMYL	2.559	53423	97.18	8346	382.330	%
Mean				2.559	52935.890		8286.017	380.599	

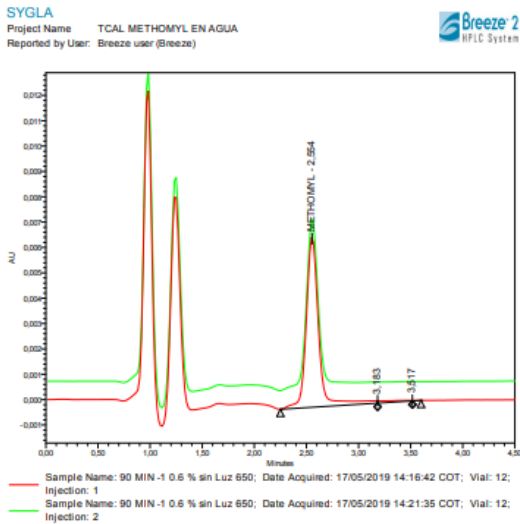
Gráfica 168. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.6 a 75 min 650°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 75 MIN -1 0.6 % sin Luz 650	10	1	METHOMYL	2.552	55401	97.07	6710	356.363	%
2 75 MIN -1 0.6 % sin Luz 650	10	2	METHOMYL	2.553	54132	96.86	6665	356.325	%
3 75 MIN -2 0.6 % sin Luz 650	11	1	METHOMYL	2.554	53980	100.00	6264	353.645	%
4 75 MIN -2 0.6 % sin Luz 650	11	2	METHOMYL	2.557	49892	98.04	6261	375.135	%
Mean				2.555	52956.928		6477.409	356.113	

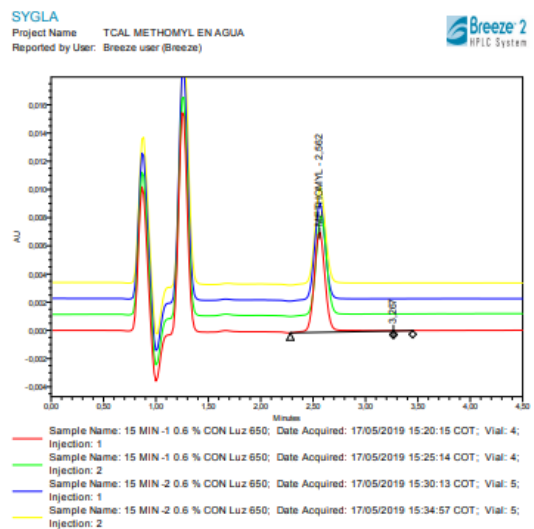
Gráfica 169. Resultado adsorción en el HPLC N/Ti=0.6 a 90 min 650°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 90 MIN -1 0.6 % sin Luz 650	12	1	METHOMYL	2.552	52920	98.28	6522	355.475	%
2 90 MIN -1 0.6 % sin Luz 650	12	2	METHOMYL	2.554	52984	97.85	6520	354.959	%
Mean				2.552	52951.988		6521.029	355.219	
Std Dev				0.001	59.724		4.92	0.42	
% RSD				0.02	0.11		0.074	0.127	

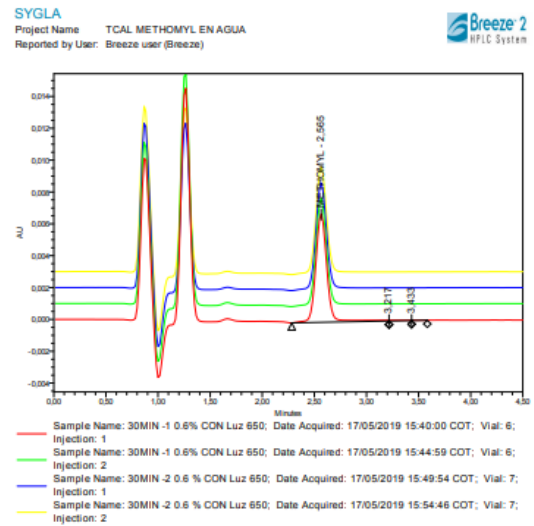
Gráfica 170. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.6 a 15 min 650°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 15 MIN -1 0.6 % CON Luz 650	4	1	METHOMYL	2.552	52383	98.88	7125	380.822	%
2 15 MIN -1 0.6 % CON Luz 650	4	2	METHOMYL	2.578	52475	98.82	7125	374.844	%
3 15 MIN -2 0.6 % CON Luz 650	5	1	METHOMYL	2.550	51207	98.59	6981	379.590	%
4 15 MIN -2 0.6 % CON Luz 650	5	2	METHOMYL	2.558	51663	98.88	6983	382.276	%
Mean				2.555	52175.669		6980.685	379.322	

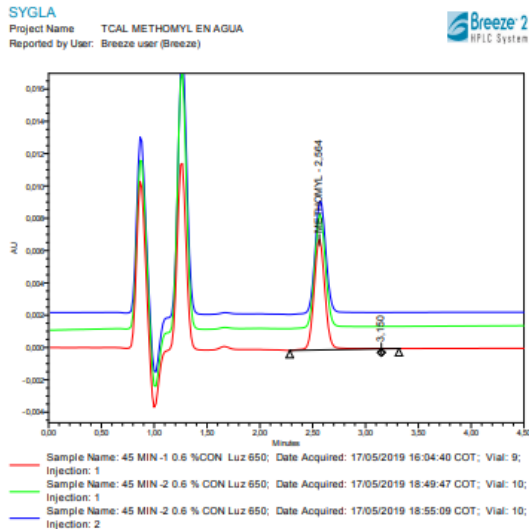
Gráfica 171. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.6 a 30 min 650°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	Inj	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
1 30 MIN -1 0.6 % CON Luz 650	6	1	METHOMYL	2.552	50778	98.85	6770	376.461	%
2 30 MIN -1 0.6 % CON Luz 650	6	2	METHOMYL	2.552	49179	99.92	6730	364.651	%
3 30 MIN -2 0.6 % CON Luz 650	7	1	METHOMYL	2.552	49629	99.87	6824	370.888	%
4 30 MIN -2 0.6 % CON Luz 650	7	2	METHOMYL	2.552	49470	99.94	6824	369.048	%
Mean				2.552	49596.063		6723.140	368.050	

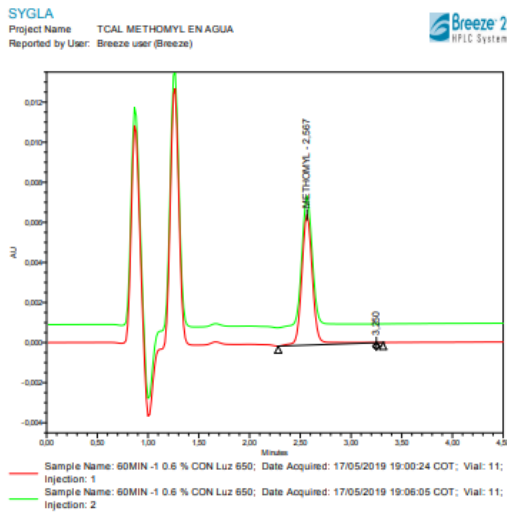
Gráfica 172. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.6 a 45 min 650°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	IS	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
45MIN-10.6%CON Luz 650	9	1	METHOMYL	2.564	48834	98.75	8239	372.298	%
45MIN-20.6%CON Luz 650	10	1	METHOMYL	2.575	48914	100.00	7028	369.891	%
45MIN-20.6%CON Luz 650	10	2	METHOMYL	2.573	51272	100.00	7010	379.759	%
Mean				2.569	82361.186		6961.676	373.028	
Std. Dev.				0.004	888.792		187.27	5.22	

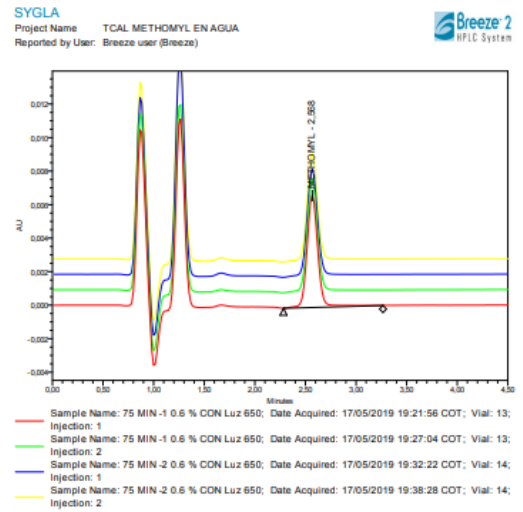
Gráfica 173. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.6 a 75 min 650°C.



Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

Sample Name	Vial	IS	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
60MIN-10.6%CON Luz 650	11	2	METHOMYL	2.567	47712	98.94	6462	355.804	%
60MIN-10.6%CON Luz 650	11	1	METHOMYL	2.567	46281	99.90	6463	361.882	%
Mean				2.567	46996.510		6462.613	358.847	
Std. Dev.				0.000	577.102		0.79	4.30	
% RSD				0.00	1.20		0.012	1.189	

Gráfica 174. Resultado degradación en el HPLC N/Ti=0.6 a 90 min 650°C.

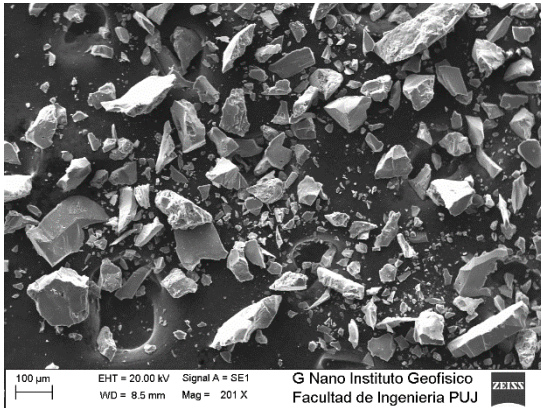


Peak Summary with Statistics
Peak Name: METHOMYL

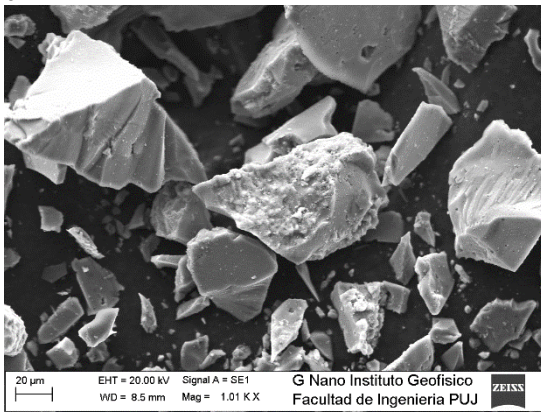
Sample Name	Vial	IS	Peak Name	RT (min)	Area (µV*sec)	% Area	Height (µV)	Amount	Units
75MIN-10.6%CON Luz 650	13	1	METHOMYL	2.568	49768	100.00	6679	359.696	%
75MIN-10.6%CON Luz 650	13	2	METHOMYL	2.567	48687	100.00	6664	361.662	%
75MIN-20.6%CON Luz 650	14	2	METHOMYL	2.567	47903	98.82	6423	361.521	%
75MIN-20.6%CON Luz 650	14	1	METHOMYL	2.567	47095	98.92	6439	362.220	%
Mean				2.567	48598.238		6543.857	363.772	

ANEXO F. RESULTADOS ANÁLISIS SEM

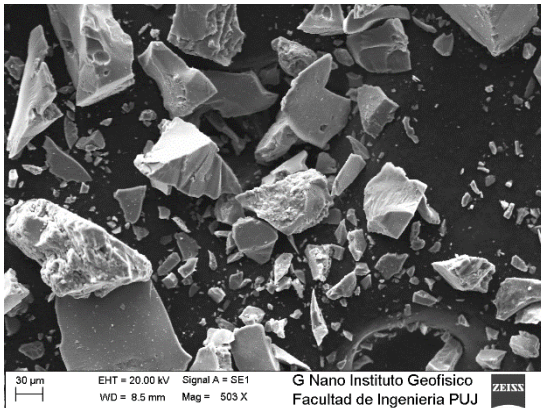
- Imagen 55. Caracterizacion SEM Ni/T: 0,2 calcinado a 450°C



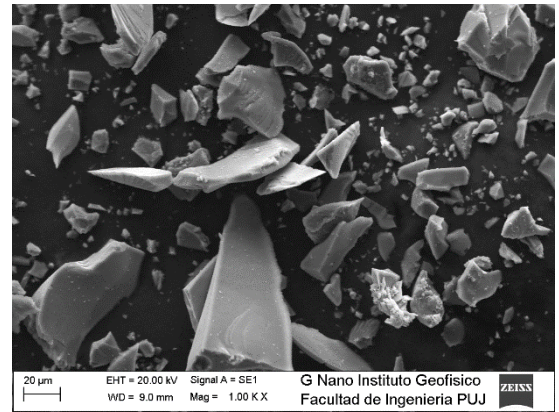
0.2



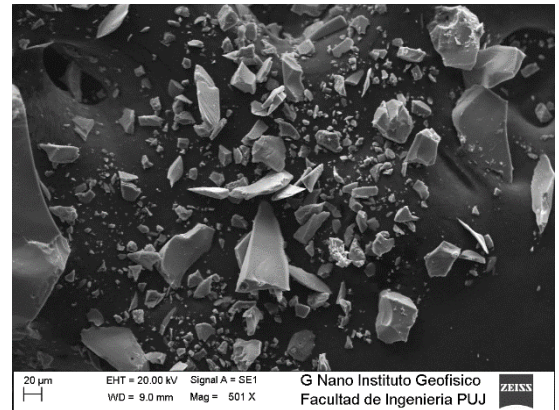
0.2



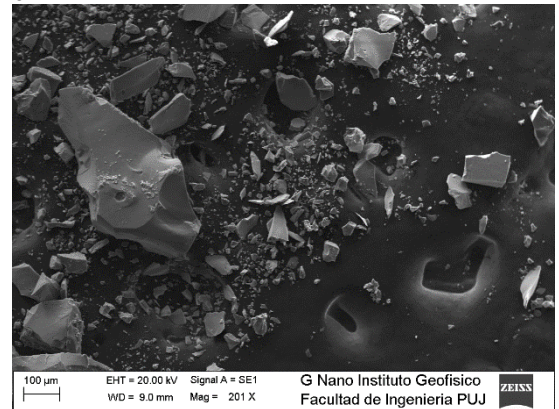
0.4



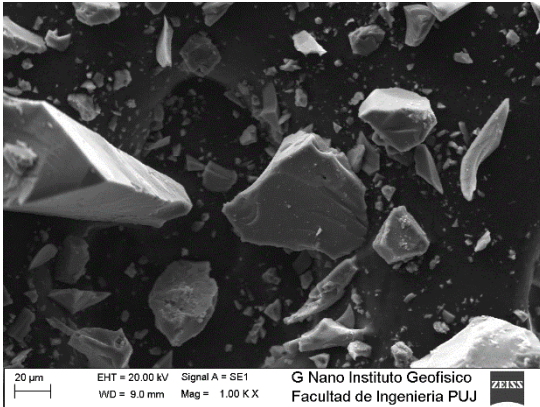
0.4



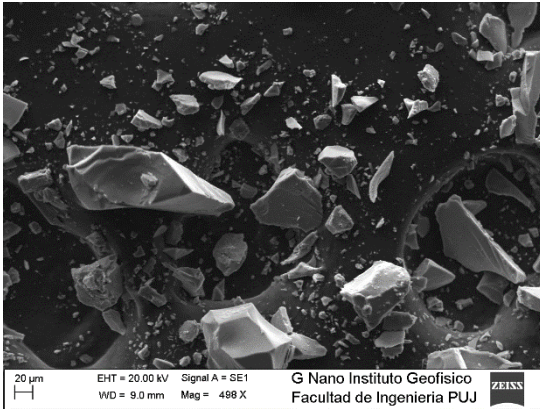
0.4



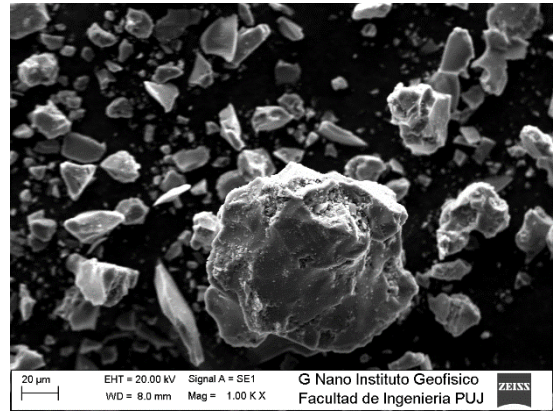
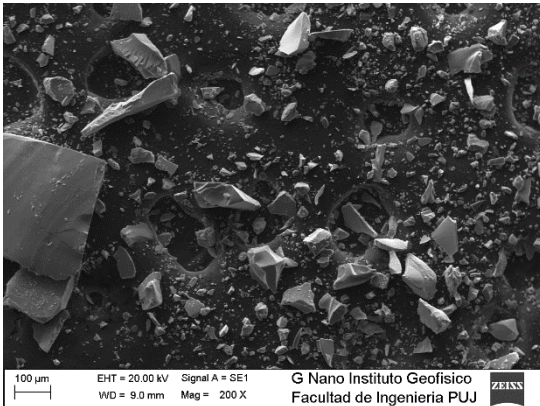
0.6



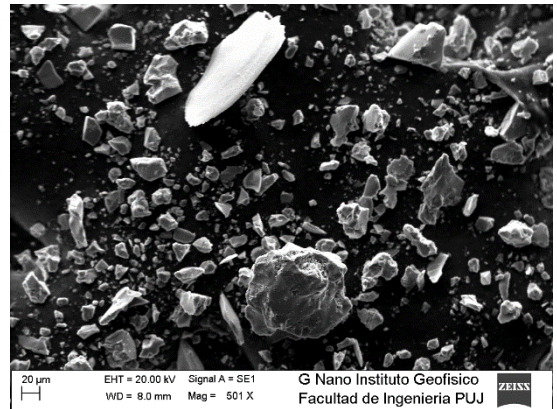
0.6



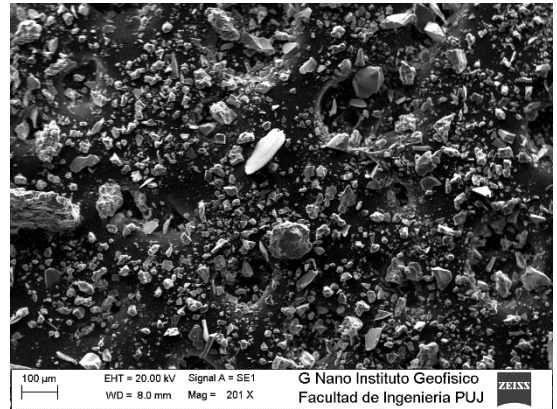
0.6



0.2

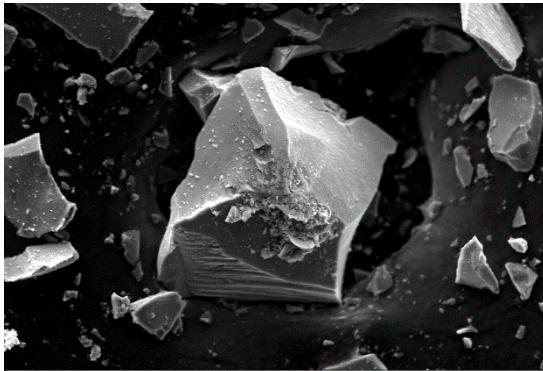


0.2

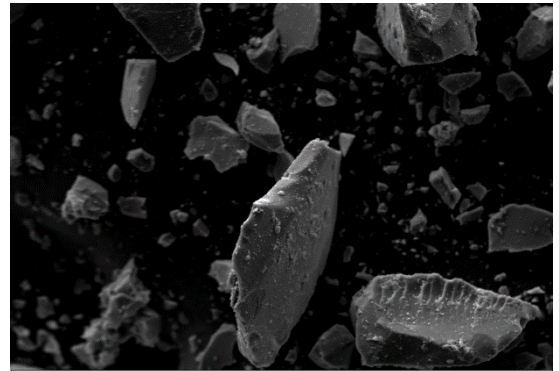


0.4

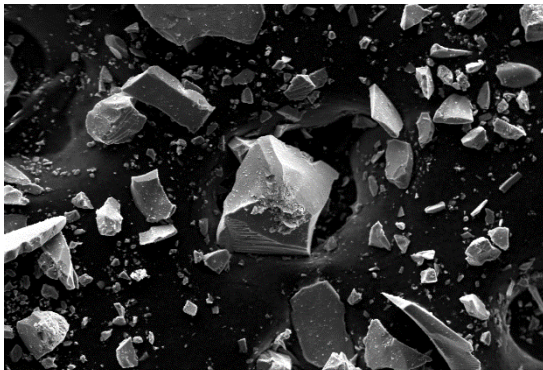
Calcinado a 550



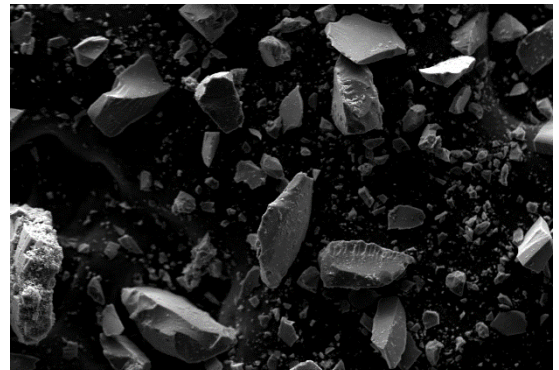
0.4



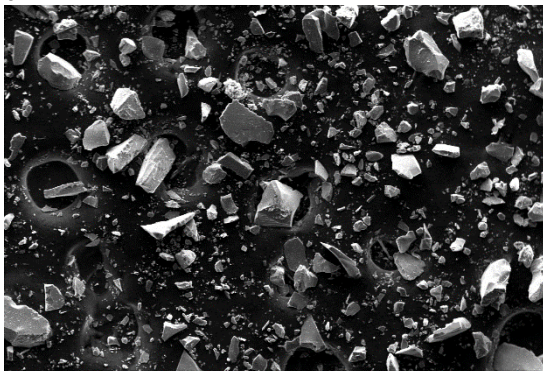
0.6



0.4



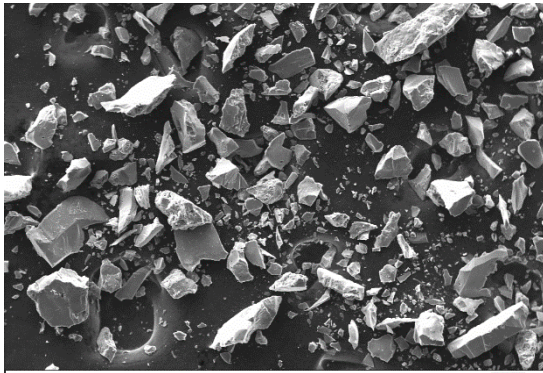
0.6



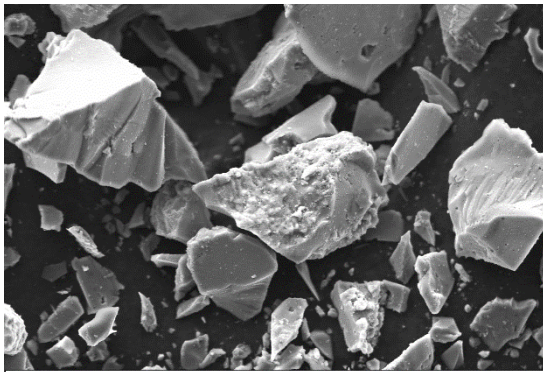
0.6



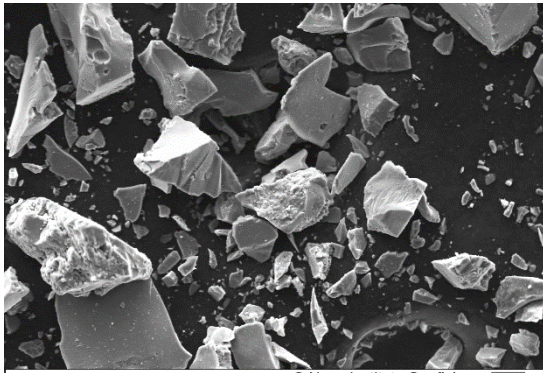
Calcinados a 650
0.2



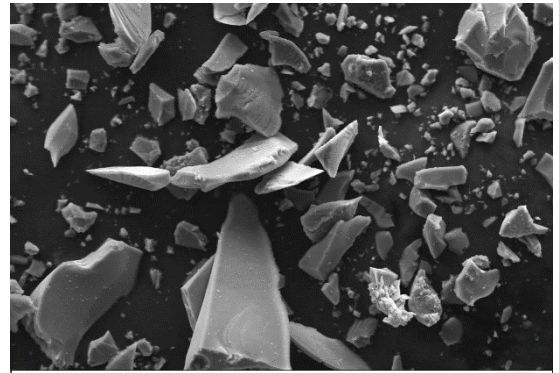
0.2



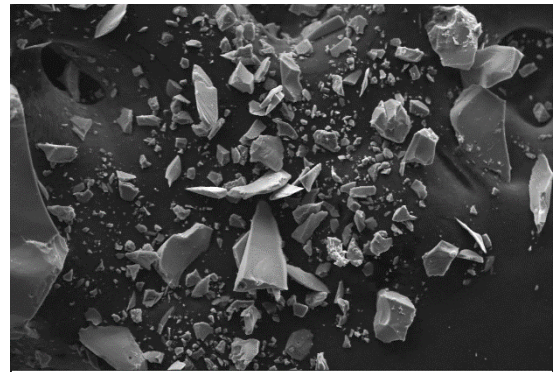
0.2



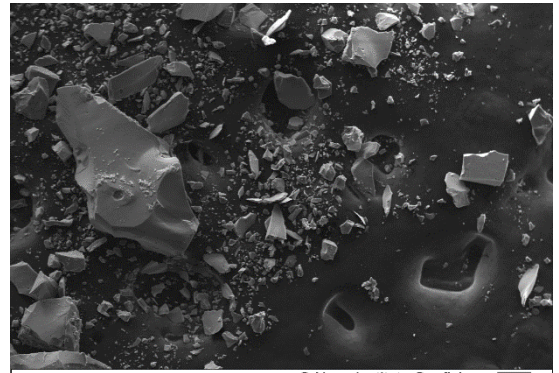
0.4



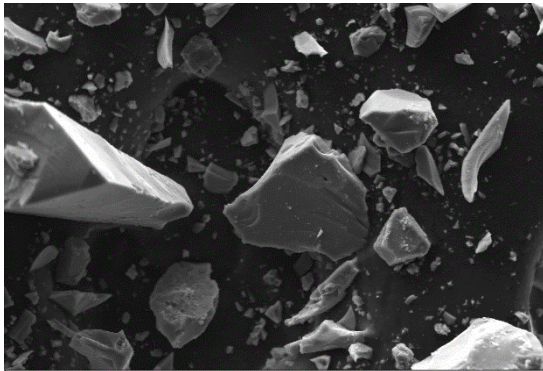
0.4



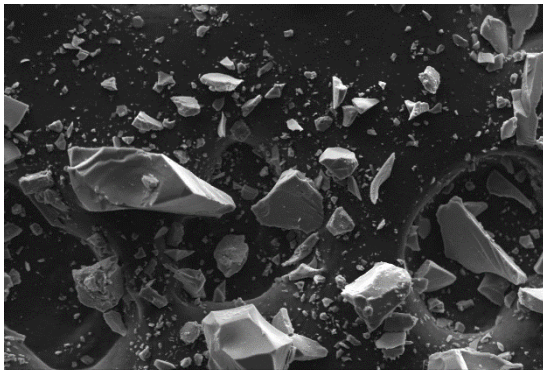
0.4



0.6



0.6



0.6

