

Eliminación de Sulfuros (S^{2-}) y Cromo (Cr^{3+}) Presentes en Aguas Residuales de la Industria

Curtiembre Mediante Tratamientos Sostenibles

Félix Camilo Muñoz Álvarez

Trabajo de Grado para Optar al título de Químico

Directora

Luz Ángela Carreño Díaz

PhD. en Química

Codirectora

Marisol Fernández Rojas

PhD. en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias Básicas

Escuela de Química

Bucaramanga

2019

Agradecimientos

A Dios por bendecirme y guiarme siempre por el mejor camino.

A las curtiembres locales por proporcionar amablemente las muestras de aguas.

A la profesora Luz Ángela Carreño por confiar en mí y en mis capacidades, gracias por brindarme la oportunidad de trabajar en el Laboratorio de Investigación en Química Sostenible (LIQS).

A Marisol Fernández por su paciencia y orientación, ya que fue una gran guía en la realización del proyecto.

A mis compañeros de laboratorio Sheylla Reyes y Daniel Cancino por la amistad, apoyo y conocimiento brindado.

A quienes aportaron su grano de arena para la realización de este proyecto.

A mis verdades amigos y amigas, quienes siempre me apoyaron en mis metas y objetivos, quienes me han dejado un número inmenso de agradables recuerdos y experiencias, gracias por depositar en mí su amistad, tiempo, consejos y total confianza.

A mi hermana Silvia Juliana Muñoz quien siempre ha sido un apoyo importante para mí, gracias por compartir mi infancia y por creer en mis capacidades desde la distancia.

Finalmente, quiero agradecer a Félix Abraham Muñoz Meza, mi padre, quien ha sido pieza fundamental en mi vida, quiero agradecerle por las cosas grandes y pequeñas que ha realizado por mí, pues este proyecto no es solo mío, es el esfuerzo y el anhelo de un padre que quiere ver salir adelante a su hijo, no solo como persona, también como profesional, quiero decirle que termina la mejor etapa de mi vida, y no solo eso, también decirle:
¡Lo logramos!

Tabla de Contenido

	Pag.
Introducción	18
1. Objetivos	20
1.1 Objetivo General	20
1.2 Objetivos Específicos.....	20
2. Marco Teórico.....	21
2.1 Curtiembre	21
2.2 Etapas críticas en el proceso de elaboración del cuero	21
2.2.1 Ribera.....	21
2.2.2 Curtido.	22
2.3 Oxidación avanzada de sulfuros catalizada con sulfato de manganeso ($MnSO_4$)	22
2.4 Determinación de la concentración de S^{2-} mediante yodometría.....	23
2.4.1 Volumetría para sulfuros.....	23
2.5 Remoción de Cr^{3+} mediante biosorción	24
2.5.1 Biosorción.....	24
2.6 Remoción de Cr^{3+} mediante el uso de un composito compuesto por poliuretano (PU)/liquido iónico (LI)	25

2.6.1 Composito.....	25
2.6.2 Poliuretano.....	26
2.6.3 Aceite de Ricino.....	26
2.6.4 Transesterificación.....	27
2.6.5 Índice de hidroxilo y valor ácido (IA).....	27
2.6.6 Líquidos iónico.....	28
2.6.7 Líquido iónico bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio [Bmim][NTf ₂].	29
2.7 Determinación de Cr ³⁺ mediante fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF) mediante el equipo Bruker S2 Picofox.....	30
2.7.1 Bruker S2 Picofox.....	30
2.7.2 Fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF).....	30
2.8 Capacidad de adsorción.....	31
2.9 Parámetros establecidos por el Ministerio de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible.....	31
3. Metodología.....	32
3.1 Toma y recolección de muestras de agua residual.....	32
3.2 Oxidación avanzada de S ²⁻ catalizada con sulfato de manganeso (MnSO ₄).....	33
3.2.1 Estandarización de la solución 0,025 N de tiosulfato de sodio (Na ₂ S ₂ O ₃).....	33
3.2.2 Estandarización de la solución 0,025 N de yodo (I ₂).....	33
3.2.3 Estandarización de soluciones patrón de sulfuro de sodio (Na ₂ S).....	33
3.2.4 Determinación de la concentración inicial de S ²⁻ en las muestras recolectadas.....	33
3.2.5 Oxidación avanzada de sulfuros.....	34
3.2.6 Determinación de la concentración de S ²⁻ de las muestras tratadas.....	34

3.3 Síntesis del composito (PU/LI) usado para la extracción de cationes metálicos de Cr^{3+}	34
3.3.1 Transesterificación del aceite de ricino (TCO).....	34
3.3.2 Determinación del índice de hidroxilo y número ácido del aceite de ricino transesterificado (TCO).....	35
3.3.3. Síntesis, purificación y caracterización del [Bmim]Cl.	35
3.3.4 Síntesis, purificación y caracterización del [Bmim][NTf ₂].	36
3.3.5 Síntesis y caracterización estructural, térmica y morfológica del composito a partir de los precursores obtenidos.....	37
3.4 Lavado, activación y caracterización estructural, térmica y morfológica de los biosorbentes usados para la extracción de cationes Cr^{3+}	38
3.5 Determinación del contenido de Cr^{3+} presente en aguas residuales de curtiembre mediante fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF) cuantificado por el equipo Bruker S2 Picofox	38
3.6 Montaje para la evaluación de los biosorbentes y espumas en el proceso de extracción de Cr^{3+}	39
4. Resultados y discusión	40
4.1 Eliminación de S^{2-} mediante oxidación avanzada catalizada con MnSO_4	40
4.1.1 Determinación de la concentración inicial de S^{2-} en las muestras recolectadas.	40
4.1.2 Oxidación avanzada de sulfuros.	42
4.1.3 Determinación de la concentración de S^{2-} en las muestras oxidadas.....	43
4.2 Caracterización del composito (PU/LI) a partir de los precursores obtenidos	44
4.2.1 Caracterización del aceite de ricino transesterificado (TCO).	44

4.2.2 Determinación del índice de hidroxilo y número ácido del aceite de ricino transesterificado (TCO).....	47
4.2.3. Caracterización del [Bmim]Cl mediante FTIR, RMN y TGA.	47
4.2.4 Caracterización del [Bmim][NTf ₂] mediante FTIR, RMN y TGA.....	52
4.2.5 Caracterización estructural, térmica y morfológica del composito a partir de los precursores obtenidos.	57
4.3 Caracterización estructural, térmica y morfológica del bagazo de caña activado químicamente.....	64
4.4 Concentración de Cr ³⁺ presente en la muestra de agua residual.....	71
4.5 Resultados de las pruebas de remoción de Cr ³⁺ mediante el uso de los materiales evaluados	72
4.5.1 Capacidad de adsorción de los materiales.	72
4.5.2 Variación de la cantidad de material.....	73
4.5.3 Variación del tiempo y flujo de la muestra.....	75
4.5.4 Variación del pH de la muestra.....	76
4.5.5 Ensayo de saturación.....	78
5. Conclusiones.....	80
6. Recomendaciones	79
Referencias Bibliográficas	81
Apéndices.....	90

Lista de Tablas

	Pag.
Tabla 1. Valores límites permisibles para S^{2-} y Cr^{3+} establecidos por el IDEAM en aguas residuales de curtiembre (tomado de: resolución 0631 marzo del 2015)	32
Tabla 2. Montajes de reflujo usados para determinar el índice de hidroxilo y número ácido del TCO.....	35
Tabla 3. Parámetros del equipo Bruker S2 Picofox para la determinación de Cr^{3+}	39
Tabla 4. Pruebas de remoción de Cr^{3+}	40
Tabla 5. Determinación de la concentración de S^{2-} presentes en las muestras de agua residual de curtiembre	41
Tabla 6. Determinación de la concentración de S^{2-} presente en aguas residuales tratadas mediante oxidación.....	43
Tabla 7. Caracterización de las bandas del FTIR del CO, TEA y TCO.	45
Tabla 8. Resultados de las valoraciones con solución de KOH 0,4 N	47
Tabla 9. Asignación de las tensiones del espectro FTIR del [Bmim]Cl.....	48
Tabla 10. Asignación de señales de los espectros de 1H -RMN y ^{13}C -RMN del [Bmim]Cl.....	52
Tabla 11. Asignación de señales del FTIR del [Bmim][NTf ₂]	53
Tabla 12. Asignación de señales de los espectros 1H -RMN y ^{13}C -RMN del [Bmim][NTf ₂].....	57
Tabla 13. Rendimientos obtenidos en la síntesis de ambas espumas	58

Tabla 14. Asignación de números de onda los FTIR obtenidos de la Espuma Blanco y Composito.....	60
Tabla 15. Caracterización de las bandas de FTIR del Bagazo de Caña, BA y BB.....	66
Tabla 16. Capacidad de adsorción de los bagazos BA y BB en solución patrón de cromo	73
Tabla 17. Capacidad de adsorción de la espuma blanco y el composito, Blanco y LI en soluciones patrón de cromo	73
Tabla 18. Ensayo de remoción de cromo con cantidad de material filtrante variable	75
Tabla 19. Prueba de remoción de cromo con tiempo variable y flujo	76
Tabla 20. Remoción de cromo variando el pH para los materiales BA y BB	77
Tabla 21. Remoción de cromo variando el pH para los materiales Blanco y el Composito	77
Tabla 22. Ensayo de saturación de los materiales.....	79
Tabla 23. Determinación de la concentración de S ²⁻ presente en las soluciones patrón.....	92

Lista de Figuras

	Pag.
Figura 1. Reacción de oxidación de sulfuros en presencia de un catalizador de $MnSO_4$ (tomado de: (Afanador & Gaitan, 2007)).....	22
Figura 2. Composición de materiales lignocelulósicos (tomado de: (Arias-Ortiz & Meneses-Cruz, 2016)).....	25
Figura 3. Reacción de poliadición del poliuretano (tomado de: (Sharmin & Zafar, 2012)).....	26
Figura 4. Estructura del triglicérido del aceite de ricino (tomado de: (García-cota, Cruz-González, & Sánchez-Daza, 2009)).....	26
Figura 5. Reacción general de una transesterificación con uso de catalizador (tomado de: (Schuchardt et al., 1998)).....	27
Figura 6. Reacción general de una transesterificación de un triglicérido con catalizador (tomado de: (Ferreira, Lemos Cardoso, & da Silva, 2012)).....	27
Figura 7. Estructura del líquido iónico [Bmim][NTf ₂] (tomado de: (Cheng et al., 2018)).....	29
Figura 8. Principio del equipo Bruker S2 Picofox basado en TXRF (tomado de: (Bruker, 2018)).	30
Figura 9. Síntesis del [Bmim]Cl (tomado de: (Dharaskar et al., 2016)).....	36
Figura 10. Reacción de intercambio iónico entre el [Bmim]Cl y el Li[NTf ₂] (tomado de: (Dutton, 2010).	37

Figura 11. Proceso de oxidación avanzada de sulfuros con el uso de $MnSO_4$.	42
Figura 12. Mezcla de mono- y di- gliceridos obtenidos a partir de la transesterificación del CO.	44
Figura 13. Caracterización FTIR del TCO y sus precursores.	46
Figura 14. Espectro FTIR del [Bmim]Cl.	49
Figura 15. Termograma del [Bmim]Cl.	50
Figura 16. Espectro 1H -RMN del [Bmim]Cl.	51
Figura 17. Espectro ^{13}C -RMN del [Bmim]Cl.	51
Figura 18. Espectro FTIR del [Bmim][NTf ₂].	54
Figura 19. Termograma del [Bmim][NTf ₂].	55
Figura 20. Espectro 1H -RMN del [Bmim][NTf ₂].	56
Figura 21. Espectro ^{13}C -RMN del [Bmim][NTf ₂].	56
Figura 22. Composito sintetizado con presencia de LI.	58
Figura 23. Espectro FTIR de la espuma Blanco y del Composito.	60
Figura 24. Termograma de la espuma Blanco.	61
Figura 25. Termograma del Composito.	62
Figura 26. Micrografías SEM obtenidas de la espuma Blanco (a) 150x, (b) 2000x.	63
Figura 27. Micrografías SEM obtenidas del Composito (a) 150x, (b) 2000x.	63
Figura 28. Bagazo de caña sin activar (a) y activado químicamente (b) de izquierda a derecha: (b-1) lavado con HCl, (b-2) lavado con NaOH.	64
Figura 29. Caracterización mediante FTIR de los biopolímeros bagazo de caña, BA y BB.	67
Figura 30. Termograma del biomaterial BA.	68
Figura 31. Termograma del biomaterial BB.	69

Figura 32. Micrografías SEM obtenidas para el biomaterial BA (a: 150x, b:2000x).....70

Figura 33. Micrografías SEM obtenidas del biomaterial BB (a: 150x, b: 2000x).....70

Apéndices

	Pag.
Apéndice A. Titulación de la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	90
Apéndice B. Titulación de la solución de I_2	91
Apéndice C. Titulación de las soluciones patrón de Na_2S	91

Lista de Abreviaturas

[Bmim][NTf ₂]	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3metilimidazol
[Bmim]Cl	cloruro de 1-butil-3-metilimidazol
[Cr(OH)SO ₄]	Sulfato básico de cromo
ASTM	American Society for Testing and Materials
BA	Bagazo de caña activado con ácido clorhídrico 0,1 M
BB	Bagazo de caña activado con ácido hidróxido de sodio 0,1 M
CO	Aceite de ricino (Castor Oil)
Cr ³⁺	Cromo (III)
DBTDL	Dialurato de dibutilestaño
HDI	Diisocianato de hexametileno
IDEAM	Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios ambientales
KH(IO ₃) ₂	Biyodato de potasio
KMnO ₄	Permanganato de potasio
LI	Líquido iónico
Mn(OH) ₂	Hidróxido de manganeso (II)
pH	Concentración de protones
PTAR	Planta de Tratamiento de Aguas Residuales
PU	Poliuretano
S2 Picofox	Espectrómetro con la técnica de TXRF
TCO	Aceite de ricino transesterificado (TCO)
TEA	Trietanolamina
TGA	Análisis termogravimétrico (Thermogravimetric Analysis)
TXRF	Fluorescencia de rayos X de reflexión total (Total Reflection X-Ray Fluorescence)

Resumen

TÍTULO: ELIMINACIÓN DE SULFUROS (S^{2-}) Y CROMO (Cr^{3+}) PRESENTES EN AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA CURTIEMBRE MEDIANTE TRATAMIENTOS SOSTENIBLES*

AUTOR: FÉLIX CAMILO MUÑOZ ÁLVAREZ**

PALABRAS CLAVE: *Composito, Líquido iónico, Biosorción, TXRF, Extracción.*

DESCRIPCIÓN:

Las aguas residuales de la industria curtiembre presentan un alto contenido de cromo (Cr^{3+}) y sulfuros (S^{2-}) producto del proceso de curtido del cuero, estos elementos en altas concentraciones son considerados tóxicos para la salud pública, por lo cual estas aguas residuales no se pueden descargar sin aplicar ningún pretratamiento. El análisis de las aguas luego de ser procesadas en una planta de tratamiento de aguas residuales de una curtiembre local presentó contenidos de 34 mg S^{2-} /L y de 3,5 mg Cr/L, estas concentraciones no cumplen con los valores permitidos por el Ministerio de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible, el cual establece concentraciones máximas para sulfuros de 3 mg S^{2-} /L y para cromo de 1,5 mg Cr/L.

Con el objetivo de contribuir al mejoramiento de la calidad del agua de estas aguas residuales, en este trabajo, los sulfuros se eliminaron mediante un proceso de oxidación avanzada usando un catalizador de sulfato de manganeso ($MnSO_4$), alcanzando una remoción del 98% y una concentración final <1 mg S^{2-} /L.

Para la captura y remoción del cromo, se sintetizó un composito estructuralmente conformado por: espuma de poliuretano y el líquido iónico 1-butil-3-metilimidazol bis(trifluorometilsulfonil)imida [Bmim][NTf₂], también se implementó la técnica de biosorción mediante el uso de bagazo de caña activado químicamente mediante HCl y NaOH 0,1 M. El estudio del proceso de extracción permitió eliminar el cromo del agua residual para obtener concentraciones de alrededor de 1,5 mg Cr/L, a su vez se logró determinar que el pH de la muestra tiene alta incidencia en la capacidad de remoción de los materiales, donde un medio neutro dio como resultado las mejores remociones de cromo.

*Trabajo de grado.

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora: Luz Ángela Carreño Díaz. Co-directora: Marisol Fernández Rojas.

Abstract

TITLE: ELIMINATION OF SULFIDES (S^{2-}) AND CHROME (Cr^{3+}) PRESENTS IN WASTE WATER OF TANNERY INDUSTRY THROUGH SUSTAINABLE TREATMENTS*

AUTHOR: FÉLIX CAMILO MUÑOZ ÁLVAREZ**

KEYWORDS: *Composite, Ionic Liquid, Biosorption, TXRF, Extraction.*

DESCRIPTION

Wastewaters of the tannery industry have in general high content of chromium (Cr^{3+}) and sulfides (S^{2-}) as the result of the tanning process of leather, these elements in high concentrations are considered toxic for public health, so these waste waters cannot be throughout without application of pretreatments. Wastewaters of a local tannery industry, however, showed contents of 34 mg S^{2-} /L and 3,5 mg Cr/L, these concentrations are above of allowed values established by the Ministry of the Environment and Sustainable Development, corresponding to 3 mg S^{2-} /L and 1,5 mg Cr/L.

With the aim of collaborating with this type of industries, in this work, the sulfides were removed by using an advanced oxidation process with manganese sulphate as catalyst ($MnSO_4$), achieving a 98% removal with a final concentration <1 mg S^{2-} /L.

For the capture and removal of chromium, a composite structurally conformed by polyurethane foam and the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazole bis (trifluoromethylsulfonyl)imide [Bmim][NTf₂] was synthesized, also the biosorption technique was implemented using cane bagasse chemically activated with HCl and NaOH 0,1 M. The study of the extraction process allowed to extract chromium from the residual water to obtain concentrations of around 1,5 mg Cr/L, in turn it was possible to determine that the pH of the sample has a high incidence in the removal capacity of the materials, where a neutral medium resulted in the best chromium removals.

* Bachelor thesis.

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora: Luz Ángela Carreño Díaz. Co-directora: Marisol Fernández Rojas.

Introducción

La industria del cuero en Colombia posee alta demanda a nivel nacional debido a la preferencia del consumidor por artículos elaborados en piel, especialmente bovina, donde la producción de cuero colombiano sujeta a sacrificio de ganado crece a una tasa del 3.5% anual en promedio (AKTIVA Servicios Financieros, 2013).

En la elaboración del cuero se realizan diferentes etapas que involucran el uso de un gran número de reactivos químicos, entre las etapas más críticas del proceso de fabricación del cuero se encuentran: etapa de ribera y curtido. En la primera, se generan desechos con elevadas concentraciones de sulfuros (S^{2-}) los cuales se encuentran en solución por el uso de sulfuro de sodio (Na_2S) en medio básico.

Por otra parte en la etapa de curtido se usa como agente curtiente el sulfato básico de cromo $[Cr(OH)SO_4]$ que en solución se disocia formando cromo trivalente (Cr^{3+}), considerado un metal pesado. Este posee una densidad alta relativa y es tóxico aún en concentraciones bajas (Gaitan, 2004).

Debido a esto, es importante la implementación de procesos viables, eficientes y sostenibles, de tal manera que se logre una reducción de la concentración de los principales desechos en estas aguas residuales, y que a su vez puedan ser vertidas cumpliendo con los valores límites permisibles por el IDEAM establecidos en la resolución 0631 del 17 de marzo del 2015; allí

también se establecen otros parámetros en los vertimientos puntuales o cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y otras disposiciones, .

En la actualidad entre los métodos viables para la eliminación de sulfuros, se encuentran: la precipitación con sales de hierro, la oxidación mediante la implementación de KMnO_4 , O_2 y O_3 como agentes oxidantes, y el uso de un catalizador (Valeika, Beleška, & Valeikiene, 2006). Debido a su bajo costo y a grandes porcentajes de remoción, la oxidación catalítica de sulfuros es la técnica más usada en las curtiembres.

Por otra parte, es posible remover cromo del agua con la utilización de biopolímeros y polímeros como agentes filtrantes, la biosorción se define como la remoción de sustancias en solución mediante un material biológico, que pueden ser de origen orgánico o inorgánico. Los biosorbentes han sido evaluados principalmente para la remoción de metales pesados como cadmio, cobre, mercurio, plomo entre otros (Gadd, 2009). En esta investigación se empleó bagazo de caña tratado químicamente y se evaluó su capacidad de extracción de iones metálicos de Cr^{3+} presentes en las muestras de agua residual de curtiembre.

Finalmente, se encuentra en estudio otra tecnología alternativa a los sistemas de extracción tradicionales, los líquidos iónicos (LI's) han sido evaluados por su capacidad de extracción como parte de los tratamientos de aguas residuales, especialmente en la eliminación de los metales como plata, cadmio, cromo, cobre, mercurio, níquel, plomo, platino, estaño, zinc, entre otros. Donde han mostrado que poseen buenas propiedades de captura (Fischer et al., 2011). En este caso, el LI fue soportado en una matriz de poliuretano (PU), dando lugar a un compuesto espumoso el cual fue usado como filtro.

En este proyecto se determinó la viabilidad y la capacidad de remoción de S^{2-} y Cr^{3+} mediante las técnicas previamente mencionadas.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Estudiar el proceso de eliminación de S^{2-} y Cr^{3+} , presentes en aguas residuales generadas por la industria curtiembre, mediante las técnicas de oxidación avanzada, biosorción y el uso del líquido iónico bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-butil-3-metilimidazolio [Bmim][NTf₂] soportado en una matriz de poliuretano.

1.2 Objetivos Específicos

- Determinar la viabilidad y el porcentaje de remoción de S^{2-} por oxidación avanzada con el uso de sulfato de manganeso ($MnSO_4$) como catalizador.

- Sintetizar y caracterizar los líquidos iónicos [Bmim]Cl, [Bmim][NTf₂] y soportar el líquido iónico [Bmim][NTf₂] en una matriz de poliuretano a partir de aceite de ricino transesterificado.

- Establecer parámetros de remoción de Cr^{3+} mediante el uso del líquido iónico [Bmim][NTf₂] anclado a una matriz de poliuretano.

- Determinar parámetros de remoción de Cr^{3+} mediante la técnica de biosorción usando bagazo de caña de azúcar activado químicamente.

- Determinar la viabilidad y eficiencia en la remoción de Cr^{3+} de los materiales evaluados.

2. Marco Teórico

2.1 Curtiembre

Una curtiembre es un lugar donde se realiza el curtido de pieles, es decir se realiza un proceso mediante el cual las pieles de diversos animales son convertidas en cuero. Esto permite que la piel animal putrescible se convierta en cuero imputrescible, lo cual impide la descomposición rápida de las proteínas (CULTURA10, 2017). Este proceso se lleva a cabo en bombos rotatorios conocidos como fulones de curtido.

2.2 Etapas críticas en el proceso de elaboración del cuero

2.2.1 Ribera. Esta etapa corresponde a la etapa inicial del proceso de fabricación del cuero donde se realizan las operaciones de: remojo, deslanaje, pelambre, desencalado, rendido, piquel y desengrase de la piel salada (F, Textil) . En esta etapa se usa gran cantidad de agua la cual se lleva a un pH básico para un proceso óptimo, donde se combina sulfuro de sodio con cal apagada $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$. El sulfuro y ácido sulfhídrico (H_2S) están presentes en la solución de pelambre, en menor o mayor cantidad, dependiendo del pH de la solución y de la concentración inicial del sulfuro de sodio. Las condiciones de basicidad o acidez harán que la reacción genere una mayor

o menor concentración de estas especies. Mientras más alto sea el pH, existirá mayor concentración de sulfuro y menor de sulfuro ácido y viceversa (Salas C, 2005).

2.2.2 Curtido. Secuencialmente, es la segunda etapa importante en el proceso de elaboración del cuero, cabe resaltar que la sal usada mayoritariamente corresponde al sulfato básico de cromo $[\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4]$, la cual es usada como agente curtiente. Esta sal reacciona con el colágeno de la piel bovina para formar una unidad muy estable, no degradable ni putrescible llamada cuero, bajo condiciones determinadas de pH ácido (DAMA, 2004).

2.3 Oxidación avanzada de sulfuros catalizada con sulfato de manganeso (MnSO_4)

La reacción de oxidación mostrada en la *Figura 1* ocurre cuando el agua residual entra en contacto con un agente oxidante como el oxígeno, el cual es inyectado con ayuda de un sistema de aireación con flujo regulado, donde se agiliza la reacción con ayuda de un catalizador como el sulfato de manganeso (MnSO_4), que en mínimas cantidades actúa como un agente “coagulante” para facilitar la formación de nucleación del sulfato (Salas C, 2005).

A pH básico de la reacción, el Mn^{2+} aparece como un hidróxido prácticamente insoluble, por lo tanto, se trata en realidad de una reacción heterogénea gas-sólido-líquido y su velocidad va a ser influida por la transferencia de masa gas-líquido y por la forma de contacto y concentración del catalizador (Pelaéz & Viñas, n.d.).

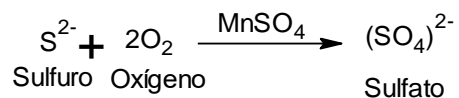
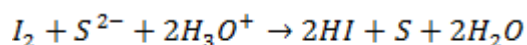


Figura 1. Reacción de oxidación de sulfuros en presencia de un catalizador de MnSO_4 (tomado de: (Afanador & Gaitan, 2007)).

2.4 Determinación de la concentración de S^{2-} mediante yodometría

2.4.1 Volumetría para sulfuros. El yodo oxida al sulfuro en medio ácido como se muestra en la *ecuación 1*. Una titulación basada en esta reacción es un método confiable para la determinación de sulfuros en concentraciones por encima de 1 mg/L. El método es aplicable para el análisis de aguas residuales domésticas, industriales, subterráneas y superficiales una vez que se eliminen las sustancias interferentes (Afanador & Gaitan, 2007).

Ecuación 1. Reacción de oxidación del S^{2-} en presencia de I_2 (tomado de: (Afanador & Gaitan, 2007)).



Las interferencias son eliminadas primero precipitando el sulfuro como sulfuro de zinc (ZnS) mediante la adición de acetato de zinc al recipiente donde se toma la muestra, segundo removiendo el sobrenadante y reemplazándolo por agua destilada. El mismo procedimiento se realiza cuando se desea concentrar el sulfuro (Afanador & Gaitan, 2007).

Se logra determinar la concentración de sulfuros en la muestra problema mediante la *ecuación 2*:

Ecuación 2. Formula usada para determinar la concentración de sulfuros presentes en aguas residuales expresada en mg S^{2-} /L (tomado de: (Afanador & Gaitan, 2007)).

$$\left[\frac{S^{2-} \text{ mg}}{L} \right] = \frac{(A * [I_2]) - (B * [Na_2S_2O_3])}{V \text{ sln}} * 16000 \quad (4)$$

Donde A es el volumen de yodo usado (mL), B es el volumen de tiosulfato de sodio usado (mL), V es el volumen de la muestra titulada (mL), $[I_2]$ es la concentración del yodo usado (N) y $[Na_2S_2O_3]$ es la concentración del tiosulfato de sodio usado (N).

2.5 Remoción de Cr^{3+} mediante biosorción

2.5.1 Biosorción. Esta técnica consiste en la utilización de materiales lignocelulósicos como medios sorbentes, tal es el caso de la alfalfa, sorgo, hojas de pino, algas y otros. Por sus características físicas y estructurales, el bagazo de caña de azúcar modificado químicamente tiene potencialidades para ser usado con esos fines (García, et al., 2005).

La celulosa, hemicelulosa y la lignina (*figura 2*), son los principales constituyentes de la mayoría de los tejidos vegetales de las plantas, contienen metil-ésteres y de manera natural no absorben iones metálicos (García et al., 2005), sin embargo modificando su pH mediante lavados ácidos y alcalinos, se logra activar los ligandos carboxilatos de los metil-ésteres mediante la desprotonación de los mismos, y a su vez de grupos funcionales (aldehídos y ácidos carboxílicos) que se encuentran en las paredes celulares de este vegetal, permitiendo así que estos grupos cargados negativamente logren la captura de cationes metálicos como el Cr^{3+} .

El bagazo de caña de azúcar es un residuo de la producción de panela, el cual es considerada una biomasa lignocelulósica que está constituida por una mezcla compleja de polímeros de carbohidratos conocidos como celulosa, hemicelulosa, lignina y pequeñas cantidades de otras sustancias como extractables y cenizas, que a su vez están contenidos en la pared celular (Manals, Penedo, & Salas, 2015).

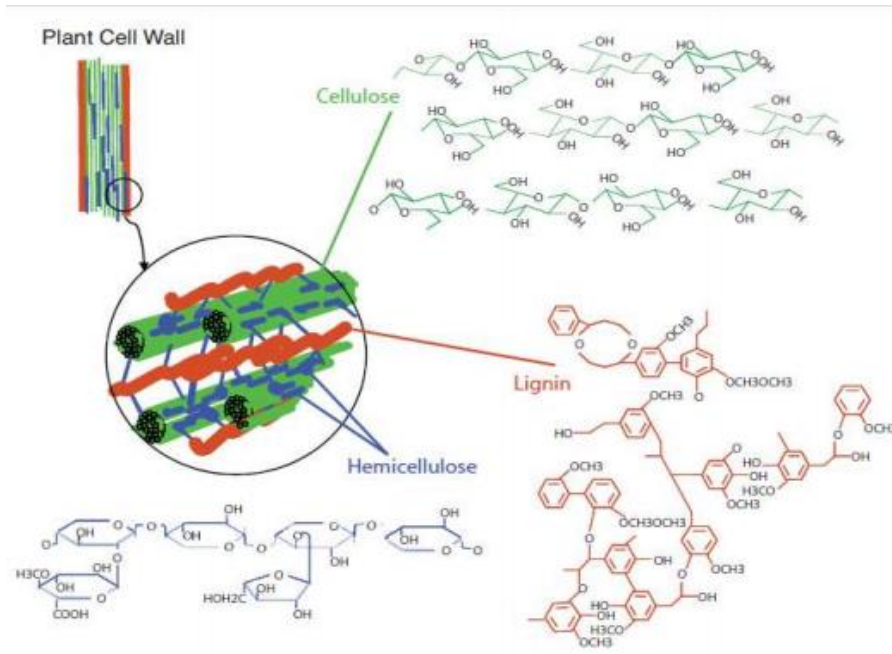


Figura 2. Composición de materiales lignocelulósicos (tomado de: (Arias-Ortiz & Meneses-Cruz, 2016)).

2.6 Remoción de Cr^{3+} mediante el uso de un compuesto compuesto por poliuretano (PU)/liquido iónico (LI)

2.6.1 Composito. Un composito se define como la combinación de dos o más materiales con composiciones químicas diferentes, que da como resultado un compuesto con mejores propiedades, como ejemplo más común se encuentra las aleaciones metálicas (Aleksendrić & Carlone, 2015).

Por otra parte, en todos los materiales compuestos se distinguen dos fases; la matriz y el agente reforzante, donde este último proporciona la resistencia y la rigidez. En la mayoría de los casos, el refuerzo es más duro, más fuerte y más rígido que la matriz, siendo este usualmente una fibra o una partícula (Aleksendrić & Carlone, 2015).

2.6.2 Poliuretano. Los poliuretanos (PU's) son compuestos lineales, aromáticos o reticulares, los cuales se obtienen a partir de la reacción entre polioles y diisocianatos en diferentes proporciones. En la *figura 3* se observa la reacción de poliadición del poliuretano, este proceso de transformación es ampliamente usado, que va desde lo simple a lo sofisticado, donde es posible hacer una amplia variedad de poliuretanos, incluyendo espumas rígidas y flexibles (ISOPA members, 2002).

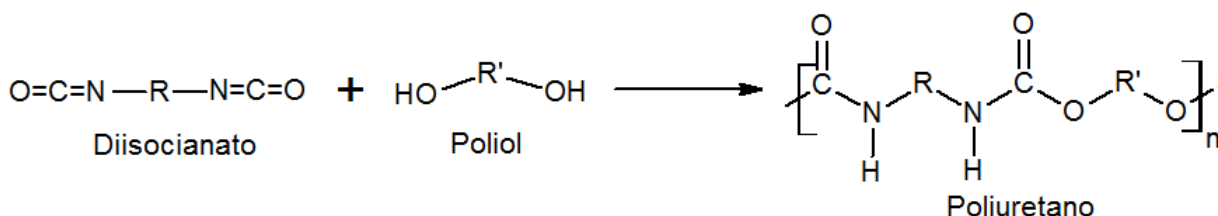


Figura 3. Reacción de poliadición del poliuretano (tomado de: (Sharmin & Zafar, 2012)).

2.6.3 Aceite de Ricino. El aceite de ricino o mal llamado aceite de castor (por su nombre en inglés “castor oil”) es un tipo de líquido viscoso proveniente de la planta *Recinus Comunnis* el cual se encuentra compuesto principalmente por ácido ricinoleico en un 95%. Como cualquier otro aceite vegetal y grasa animal, es un triglicérido, que químicamente es una molécula de glicerol con cada uno de sus tres grupos hidroxilo esterificados con un ácido graso de cadena larga. En la *figura 4* se muestra su estructura química (Akpan, Jimoh, & Mohammed, 2006).

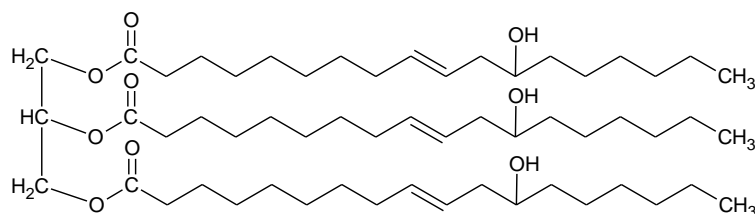


Figura 4. Estructura del triglicérido del aceite de ricino (tomado de: (García-cota, Cruz-González, & Sánchez-Daza, 2009)).

2.6.4 Transesterificación. En la *figura 5* se muestra la reacción entre un éster y un alcohol, el éster reactivo se transforma en otro mediante el intercambio de un radical alcoxi, donde la adición de un catalizador incrementa la velocidad de la formación de los productos (Schuchardt, Sercheli, & Matheus, 1998).

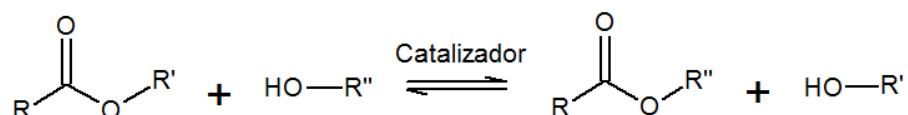


Figura 5. Reacción general de una transesterificación con uso de catalizador (tomado de: (Schuchardt et al., 1998)).

Por otra parte, la transesterificación también puede llevarse a cabo con aceites, los cuales poseen ácidos grasos saturados e insaturados, que en presencia de un alcohol y un catalizador forma una mezcla de alquil esterés junto con glicerol (ver *figura 6*). Esta reacción se considera consecutiva y reversible, donde los mono- y di-glicéridos son intermediarios de la reacción global (Freedman, Butterfield, & Pryde, 1986).

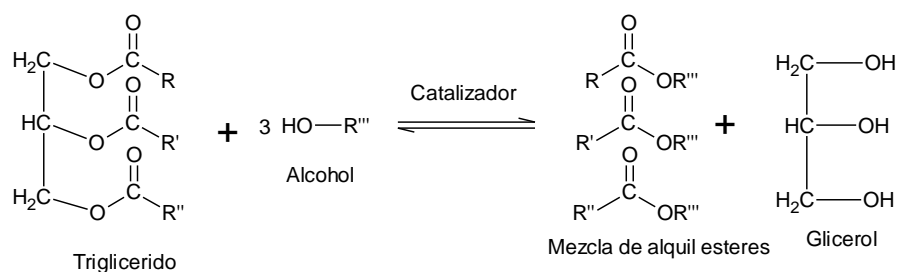


Figura 6. Reacción general de una transesterificación de un triglicérido con catalizador (tomado de: (Ferreira, Lemos Cardoso, & da Silva, 2012)).

2.6.5 Índice de hidroxilo y valor ácido (IA). El índice de acidez o valor ácido se define como la cantidad de miligramos de KOH necesaria para neutralizar los ácidos grasos libres presentes en un gramo de aceite o grasa, y constituye una medida del grado de hidrólisis de una

grasa (Rodríguez, Ruiz, Santoyo, & Miranda, 2016). Con el fin de medir el aumento de los grupos –OH del aceite de ricino transesterificado (TCO) se definen las *ecuaciones 3 y 4*:

Ecuación 3. Ecuación para determinar el índice de acidez de un poliol (tomado de: (Valero, Pulido, Ramírez, & Cheng, 2008)).

$$\text{Índice de acidez} = \frac{A * 56,1 * N}{C} \left(\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}} \right) \quad (2)$$

Ecuación 4. Ecuación para determinar el índice de hidroxilo de un poliol (tomado de: (Valero et al., 2008)).

$$\text{Índice de hidroxilo} = \frac{B + \left(\frac{S * A}{C} \right) - V}{S} N * 56,1 \left(\frac{\text{mg de KOH}}{\text{g muestra}} \right) \quad (3)$$

Donde *A* es el volumen de solución de KOH requerido para la titulación del valor ácido (mL), *B* es el volumen de solución de KOH requerida para la titulación del blanco (mL), *C* es el peso de la muestra usada para el valor ácido (g), *V* el volumen de solución de KOH requerido para la titulación de la muestra acetilada (mL) y *S* la cantidad de muestra usada para la acetilación (g)

2.6.6 Líquidos iónicos. Los líquidos iónicos son sales que a temperatura ambiente (25 °C) se encuentran en estado líquido, estos se conocen como líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTILs) que significa que no son inflamables y térmicamente estables (Hamidova, Kul, Safarov, Shahverdiyev, & Hassel, 2015). En la actualidad se han fabricado gran cantidad de estos compuestos, las cuales se componen de un catión orgánico, siendo los más comunes los de N,N-dialquilimidazolio, tetraalquilamonio y tetraalquifosfonio, por otra parte están conformados por un anión orgánico o inorgánico entre los que destacan, el hexafluorofosfato, tetrafluoroborato,

bis[(trifluorometil)sulfonyl]imida y trifluoroacetato (Hunter, Lehn, Olivucci, Venturi, & Yamamoto, 2001).

2.6.7 Líquido iónico bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-butil-3-metilimidazolio [Bmim][NTf₂]. En la *figura 7* se observa la estructura química del [Bmim][NTf₂], este es uno de los líquidos iónicos más ampliamente usado y considerado como verde y amigable con el medio ambiente ya que ha sido evaluado en la remoción de cationes metálicos de soluciones acuosas (Khupse & Kumar, 2010). Por otra parte, es usado como solvente y catalizador en la manufactura química. Como cualquier líquido iónico posee propiedades fisicoquímicas como una despreciable presión de vapor, alta estabilidad térmica, electroquímica y alto poder de solvatación (ChemicalBook, 2017). Cabe resaltar que en este proyecto se empleó este LI debido a su hidrofobicidad para así impedir la formación de subproductos durante la evaluación del composito.

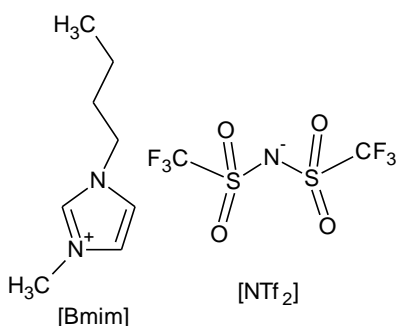


Figura 7. Estructura del líquido iónico [Bmim][NTf₂] (tomado de: (Cheng et al., 2018)).

2.7 Determinación de Cr^{3+} mediante fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF) mediante el equipo Bruker S2 Picofox

2.7.1 Bruker S2 Picofox. Es un espectrómetro de sobremesa portátil usado para microanálisis multi elemento cuantitativos y semicuantitativos rápidos de líquidos, suspensiones, sólidos y contaminantes. Este equipo posee límites de detección en el rango de mg/L y $\mu\text{g/L}$, por otra parte una de las principales ventajas es el análisis de muestras en cantidades reducidas, muestras líquidas con alto contenido de matriz, tipos de muestras que cambian con frecuencia y es ideal para la detección de metales pesados (Bruker, 2018).

2.7.2 Fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF). En la *figura 8* se observa el funcionamiento del equipo, el principio de este instrumento es la espectroscopia TXRF, la cual consiste en excitar la muestra con el haz incidente y el reflejado, lo que permite duplicar la intensidad de la radiación incidente. Es un método analítico de alta precisión, con la ventaja de ser no destructivo en la mayoría de las aplicaciones y su simplicidad en la preparación de las muestras (Valentinuzzi, 2008).

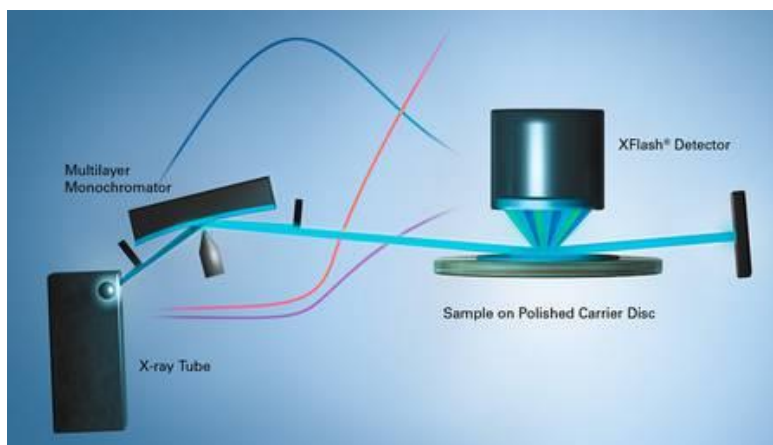


Figura 8. Principio del equipo Bruker S2 Picofox basado en TXRF (tomado de: (Bruker, 2018)).

2.8 Capacidad de adsorción

La calidad del material adsorbente es considerada de acuerdo a cuánto sorbato puede atraer y retener en una forma “inmovilizada”. La cantidad de metal adsorbido por el adsorbente puede ser calculada como la capacidad de sorción “ q ” empleando la *ecuación 5*. Las capacidades de sorción dependen de las constantes ácido-básicas, del punto isoeléctrico del adsorbente y del pH de la solución (Ale Borja, et al., 2016).

Ecuación 5. Fórmula para hallar la capacidad de adsorción de un material (tomado de: (Castillo, Vasquez, Pablo, & Puro, 2017).

$$q = \frac{V(C_o - C_{eq})}{m} \quad (1)$$

Donde, q es la capacidad de adsorción (mg/g), V el volumen de la solución (L), C_o la concentración inicial del metal (ppm), C_{eq} la concentración residual en el equilibrio (ppm), m la masa del adsorbente (g).

2.9 Parámetros establecidos por el Ministerio de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible

La resolución 0631 del 17 de marzo del 2015 del Ministerio de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible establece los parámetros y valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de agua superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y otras disposiciones. Para la industria curtiembre se establecen los parámetros de la **Tabla 1**.

Tabla 1.

Valores límites permisibles para S^{2-} y Cr^{3+} establecidos por el IDEAM en aguas residuales de curtiembre (tomado de: resolución 0631 marzo del 2015).

Parámetros	Concentración [mg/L]
Sulfuros (S^{2-})	3
Cromo total	1,5

3. Metodología

3.1 Toma y recolección de muestras de agua residual

Para la realización del proyecto se recolectaron un total de 6 muestras de 250 mL, 3 de ellas usadas para la determinación del contenido de S^{2-} inicial, y las restantes para realizar el proceso de oxidación catalizada, El muestreo se realizó según lo indicado en la norma establecida por el Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios ambientales (IDEAM): “Sulfuros en agua por volumetría” TP0153 versión 2. Igualmente, los procesos de estandarización de las soluciones titulantes y muestras por el método yodométrico fueron realizadas bajo la norma previamente mencionada y el “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”.

Por otra parte, para la determinación de Cr^{3+} se tomó una muestra representativa de 2000 mL bajo la norma establecida por el IDEAM: “Instructivo para la toma de muestras de aguas residual” TI0187 versión 3.

3.2 Oxidación avanzada de S^{2-} catalizada con sulfato de manganeso ($MnSO_4$)

3.2.1 Estandarización de la solución 0,025 N de tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$). En un matraz de 250 mL se adicionó 30 mL de agua destilada, 2 g de yoduro de potasio (KI), 1 mL de ácido clorhídrico (HCl) concentrado y 20 mL de solución de $KH(IO_3)_2$ 0,0021 M, seguidamente con una bureta se adicionó el $Na_2S_2O_3$ para titular la solución, finalmente con ayuda de un indicador de almidón se logró observar el viraje de azul a un amarillo pálido indicando el punto de equivalencia.

3.2.2 Estandarización de la solución 0,025 N de yodo (I_2). En un matraz de 250 mL se adicionó 30 mL de agua, 10 mL de solución de I_2 , 1 mL de HCl concentrado y se procedió a titular la solución con $Na_2S_2O_3$. Nuevamente con ayuda del indicador de almidón se estableció el punto de equivalencia cuando se observó un cambio de coloración de azul a incolora.

3.2.3 Estandarización de soluciones patrón de sulfuro de sodio (Na_2S). Se preparó una solución patrón inicial con 0,29 g de $Na_2S \cdot 9H_2O$ en 250 mL de agua destilada. Seguidamente se tomaron alícuotas de 8 mL y se prepararon tres soluciones patrón de 5 ppm en 250 mL de agua destilada. Finalmente, se estandarizaron los sulfuros adicionando I_2 en exceso, 2 mL de HCl, indicador de almidón y se neutralizó con $Na_2S_2O_3$ hasta observar el cambio de coloración.

3.2.4 Determinación de la concentración inicial de S^{2-} en las muestras recolectadas. Las muestras fueron preservadas adicionando 20 gotas de NaOH 6 N y 20 gotas de acetato de zinc 2 N, esto se realizó con el fin de eliminar fácilmente impurezas que puedan interferir en la

determinación de sulfuros. Los sulfuros preservados se precipitan en forma de ZnS, posteriormente, se filtró al vacío y los sólidos fueron transferidos a 250 mL de agua destilada para su posterior titulación con las soluciones de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y I_2 en medio ácido.

3.2.5 Oxidación avanzada de sulfuros. Las muestras recolectadas para la oxidación fueron preservadas con 20 gotas de NaOH 6 N, seguidamente se realizó un montaje de aireación usando una bomba peristáltica Masterflex L/S y manguera No. 14, se adicionaron 55 mg de MnSO_4 (220 mg/L) y se realizó una oxidación con un flujo máximo ofrecido por la bomba de 100 mL/min de aire durante 4 horas.

3.2.6 Determinación de la concentración de S^{2-} de las muestras tratadas. Después de realizada la oxidación, se procedió a adicionar a la muestra 20 gotas de acetato de zinc 2 N para eliminar interferencias, seguidamente se filtró al vacío y los sólidos fueron transferidos a 250 mL de agua destilada. Finalmente se tituló realizando el proceso de estandarización de sulfuros mediante yodometría.

3.3 Síntesis del compuesto (PU/LI) usado para la extracción de cationes metálicos de Cr^{3+}

3.3.1 Transesterificación del aceite de ricino (TCO). Se realizó un montaje de reflujo con un balón de cinco bocas, seguidamente se adicionó aceite de ricino (CO) y trietanolamina (TEA) en relación molar 1:2, óxido de plomo al 0,2%, la mezcla se calentó durante 2 horas a 150 °C con agitación vigorosa, luego se realizó la caracterización mediante FTIR y se procedió a determinar el índice de acidez e hidroxilo (Pacheco, 2017).

3.3.2 Determinación del índice de hidroxilo y número ácido del aceite de ricino transesterificado (TCO). La determinación del índice de hidroxilo y el número ácido del TCO se realizó de acuerdo con la norma ASTM 1957-86 de la *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS*, el cual es el método estándar para determinar el índice de hidroxilo para grasas y aceites, en la **Tabla 2** se presentan las condiciones de cada uno de los montajes de reflujo usados.

Tabla 2.

Montajes de reflujo usados para determinar el índice de hidroxilo y número ácido del TCO.

Montajes de reflujo		
Blanco	Acetilación	Acidez
Sin muestra	2 g de muestra	10 g de muestra
5 mL de solución de piridina-anhídrido acético	5 mL de solución piridina-anhídrido acético	Sin solución de piridina-anhídrido acético
1 hora	1 hora	1 hora
124°C	124°C	130°C

3.3.3. Síntesis, purificación y caracterización del [Bmim]Cl. En la *figura 9* se muestra el esquema de la reacción de síntesis del [Bmim]Cl. Se realizó un montaje de reflujo con un balón de tres bocas en presencia de atmósfera inerte de nitrógeno, se agregaron al balón cantidades equimolares de 1-metilimidazol y clorobutano. La reacción se llevó a cabo durante 48 horas y una temperatura de 60 °C con agitación constante a una velocidad de 500 rpm en baño de aceite (Hallett & Welton, 2011)(Kilpeläinen et al., 2007). Una vez finalizada la reacción, se detuvo la agitación y se retiró el baño de aceite, cuando el producto se encontraba a temperatura ambiente se procedió a realizar un proceso de lavado con acetato de etilo, el cual se repitió dos veces y finalmente, se extrajo el LI en un embudo de separación; el acetato de etilo restante en el líquido iónico se extrajo calentando a 60 °C al vacío por 2 horas (Dharaskar, Wasewar, Varma, Shende,

& Yoo, 2016). El producto final se caracterizó por FTIR, RMN y TGA. El análisis termogravimétrico de cada compuesto fue realizado con 10 mg de compuesto aproximadamente en un crisol de Pt/Rh junto con uno de referencia, adicionalmente, se ajustó una rampa de calentamiento de 20 °C/min desde los 30 °C hasta 600 °C con el equipo NETZSCH STA 449 F5.

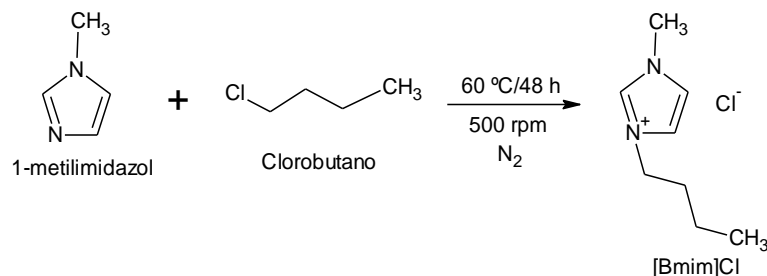


Figura 9. Síntesis del [Bmim]Cl (tomado de: (Dharaskar et al., 2016)).

3.3.4 Síntesis, purificación y caracterización del [Bmim][NTf₂]. En la *figura 10* se muestra la reacción de intercambio iónico entre el [Bmim]Cl y Li[NTf₂].

Se realizó un montaje de reflujo en presencia de atmosfera inerte de nitrógeno sin calentamiento, en un balón de tres bocas se adicionó [Bmim]Cl-Li[NTf₂] en relación molar 1,5:1, esto se realizó mediante el goteo de Li[NTf₂] en solución acuosa de agua Tipo I a 700 rpm durante 24 horas. Seguidamente, se procedió al lavado con 10 porciones de agua ultra pura con el fin de remover todo el cloruro de litio (LiCl) presente como residuo, el sobrenadante fue removido mediante el uso de una pipeta Pasteur (Dunn, Cole, & Harper, 2012). Finalmente, se eliminó el agua que se encontraba en exceso usando un montaje de destilación y se caracterizó el compuesto final por medio de FTIR, RMN y TGA.

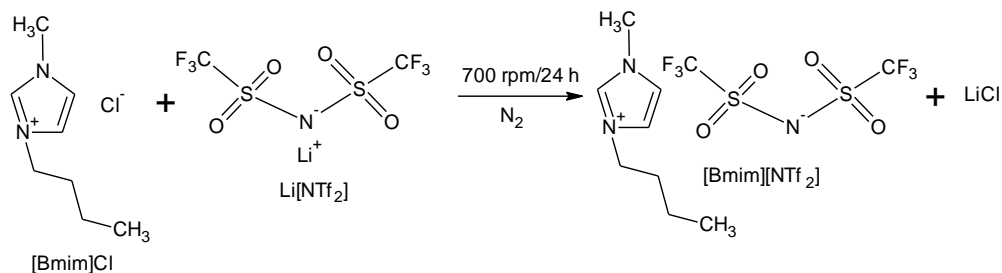


Figura 10. Reacción de intercambio iónico entre el [Bmim]Cl y el Li[NTf₂] (tomado de: (Dutton, 2010)).

3.3.5 Síntesis y caracterización estructural, térmica y morfológica del compuesto a partir de los precursores obtenidos. A partir del polirol transesterificado se realizó una síntesis del compuesto de poliuretano en dos etapas. En primer lugar, se adicionó a un vaso de precipitado el aceite de ricino transesterificado (TCO), aceite de silicona (surfactante), DBTDL (catalizador), [Bmim][NTf₂] (líquido iónico) y agua (agente espumante), todo bajo relación estequiométrica. La mezcla obtenida se agitó a 1200 rpm hasta homogeneidad durante 30 minutos (Pacheco, 2017).

Luego se disminuyó la agitación a 600 rpm para posterior adición del hexametileno diisocianato (HDI) cuidadosamente, la agitación continuó hasta garantizar la homogeneidad durante el proceso de crecimiento de la espuma, después se retiró el agitador magnético y se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas. La relación molar óptima es de 1:1,8 entre TCO y HDI y un 50% de líquido iónico (Pacheco, 2017). Cabe aclarar que se decidió comparar la eficiencia de la espuma con LI con otra quien no contiene LI, es por ello que se adicionó 50% en peso de [Bmim][NTf₂] para la primera y 0% en peso de [Bmim][NTf₂] para la segunda, quienes se denominaron *Composito* y *espuma Blanco* respectivamente, ambas espumas obtenidas se caracterizaron por estructural, morfológica y térmicamente mediante FTIR, SEM y TGA.

3.4 Lavado, activación y caracterización estructural, térmica y morfológica de los biosorbentes usados para la extracción de cationes Cr^{3+}

El bagazo de caña fue molido manualmente, con el fin de que fuera lo suficientemente pequeño para ser introducido en una pipeta Pasteur, seguidamente, se lavó con agua ultra pura y se realizaron dos procesos de secado, el primero a 80 °C durante 2 horas y el segundo 48 horas en un desecador. El bagazo molido y seco se dividió en dos porciones. La primera porción se sometió a un lavado con HCl 0,1 M, y la segunda porción fue sometida a un lavado con NaOH 0,1 M. En ambos procesos, después del lavado químico ambas porciones se sumergieron en abundante agua ultra pura, finalmente se repitió ambos procesos de secados mencionados anteriormente. Las porciones de bagazos tratados químicamente con ácido y base se denominaron **BA** (bagazo ácido) y **BB** (bagazo básico) respectivamente. Los materiales fueron caracterizados estructural, morfológica y térmicamente mediante FTIR, SEM y TGA.

3.5 Determinación del contenido de Cr^{3+} presente en aguas residuales de curtiembre mediante fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF) cuantificado por el equipo Bruker S2 Picofox

El proceso de análisis de Cr^{3+} fue realizado según lo establecido por el manual del usuario del equipo S2 Picofox, donde se ajustaron parámetros estándar de medición del equipo mostrados en la **tabla 3**, esto con el objetivo de garantizar la reproducibilidad e idoneidad de los resultados obtenidos (Bruker, 2012).

Tabla 3.

Parámetros del equipo Bruker S2 Picofox para la determinación de Cr^{3+} .

Parámetros del equipo	
• Tipo de muestra	Líquida
• Tiempo de análisis del equipo	200 segundos
• Estándar interno (IS)	Cobre (Cu)
• Concentración IS	10 mg Cu/L
• Voltaje	50 kV
• Excitación	Lampara de Mo, radiación K

3.6 Montaje para la evaluación de los biosorbentes y espumas en el proceso de extracción de Cr^{3+}

Se realizó un montaje de recirculación de la muestra de agua residual a través de una pipeta Pasteur que contenía los materiales evaluados. Se empleó una bomba peristáltica Masterflex L/S con manguera Masterflex número 13 (*figura 11*), la muestra se hizo circular a través del sistema evaluando diferentes parámetros como la concentración inicial de cromo, cantidad de material sorbente, volumen de muestra, flujo, tiempo de extracción, y pH tal como se especifica en la *Tabla 4*, después de cada ensayo la muestra tratada se colectó en un tubo de ensayo para posterior análisis de cromo residual empleando el equipo Bruker S2 Picofox.

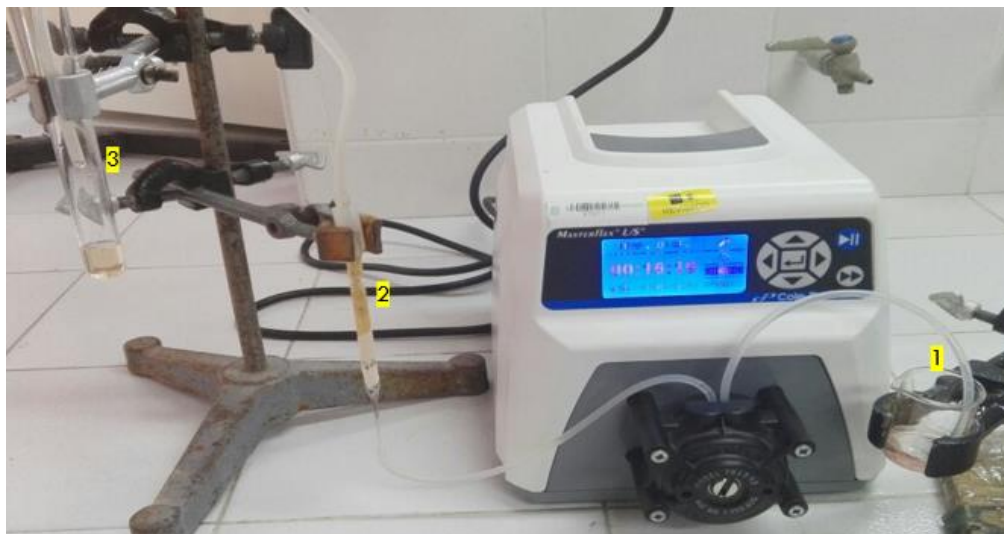


Figura 11. Montaje de circulación para muestras con bomba peristáltica Masterflex L/S.

Tabla 4.

Pruebas de remoción de Cr^{3+} .

Pruebas	$[\text{Cr}^{3+}]$ [mg/L]	Muestra [mL]	Material [mg]	Flujo [mL/min]	Tiempo [min]	pH
Capacidad de adsorción	100-50-10	10	200	0,33	30	7
Cantidad de material	3,5	10	100-150-200	0,33	30	7
Variación de tiempo	3,5	10	200	0,22-0,16-0,11	45-60-90	7
Variación de pH	3,5	10	200	0,33	30	3-4-5
Ensayo de saturación	3,5	20-40-60	200	0,66-1,33-2	30	7

4. Resultados y discusión

4.1 Eliminación de S^{2-} mediante oxidación avanzada catalizada con MnSO_4

4.1.1 Determinación de la concentración inicial de S^{2-} en las muestras recolectadas. Para determinar la concentración de sulfuros, se realizó la titulación de 3 soluciones patrón de S^{2-} con

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, I_2 en medio ácido y almidón como indicador, para la familiarización del método yodométrico (*apéndices A y B*). La concentración de S^{2-} inicial determinada en las muestras de aguas residuales mediante volumetría se encuentra en la **Tabla 5** calculada con la **ecuación 2**.

Tabla 5.

Determinación de la concentración de S^{2-} presentes en las muestras de agua residual de curtiembre.

Muestras Curtiembre			
Muestra	V $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [mL]	V I_2 [mL]	S^{2-} [mg/L]
1	8,1	30	35
2	8,4	30	35
3	10,1	30	32
Promedio			34

Se observa que la concentración de sulfuros es 34 mg S^{2-}/L , es decir 31 mg S^{2-}/L por encima de lo establecido por la resolución 0631 de marzo del 2015 (3,0 mg S^{2-}/L). La empresa curtiembre local presentó un reporte donde especificaba cumplimiento a este parámetro con una concentración <1 mg S^{2-}/L , esta curtiembre posee una PTAR donde se realiza la oxidación de sulfuros y de materia orgánica, sin embargo, debido a los grandes volúmenes de agua que manejan, junto con la gran cantidad de reactivos usados, el tratamiento que están realizando no les permite llegar a la concentración límite establecida por los organismos de control. Esto ocurre debido a la falta de control, monitoreo y mantenimiento de la PTAR. Los resultados de la concentración de S^{2-} de las muestras recolectadas fueron reportados a la empresa, esto con el fin de alertarlos sobre el incumplimiento de la norma e incentivarlos al establecimiento de análisis de control para el correcto uso de la PTAR.

4.1.2 Oxidación avanzada de sulfuros. En la *figura 11* se observa el proceso de oxidación catalizada, el objetivo principal era la comprobación de su eficiencia en la remoción de S^{2-} presentes en las muestras recolectadas, una vez finalizada la reacción, la muestra deja de ser turbia y los sólidos se sedimentan en el fondo del recipiente, esto es atribuido a que los principales contaminantes que se encuentran en el agua residual son: materia orgánica y sólidos suspendidos. (Salas C, 2005).



Figura 11. Proceso de oxidación avanzada de sulfuros con el uso de $MnSO_4$.

A si mismo estudios anteriores afirman que los procesos de oxidación aerobios favorecen la disminución en los valores de los siguientes parámetros: demanda bioquímica de oxígeno (DBO), demanda química de oxígeno (DQO), sólidos suspendidos volátiles (SSV) y sólidos suspendidos totales (SST), esto debido a esta reacción favorece la remoción de materia orgánica presente en la muestra ya que el oxígeno conlleva la degradación de sustancias de desecho como proteínas, colágeno, piel y grasas los cuales actúan como sustrato para la actividad microbiana en un sistema aerobio, donde los productos finales de esta degradación implican la formación de lodos biológicos y la liberación de CO_2 gaseoso (Umaña Bustamente, 2005). Finalmente, el manganeso (Mn^{2+}) presente en el catalizador forma un hidróxido $Mn(OH)_2$ debido al pH alcalino del agua, el cual consecuentemente, se precipita facilitando su extracción mediante sedimentación (Pelaéz & Viñas, n.d.).

4.1.3 Determinación de la concentración de S^{2-} en las muestras oxidadas. En la *tabla 6* se muestra la concentración de S^{2-} de las muestras tratadas, se logró una remoción del 98% después de 4 horas de aireación. Para este ensayo se adicionó un exceso de $MnSO_4$ (220 mg/L), sin embargo, en la práctica industrial las concentraciones de catalizador varían entre 20 a 150 mg/L o como en el caso de la empresa local, se realiza un cálculo no exacto del volumen de agua usado, para realizar la oxidación con una solución al 10% p/v de catalizador, con un tiempo de aireación de 30 minutos aproximadamente (lo cual evidentemente no es suficiente). Estudios experimentales muestran que para una concentración de sulfuros próxima a los 470 mg S^{2-} /L la cual se asemeja a muestras reales de curtiembre, la duración de la oxidación debería ser mínima de 5 horas, en el caso de la curtiembre local, se debería extender el tiempo de oxidación para lograr la concentración deseada (Salas C, 2005).

Tabla 6.

Determinación de la concentración de S^{2-} presente en aguas residuales tratadas mediante oxidación.

Oxidación de sulfuros				
Muestra	V $Na_2S_2O_3$ [mL]	V I_2 [mL]	S^{2-} [mg/L]	% Remoción
4	9,5	10	<1	98
5	9,6	10	<1	98
6	9,5	10	<1	98

Por otra parte, el pH debe ser mayor de 8.5 para impedir el desprendimiento de H_2S y HS^- , a su vez, esto garantiza que se encuentre todo el S^{2-} en solución para poder llevar a cabo un óptimo proceso de oxidación, la empresa local realiza el proceso de sulfuración y oxidación a pH 13, también se debe tener en cuenta que la cantidad real de aire empleado depende del rendimiento del equipo de oxigenación.

4.2 Caracterización del composito (PU/LI) a partir de los precursores obtenidos

4.2.1 Caracterización del aceite de ricino transesterificado (TCO). El objetivo de la transesterificación del CO es incrementar los grupos –OH que reaccionaran con el hexametilen diisocianato (HDI), según la reacción de poliadición mostrada en la *figura 3*. Por otra parte, la *figura 12* muestra que a partir de la reacción del CO con TEA el producto final es una mezcla de mono- y di-glicéridos, ya sea en producto de la mezcla A, donde el TEA reacciona únicamente con un glicérido del CO, o como producto de la mezcla B, que se obtiene cuando el TEA reacciona con dos glicéridos del aceite (Dave & Patel, 2017).

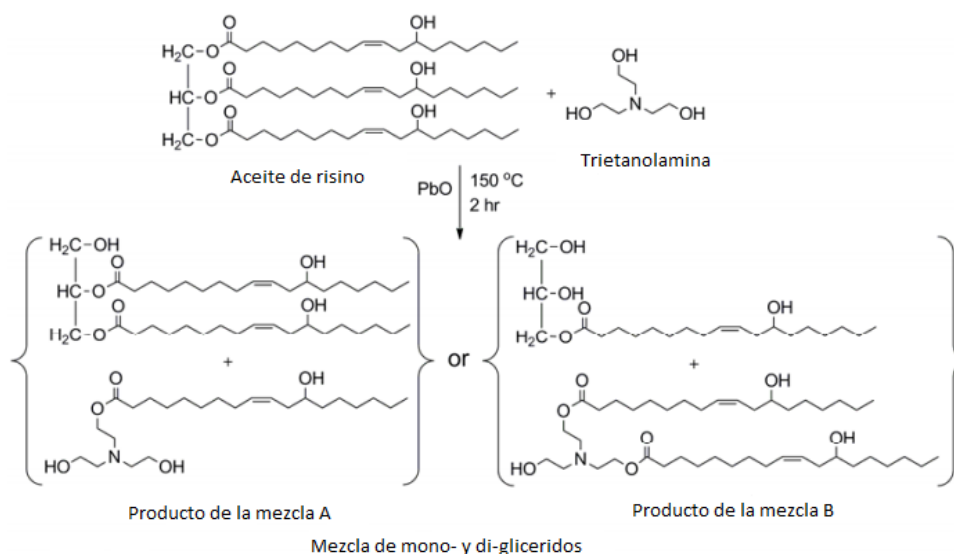


Figura 12. Mezcla de mono- y di- gliceridos obtenidos a partir de la transesterificación del CO.

La caracterización del TCO obtenido se llevó a cabo mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier. El equipo usado fue un Bruker Tensor II con celda de ATR en el rango de 400-4000 cm^{-1} . Se tomaron de igual forma los IR de los precursores para una mejor interpretación del espectro del compuesto final. Los FTIR del CO, TEA y TCO se muestran en la

figura 13. En la *tabla 7* se presentan la caracterización de las bandas del TCO y sus precursores para una mejor interpretación del espectro FTIR.

Tabla 7.

Caracterización de las bandas del FTIR del CO, TEA y TCO.

		CO	TEA	TCO
	Asignación	Numero de onda (cm ⁻¹)		
1	Estiramiento C-N	-	3314	3360
2	Estiramiento -CH ₂	2923	2946	2924
	Vibración -CH	2850	2875	2853
3	Estiramiento -C=O	1742	-	1735
4	Vibración C-H	1461	1450	1458
5	Estiramiento -CO	1239	1280	1243
	Estiramiento -CO	1162	1151	1169
6	Tensión -CN	-	1028	1035
7	Vibración -CH ₂ OH	855	879	875
8	Tensión -CH ₃	724	-	723

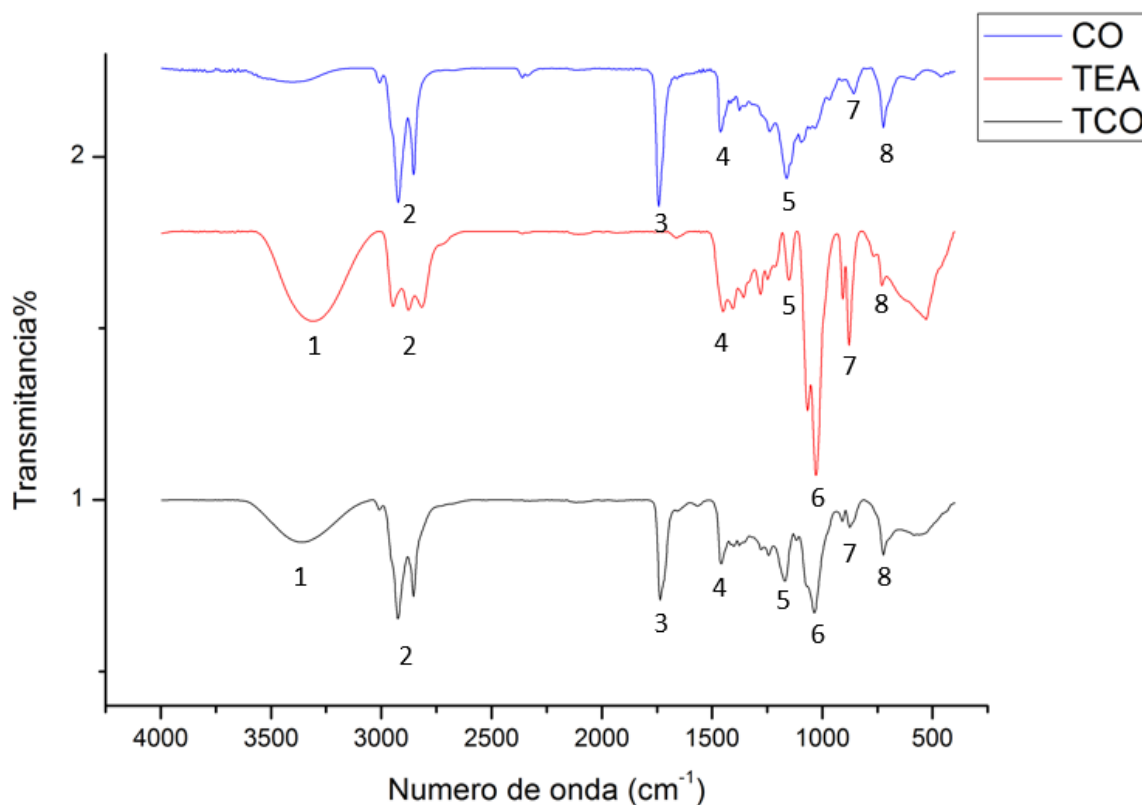


Figura 13. Caracterización FTIR del TCO y sus precursores.

En 3314 cm^{-1} se encuentra una banda correspondiente a la presencia del grupo amino del TEA que también es encontrada en el TCO a 3360 cm^{-1} . En el rango de $2850\text{-}2946\text{ cm}^{-1}$ corresponden a la presencia de metilos y metilenos de los tres compuestos. El estiramiento del enlace -C=O presente en el CO y TCO se encuentran en los números de onda 1739 y 1735 cm^{-1} . En el rango de $1239\text{-}1243\text{ cm}^{-1}$ y $1151\text{-}1169\text{ cm}^{-1}$ se aprecia el estiramiento -CO , corresponde a los grupos -OH presentes en los tres compuestos. En 1028 cm^{-1} se encuentra la tensión por el enlace -CN del TEA el cual aparece en el TCO alrededor de los 1035 cm^{-1} . En el rango de $855\text{-}875$ se aprecia la vibración de los enlaces $\text{-CH}_2\text{OH}$ presente tanto en la estructura del TCO y sus precursores (Ibrahim, Ahmad, & Mohamed, 2015a)(Ibrahim, Ahmad, & Mohamed, 2015b) (Mansur, Sadahira, Souza, & Mansur, 2008). De acuerdo a lo anterior es posible determinar que se logró transesterificación del CO en presencia de TEA y PbO como catalizador.

4.2.2 Determinación del índice de hidroxilo y número ácido del aceite de ricino transesterificado (TCO). Este método de prueba determina la cantidad total de grupos hidroxilo residuales presentes en aceites y otros materiales que contienen ácidos grasos, informados como valor de hidroxilo (American Society for Testing and Materials, 1998).

Mediante las *ecuaciones 3 y 4* se establece el índice de acidez e hidroxilo del aceite de ricino transesterificado, en la *tabla 8* se muestran los resultados de las titulaciones realizadas.

Tabla 8.

Resultados de las valoraciones con solución de KOH 0,4 N.

Blanco		Acetilación		Índice de acidez		N NaOH	Índice de acidez (mg KOH/g)	Índice de Hidroxilo (mg KOH/g)
V NaOH (mL)	Masa (g)	V NaOH (mL)	Masa (g)	V NaOH (mL)				
61,0	2,0	32,0	10,0	2,7	0,4	5,9	323,2	

En la literatura se establece que el aceite de ricino posee un índice de acidez normal de 2 mg KOH/g máximo y un índice de hidroxilo de 155 mg KOH/g mínimo (Ricino & Oil, 2013). En la *tabla 8* se observa un incremento notable tanto en el índice de acidez (5,9 mg KOH/g) como de hidroxilo (323,2 mg KOH/g), esto indica que la transesterificación fue efectiva confirmando lo observado por FTIR.

Debido al gran aumento de los valores previamente mencionados, es de esperarse un incremento de los grupos hidroxílicos reactivos, lo cual favorece el grado de entrecruzamiento del poliuretano y la formación del mismo (Valero et al., 2008).

4.2.3. Caracterización del [Bmim]Cl mediante FTIR, RMN y TGA. El mecanismo de reacción para formar el [Bmim]Cl que se lleva a cabo es llamado reacción de Menshutkin donde

dos sustancias neutras reaccionan entre sí para producir dos especies cargadas, este mecanismo es propio de aminas terciarias y es usado para producir sales de amonio (Wang, LI, WU, Wang, & Han, 2005).

El LI sintetizado fue caracterizado mediante diferentes técnicas como: FTIR, TGA y RMN. En la **tabla 9** se presenta la asignación de las frecuencias vibracionales obtenidas en el FTIR (ver **figura 14**).

Tabla 9.

Asignación de las tensiones del espectro FTIR del [Bmim]Cl.

[Bmim]Cl		
	Asignación	Numero de onda (cm ⁻¹)
1	Estiramiento -N ⁺	3370
2	Estiramiento -CH ₂	2950
3	Vibración -CH	2870
4	Estiramiento -C=C	1635
5	Estiramiento -C=N	1580
6	Flexión -CH	1168
7	Estiramiento -CN	850

Un pico ancho en el rango de los 3370 cm⁻¹ se debe a la formación de la amina cuaternaria del [Bmim]⁺, los estiramientos -CH₂ y -CH₃ aparecen en el rango de 2870-2950 cm⁻¹ respectivamente. Las bandas a los números de onda 1635 cm⁻¹ y 1580 cm⁻¹ se atribuyen a estiramientos de los enlaces -C=C y -C=N respectivamente dentro del anillo imidazol, finalmente el pico que aparece en 850 cm⁻¹ corresponde a la vibración de los estiramientos C-N que también se encuentran formando el catión (Dharaskar et al., 2016).

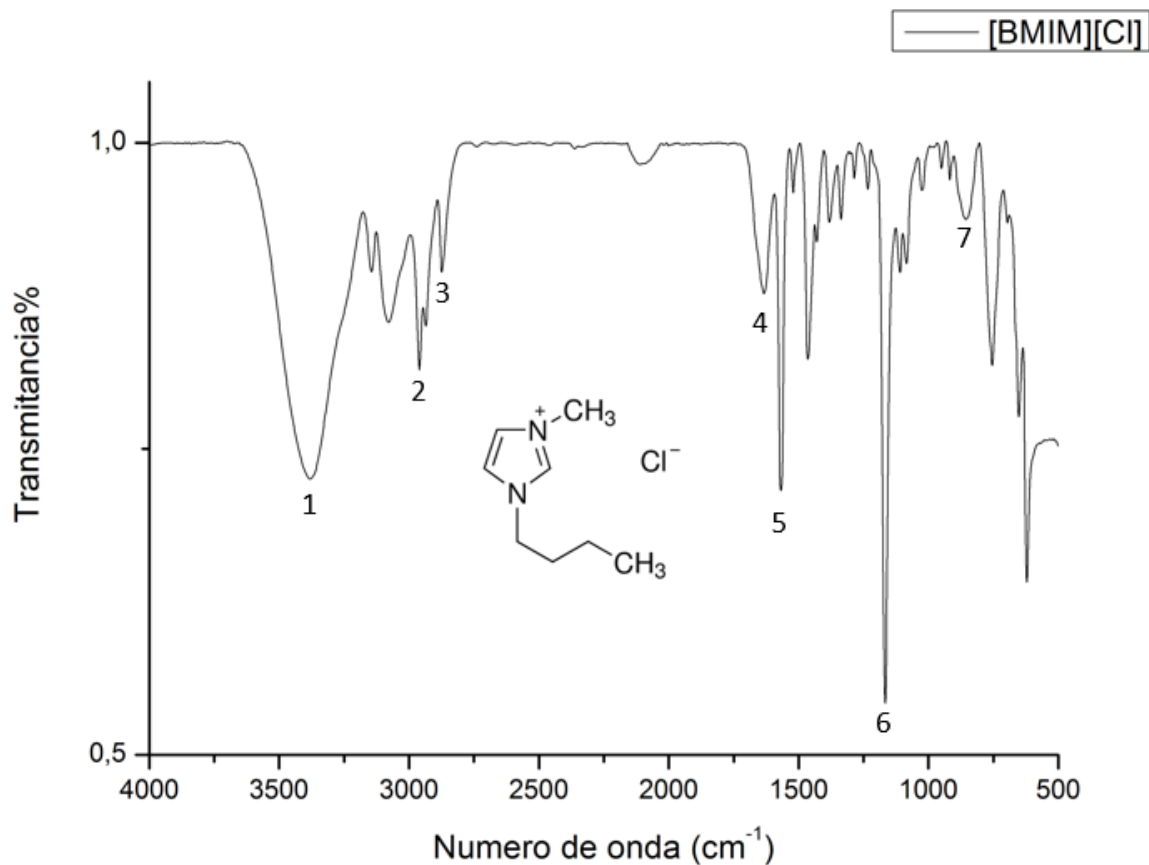


Figura 14. Espectro FTIR del [Bmim]Cl.

En la *figura 15* se observa el termograma del [Bmim]Cl, inicialmente ocurre una lenta descomposición hasta llegar a los 240 °C, donde pierde cerca del 24% de su masa inicial, cabe resaltar que antes de llegar a los 100°C su pérdida de masa puede ser atribuida a agua absorbida por el medio o trazas del solvente usado para su purificación. Seguidamente se observa una segunda fase donde pierde cerca del 74,1% de masa restante hasta descomposición total cuando llega a los 340 °C.

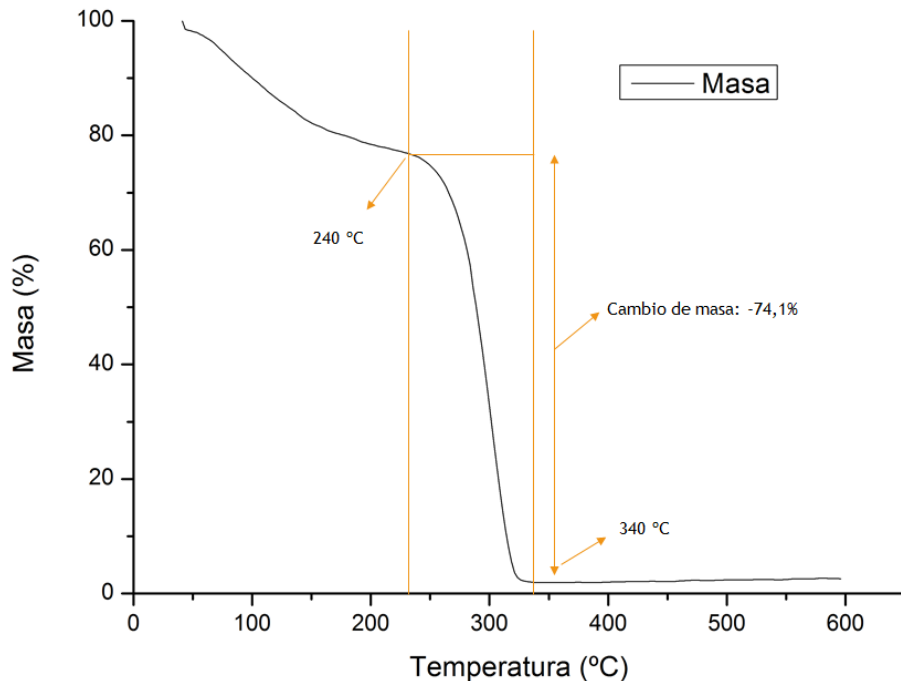


Figura 15. Termograma del [Bmim]Cl.

Generalmente las sales de imidazolio tienen una alta estabilidad térmica, sin embargo, la literatura afirma que la presencia de un anión de haluro reduce la estabilidad térmica de este LI con una temperatura inicial de pérdida de masa a temperaturas de aproximadamente 100 °C, muy por debajo de otras sales de imidazolio (Tshibangu, Ndwandwe, & Dikio, 2011).

Los análisis de ^1H -RMN (*figura 16*) y ^{13}C -RMN (*figura 17*) permitieron corroborar que se obtuvo el [Bmim]Cl donde se observan corrimientos químicos similares a los encontrados en la literatura y quienes se presentan en la *tabla 10* (Dharaskar, Varma, Shende, Yoo, & Wasewar, 2013).

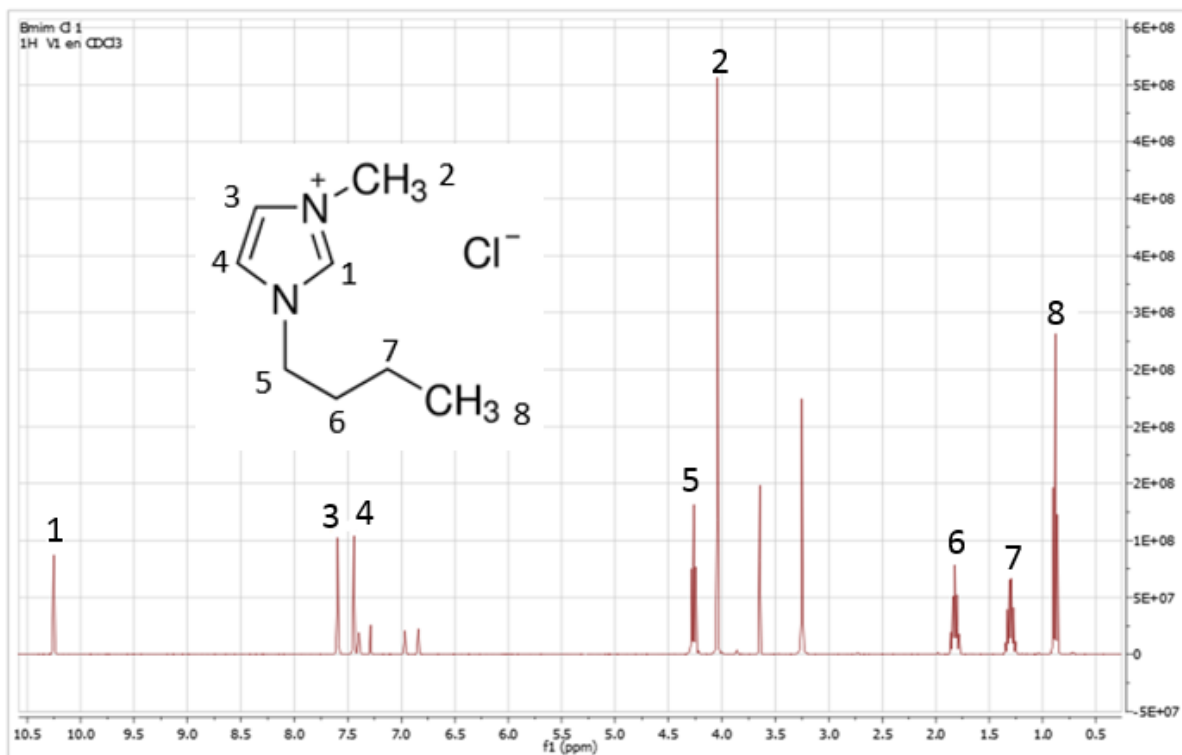


Figura 16. Espectro ^1H -RMN del [Bmim]Cl.

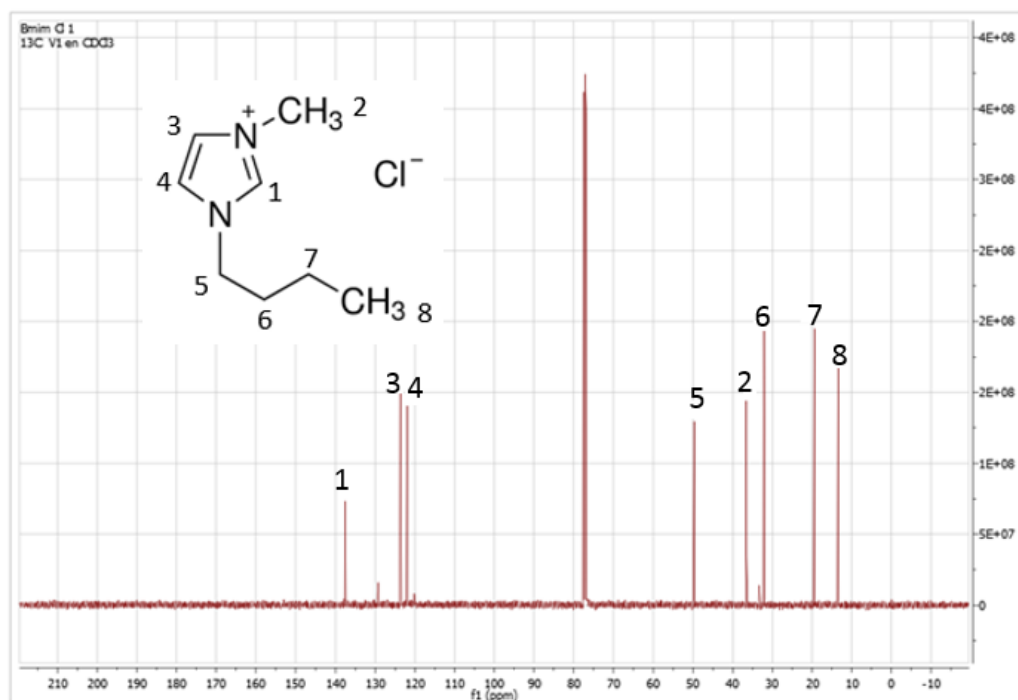


Figura 17. Espectro ^{13}C -RMN del [Bmim]Cl.

Tabla 10.

Asignación de señales de los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del [Bmim]Cl.

^1H -RMN	
Señal	Desplazamiento químico (ppm)
1H, s, NCHN	10,25
1H, s, CH ₃ NCHCHN	7,59
1H, s, CH ₃ NCHCHN	7,44
2H, t, NCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	4,26
3H, s, CH ₃ NCHN	4,04
2H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1,82
2H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1,31
3H, t, NCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	0,88
^{13}C -RMN	
Señal	Desplazamiento químico (ppm)
NCHN	137,55
CH ₃ NCHCHN	123,67
CH ₃ NCHCHN	121,94
NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	49,67
NCH ₃	36,52
NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	32,1
NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	19,39
NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	13,40

4.2.4 Caracterización del [Bmim][NTf₂] mediante FTIR, RMN y TGA. En general, la preparación de líquidos iónicos supone dos etapas: la formación del catión (I) y la reacción de intercambio iónico que permite introducir el anión que generará el producto deseado (II), cabe aclarar que la segunda se fundamenta en reacciones de intercambio iónico a partir de una sal metálica del anión deseado, (metal)⁺(anión)⁻, con precipitación del correspondiente haluro metálico, (metal)⁺(halógeno)⁻ (Chirinos, Morillo, & Zárraga, 2012)(Dharaskar et al., 2016).

Por otra parte los datos teóricos y experimentales sobre diversos líquidos iónicos basados en dialquilimidazolios revelan la existencia de interacciones electrostáticas entre el catión y el

anión y a su vez puentes de hidrógeno entre los aniones e hidrógenos del anillo de imidazolio (Wang et al., 2005).

En la **tabla 11** se asignaron los números de onda de las tensiones del espectro FTIR para el [Bmim][NTf₂] obtenido (ver **figura 18**), se identificaron las señales características del catión con los números de ondas 3157, 1572, 1467 y 1177 y 843 cm⁻¹ correspondientes a estiramientos e interacciones de los carbonos, hidrógenos y nitrógenos del anillo imidazolio. Así mismo, se identificaron señales características del anión como la presencia del grupo SO₂ por medio de los estiramientos simétricos y asimétricos en lo números de onda 1347 y 1133 cm⁻¹, también se asignan números de onda del espectro en 739 y 652 cm⁻¹ correspondientes a flexiones de los enlaces CF₃ y S-N-S respectivamente (Ho, Bahr, Kempter, & Osnabru, 2008)(Shang et al., 2016).

Tabla 11.

Asignación de señales del FTIR del [Bmim][NTf₂].

[Bmim][NTf₂]		
	Asignación	Numero de onda (cm⁻¹)
1	Estiramiento asimétrico -C-H [Bmim] ⁺	3157
2	Estiramiento asimétrico -C-H	2967
3	Estiramiento -C=N	1572
4	Flexión -C=C	1467
5	Estiramiento SO ₂ simétrico	1347
6	Estiramiento -C=N	1177
7	Estiramiento SO ₂ asimétrico	1133
8	Flexión -CN	843
9	Flexión simétrica CF ₃	739
10	Flexión S-N-S	652

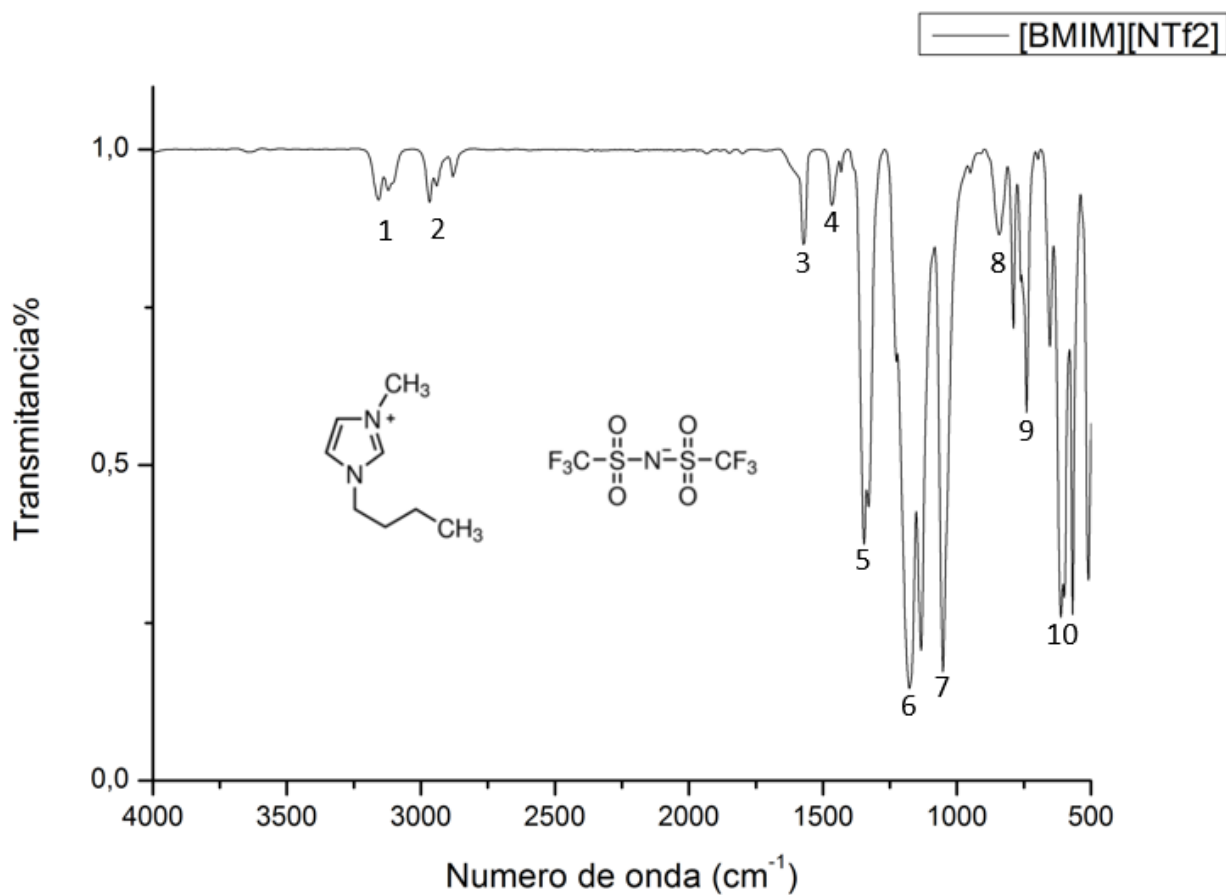


Figura 18. Espectro FTIR del [Bmim][NTf₂].

El estudio termogravimétrico del LI (*figura 19*) muestra una alta estabilidad térmica en comparación con su precursor. Se observa que en el rango de los 390 °C hasta los 524 °C ocurre la descomposición en una sola fase, con una pérdida de peso del 95%. En este caso el [Bmim][NTf₂] no presenta una pérdida gradual de peso debido a su alta hidrofobicidad, por tanto, es de esperarse una muy limitada solubilidad acuosa (Visak et al., 2014).

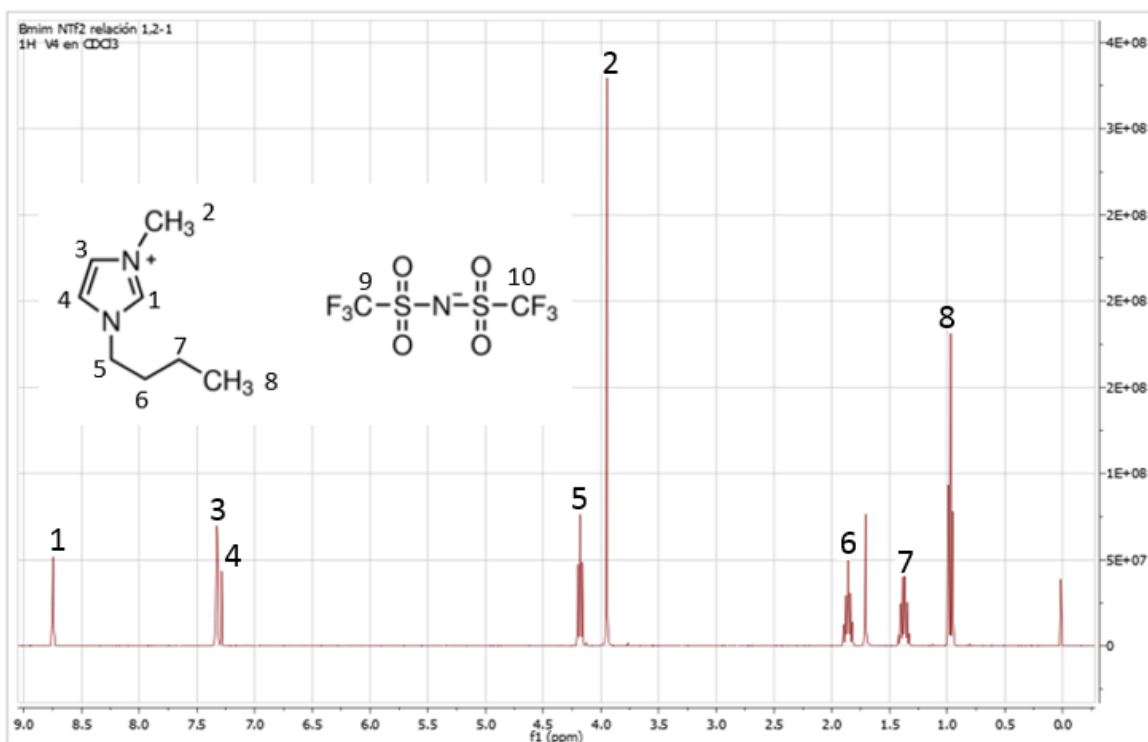


Figura 20. Espectro ^1H -RMN del [Bmim][NTf₂].

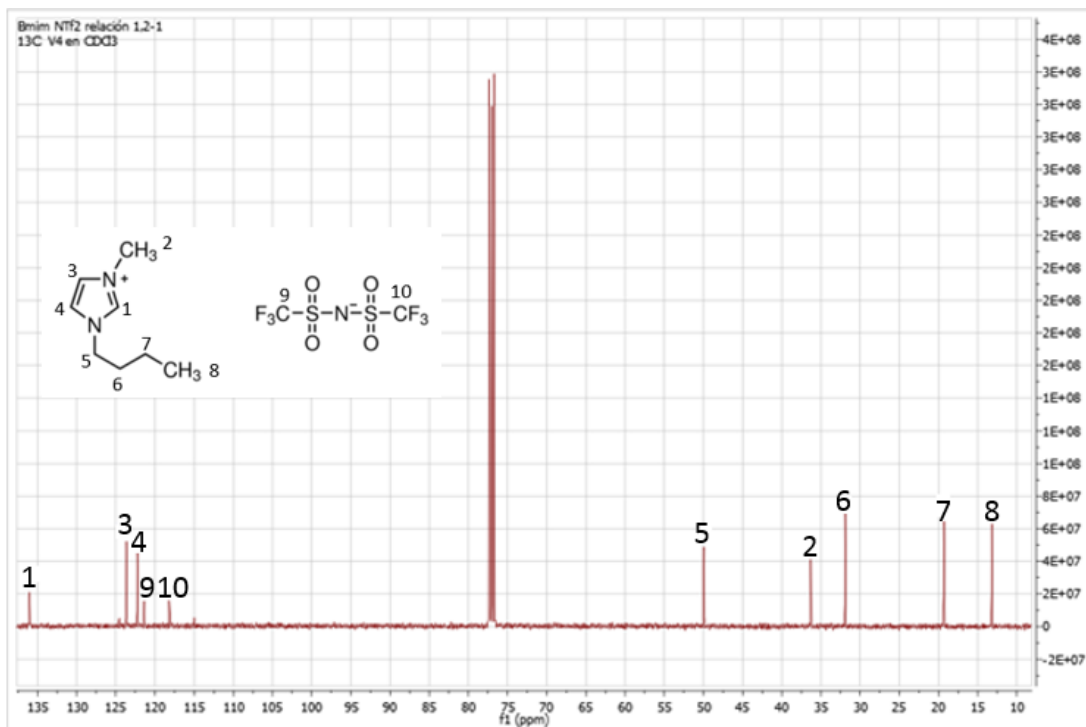


Figura 21. Espectro ^{13}C -RMN del [Bmim][NTf₂].

Tabla 12.

Asignación de señales de los espectros ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del [Bmim][NTf₂].

^1H -RMN	
Señal	Desplazamiento químico (ppm)
1H, s, NCHN	8,75
1H, s, CH ₃ NCHCHN	7,32
1H, d, CH ₃ NCHCHN	7,29
2H, t, NCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	4,18
3H, s, CH ₃ NCHN	3,95
2H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1,86
2H, NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	1,37
3H, t, NCH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	0,97
^{13}C -RMN	
Señal	Desplazamiento químico (ppm)
NCHN	136,04
CH ₃ NCHCHN	123,67
CH ₃ NCHCHN	122,25
CF ₃ SO ₂ N	121,32
NSO ₂ CF ₃	118,05
NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	49,93
NCH ₃	36,30
NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	31,91
NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	19,31
NCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	13,19

4.2.5 Caracterización estructural, térmica y morfológica del composito a partir de los precursores obtenidos. El composito obtenido se muestra en la *figura 22*, se realizó la síntesis de una espuma Blanco y otra con LI, es de importancia la formación y el curado de esta, lo que se requiere es obtener un material homogéneo y uniforme para ser usado como material filtrante.



Figura 22. Composito sintetizado con presencia de LI.

En la *tabla 13* se compararon los rendimientos obtenidos para ambas reacciones. La espuma Blanco obtuvo un rendimiento 10% mayor al Composito, cabe aclarar que en ambos materiales obtenidos se presenciaba la formación de una película amarilla en la parte inferior tal como se observa en la *figura 22*, mediante FTIR se determinó que este residuo poseía bandas características del grupo isocianato ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$) en la región $2260\text{-}2310\text{ cm}^{-1}$, por tanto, fue removida y se usó el material espumoso para las pruebas de remoción.

Tabla 13.

Rendimientos obtenidos en la síntesis de ambas espumas.

	Composito	Espuma Blanco
Teórico [g]	6,4	4,7
Obtenido [g]	4,6	3,8
% Rendimiento	71%	81%

En la *tabla 14* se presenta la asignación de cada una de las señales del espectro FTIR de la espuma Blanco y el composito (ver *figura 23*), en el rango de $3324\text{-}3326\text{ cm}^{-1}$ las señales se deben a la presencia de los grupos uretano -NH donde también hay bandas características de los

estiramientos -CN a $1531\text{-}1532\text{ cm}^{-1}$ y $1053\text{-}1096\text{ cm}^{-1}$ para ambas espumas. A su vez se encuentra que en el rango $2854\text{-}2926\text{ cm}^{-1}$ aparecen estiramientos de tipo simétricos y asimétricos de los enlaces -CH de las estructuras carbonadas de los precursores TCO y del catión [Bmim]⁺, en 1693 cm^{-1} aparece la banda del carbonilo (estiramiento C=O) característica del grupo uretano, cabe resaltar que en el rango de 1255 cm^{-1} y 1137 cm^{-1} se encuentran las tensiones -CO, los cuales corresponden a los grupos -OH de la espuma quien conforma la estructura de soporte de la espuma (Huang et al., 2016) (Ibrahim et al., 2015a)(Ibrahim et al., 2015b)(Mansur et al., 2008). Finalmente se observan bandas características del [Bmim][NTf₂] presente en el Composito con número de onda en 1462 cm^{-1} (flexión C=C), 1349 cm^{-1} (estiramientos simétricos y asimétricos del SO₂), 1184 cm^{-1} (estiramiento C=N), 739 cm^{-1} (flexión simétrica CF₃) y 652 cm^{-1} (flexión S-N-S) donde los dos primeros números de onda corresponden al anillo imidazol y las dos últimas al anión [NTf₂]⁻ (Ibrahim et al., 2015a) (Ho et al., 2008)(Shang et al., 2016). Esta caracterización permitió corroborar que el líquido iónico no reacciona con la espuma, por ende, se encuentra soportado muy posiblemente mediante interacciones como puentes de hidrógeno, o incluso interacciones electroestáticas entre los grupos uretano de la espuma y el grupo imidazol del [Bmim][NTf₂].

Tabla 14.

Asignación de números de onda los FTIR obtenidos de la Espuma Blanco y Composito.

		Espuma Blanco	Composito
	Asignación	Numero de onda (cm ⁻¹)	
1	Estiramiento -NH uretano	3324	3326
2	Estiramiento simétrico -CH	2925	2926
3	Estiramiento asimétrico -CH	2854	2854
4	Estiramiento -C=O	1693	1694
5	Flexión -CN	1531	1532
6	Flexión -C=C	1461	1462
7	Estiramiento asimétrico SO ₂	-	1349
8	Estiramiento -CO	1252	1255
9	Estiramiento -C=N	-	1184
10	Estiramiento -CO	1137	1134
11	Estiramiento -CN	1017	1053
12	Flexión simétrica -CF ₃	-	739
13	Flexión S-N-S	-	652

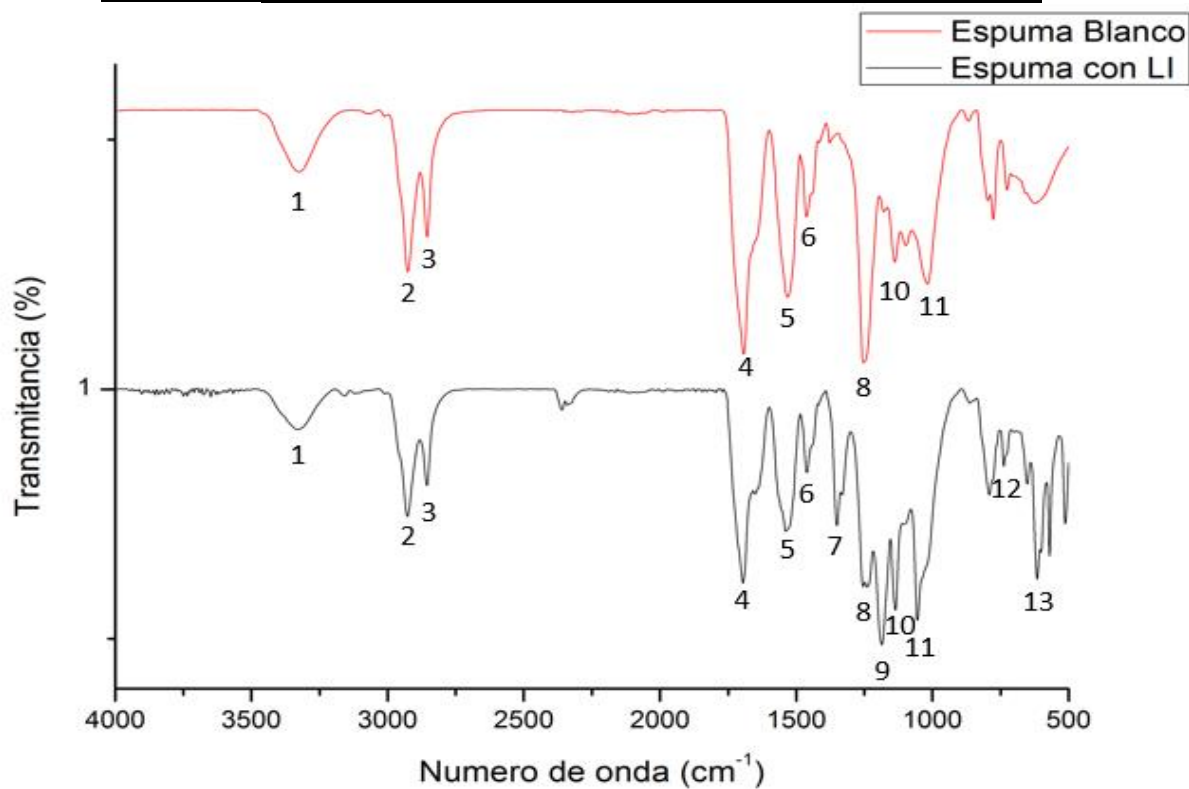


Figura 23. Espectro FTIR de la espuma Blanco y del Composito.

El análisis termogravimétrico de ambos materiales se muestran en las *figuras 24 y 25*, se observa que estos no absorben humedad del medio, ya que no ocurre ninguna pérdida de peso significativa entre los 70-110 °C, por otra parte las temperaturas de descomposición son iguales para ambos materiales con un rango de 250-500 °C, cabe resaltar que a pesar que ambos rangos son equivalentes, ambos materiales no llegan a perder el 100% de su masa, esto debido a la presencia de residuos carbonosos y cenizas característicos de compuestos orgánicos, sin embargo la espuma Blanco presenta un porcentaje menor de descomposición con una pérdida de masa del 64% frente a un 82,4% del Composito, esto se atribuye precisamente a la presencia del [Bmim][NTf₂] dentro de la estructura del material compuesto.

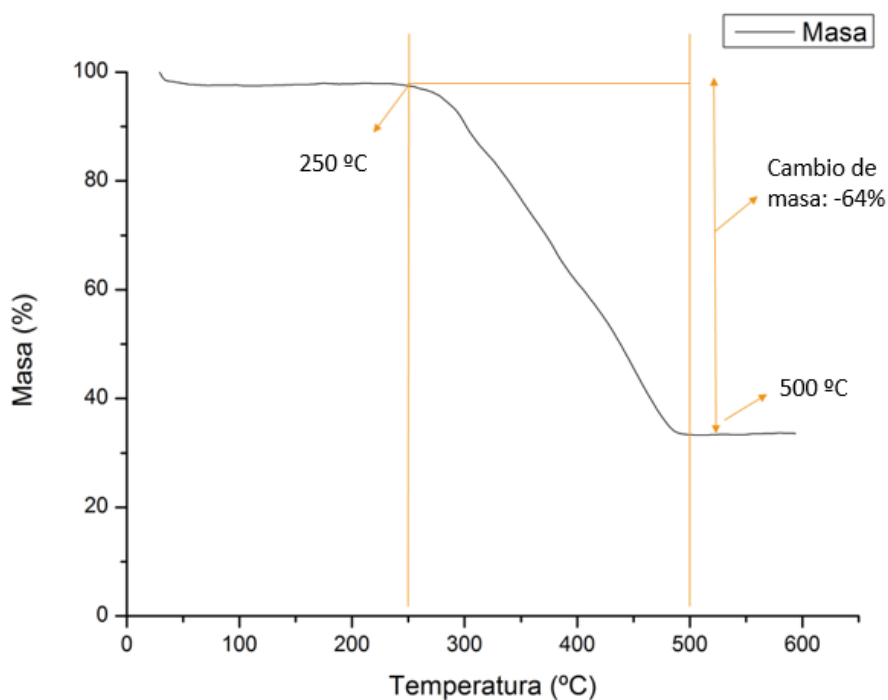


Figura 24. Termograma de la espuma Blanco.

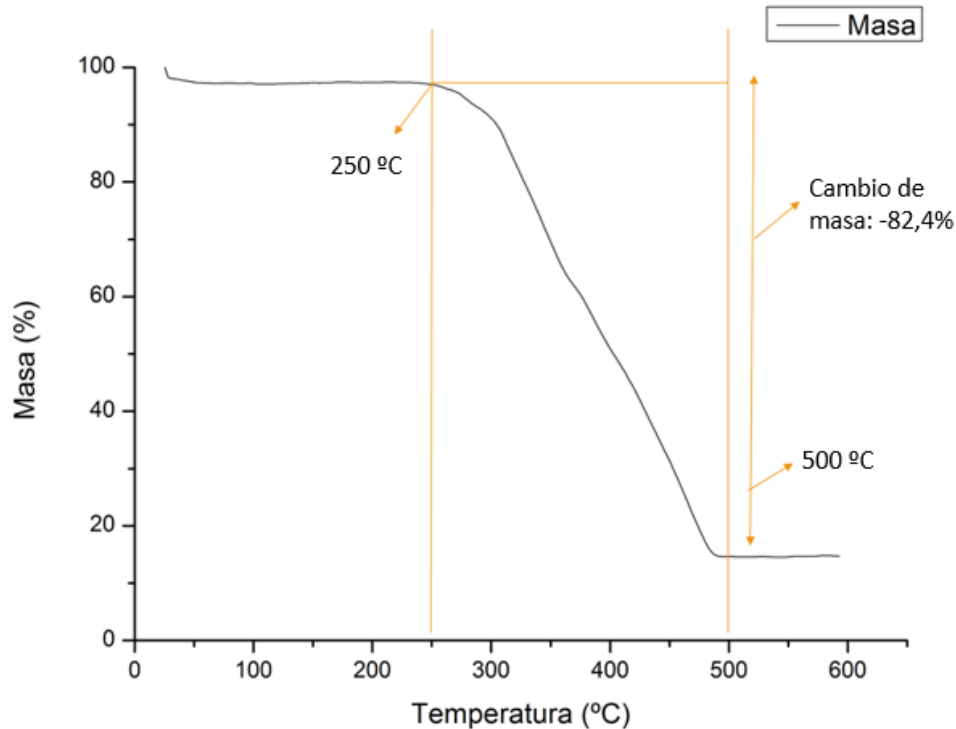


Figura 25. Termograma del Composito.

En las **figuras 26 y 27** se encuentran las micrografías SEM de ambos materiales, se observa la aparición de células esféricas de apariencia superficial lisa cuando el material contiene líquido iónico en comparación con la espuma Blanco; la creación de esas microesferas posiblemente se deba a la formación de una emulsión durante la homogenización de la mezcla PU/LI, por lo que el LI quedaría adherido a la superficie de la espuma (Fernández Rojas, 2018). Por otra parte, la adición de LI favorece la formación de la espuma ya que es posible obtener un material más homogéneo, esto va acorde con lo esperado ya que el LI ocupa los poros vacantes de la espuma Blanco como se aprecia en la **figura 27**. También se observa que el Composito al poseer poros más pequeños en comparación con la espuma Blanco, tendrá mayor área superficial y por tanto un mayor contacto con el agua residual permitiendo obtener mayor eficiencia de remoción del metal (Pacheco, 2017).

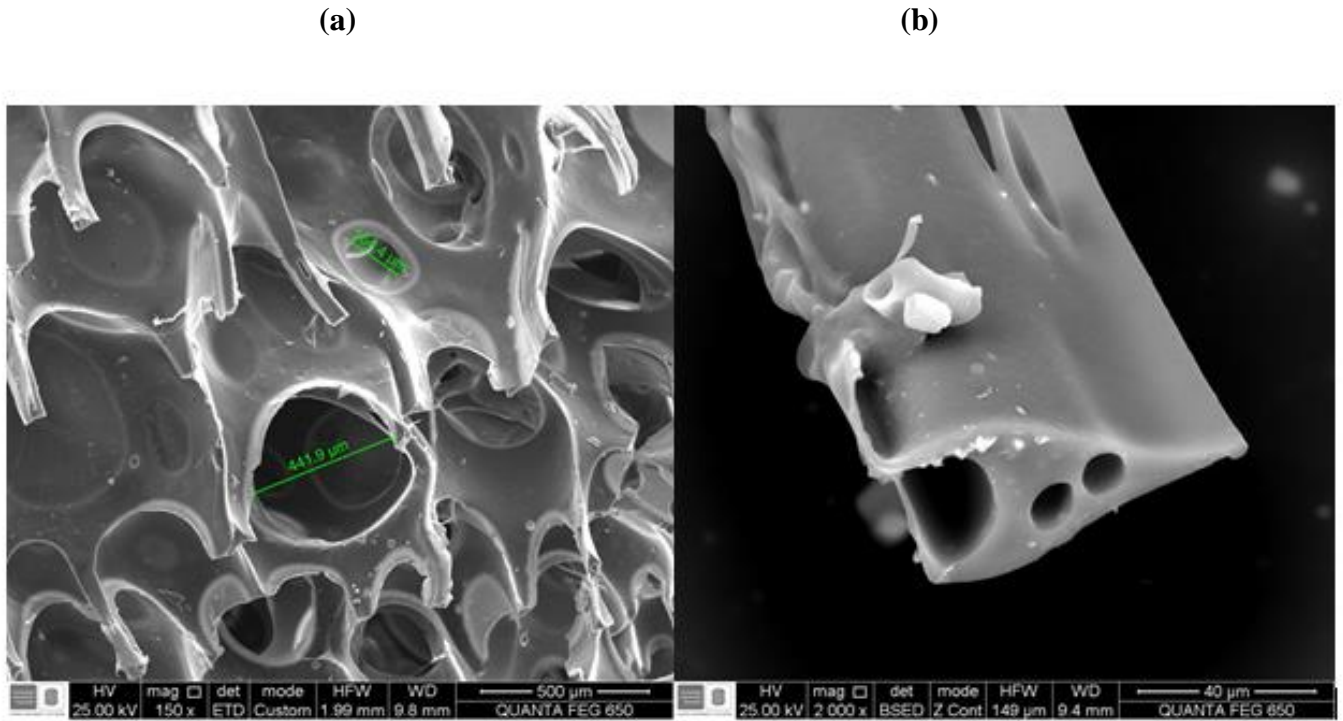


Figura 26. Micrografías SEM obtenidas de la espuma Blanco (a) 150x, (b) 2000x.

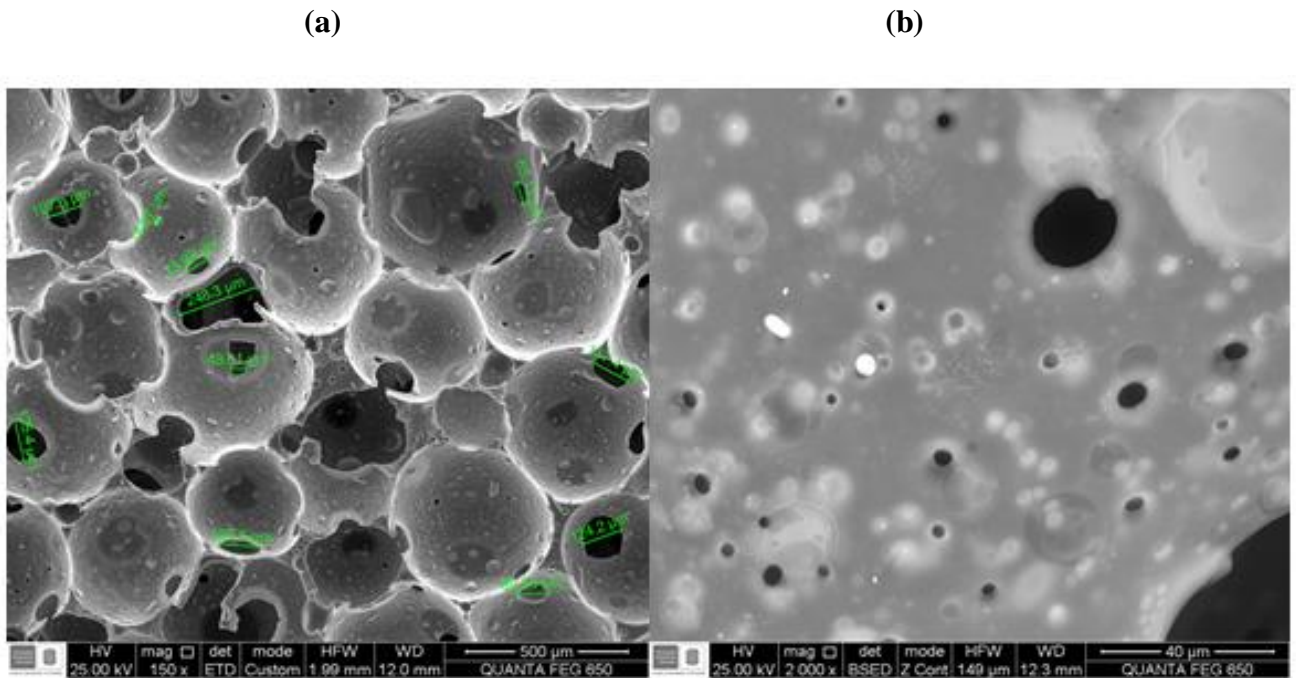


Figura 27. Micrografías SEM obtenidas del Composite (a) 150x, (b) 2000x.

4.3 Caracterización estructural, térmica y morfológica del bagazo de caña activado químicamente

El bagazo de caña usado fue tratado según el procedimiento descrito en el apartado 3.3 donde las porciones sometidas a tratamiento químico se muestran en la *figura 28*.

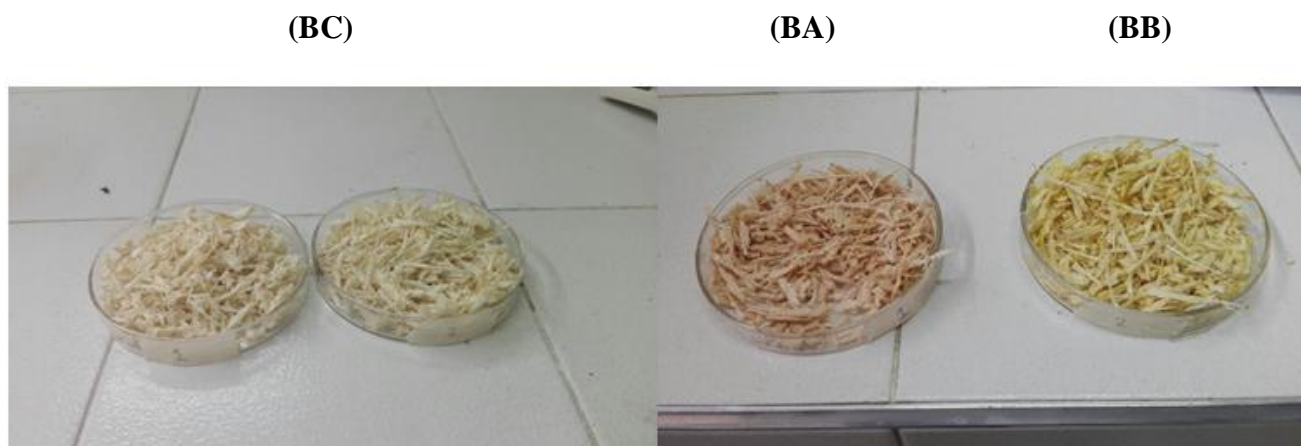


Figura 28. Bagazo de caña sin activar (BC) y activado químicamente de izquierda a derecha: (BA) lavado con HCl, (BB) lavado con NaOH.

El tratamiento químico del bagazo es un proceso importante en la remoción de metales pesados, debido a que la lignina, la celulosa y la hemicelulosa están asociadas a la presencia de los grupos funcionales hidroxilo, carboxilo y fenilo, los cuales son responsables de proveer los sitios para la sorción metálica. El primer paso para el proceso de adsorción es la desprotonación del grupo hidroxilo, del carboxilo y el fenilo para formar sitios cargados negativamente. (Tejada, Herrera, & Ruiz, 2016).

El cambio de color a ambas porciones (*figura 28*) se atribuye a los diferentes tratamientos químicos. La porción 1 (*figura 28 BA*) fue tratada con HCl 0,1 M lo que implica una leve hidrólisis ácida, el tratamiento ácido, es eficiente en la disolución de la hemicelulosa de las

paredes celulares, por tanto dicho polisacárido se descompone en unidades más simples (Morales, 2015).

La porción 2 (*figura 28 BB*) fue tratada con NaOH 0,1 M lo cual conllevó a una leve hidrólisis alcalina, donde la base es capaz de separar tanto la hemicelulosa como la lignina, sin tener grandes efectos sobre los demás componentes. El uso de un álcali provoca la degradación del éster y cadenas laterales alterando la estructura de la lignina, esto genera la coloración verdosa en el bagazo de caña (Morales, 2015).

En la *tabla 15* se encuentra la asignación de las señales de los espectros FTIR teniendo en cuenta la presencia de átomos de: carbono, hidrógeno y oxígeno, los cuales conforman los grupos funcionales (O-H, C-H, C=O, -CH₂-, C-O-C) que componen la lignocelulosa del bagazo de caña.

En la *figura 29* se observa que las tres muestras presentan espectros similares, es decir no hubo un cambio estructural al realizar los respectivos lavados, en las regiones de los 3333-3341 cm⁻¹ correspondientes al estiramiento del grupo -OH, sin embargo, BB es quien presenta una banda mucho más ancha en el espectro, esto puede ser atribuido a que el lavado con NaOH incentiva la formación de puentes de hidrógeno entre las cadenas de celulosa del bagazo de caña. Igualmente, a los 2894-2918 cm⁻¹ se observa una banda correspondiente al estiramiento de los grupos -CH y -CH₂. En la región de 1602-1644 cm⁻¹ se presenta una banda fuerte en el espectro del bagazo de caña sin modificar y débil en los espectros de BA y BB, dicha banda corresponde al estiramiento -C=O presente en los metil-esteres de la lignocelulosa (Zara, Yegres, Vargas, Morales, & Cubillan, 2017) (Amésquita & Mendoza, 2011)(Afanas'ev et al., 2007).

En el rango de 1450-1550 cm⁻¹ se observan bandas correspondientes a los residuos de anillos aromáticos presentes en la lignina. Las tensiones de 1318 y 1370 cm⁻¹, corresponde a la

vibración de los metilos. Las bandas que se encuentran en 1000,1150 y 1250 cm^{-1} corresponde al enlace $-\text{CO}$, estas se atribuyen a la presencia de alcoholes primarios, secundarios y fenoles respectivamente, quienes están presentes en la lignocelulosa del bagazo de caña (Zara et al., 2017)(Vardin, Tay, Ozen, & Mauer, 2008)(Afanas'ev et al., 2007).

Tabla 15.

Caracterización de las bandas de FTIR del Bagazo de Caña, BA y BB.

		Bagazo de Caña	BA	BB
	Asignación	Numero de onda (cm^{-1})		
1	Estiramiento -OH	3341	3333	3335
2	Estiramiento $-\text{CH}_2$	2916	2918	2894
3	Estiramiento $-\text{C}=\text{O}$	1633	1644	1602
4	Residuos aromáticos	1514	1514	1503
	Residuos aromáticos	1454	1423	1422
-	Vibración $-\text{CH}_3$	1318	1324	1319
-	Tensión $-\text{CO}$	1243	1260	1246
-	Tensión $-\text{CO}$	1160	1155	1158
5	Tensión $-\text{CO}$	1033	1018	1033
-	Vibración $-\text{CH}_2\text{OH}$	897	899	897
-	Vibración $-\text{CH}_2\text{OH}$	832	833	832

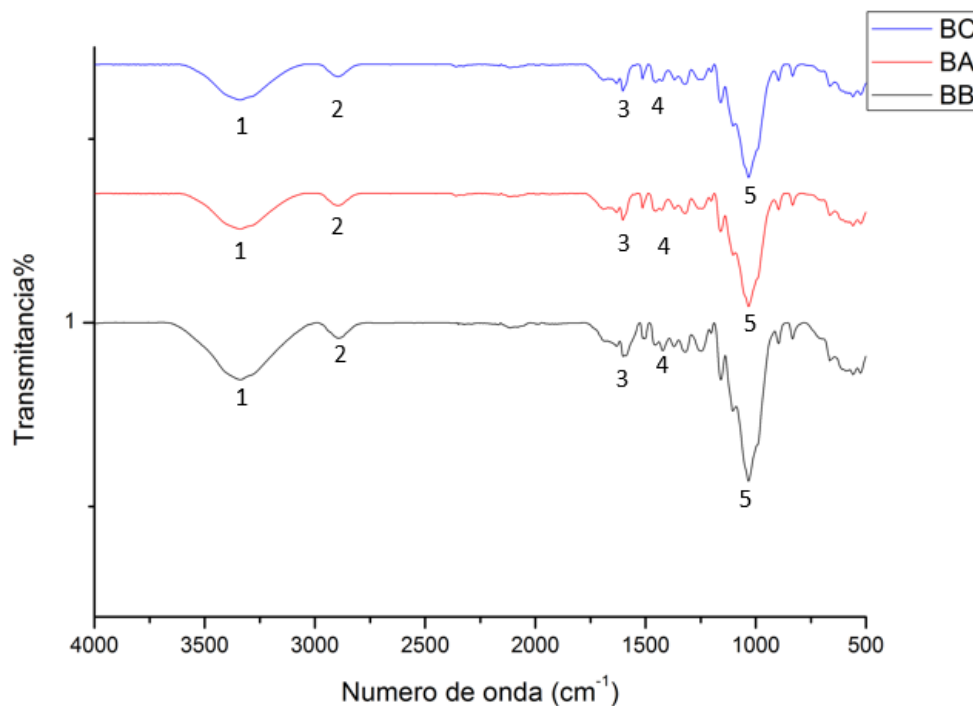


Figura 29. Caracterización mediante FTIR de los biopolímeros bagazo de caña, BA y BB.

El análisis termogravimétrico de los biopolímeros BA (*figura 30*) y BB (*figura 31*) muestra que ambos se descomponen a temperaturas similares, el primer punto de inflexión importante ocurre antes de llegar a los 100 °C, donde los biosorbentes se encuentran totalmente secos por la pérdida de un 10% de su masa por pérdida de agua (Manals-Cutiño, Penedo-Medina, & Giralt-Ortega, 2011), también se puede observar que los bagazos modificados BA y BB son altamente estables, mantienen cerca del 90% de su masa hasta una temperatura cercana a los 217 °C, donde pierden su peso gradualmente de forma significativa hasta cerca de los 390-400 °C, perdiendo alrededor del 50-51% de masa respectivamente donde ocurre el rompimiento de los compuestos volátiles de mayor peso molecular como celulosa, hemicelulosa y lignina.

Finalmente en la tercera etapa, desde los 400 °C hasta los 600 °C se mantiene constante la masa, que consiste en el residuo carbonoso y las cenizas que son residuos característicos de materiales orgánicos carbohidráticos, en conjunto esto conforma un 35 % del total de la masa restante de los biosorbentes BA y BB (Antolin & Oliva, 2003).

A diferencia de las espumas, estos compuestos son altamente hidrofílicos y a su vez se descomponen más rápido exhibiendo un delta de temperatura menor.

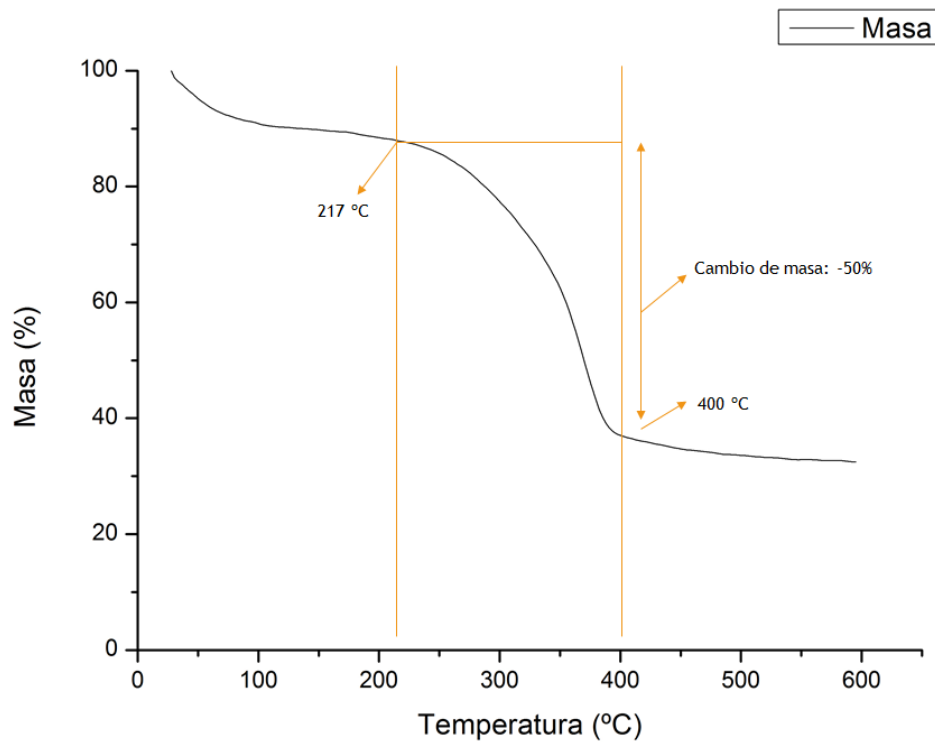


Figura 30. Termograma del biomaterial BA.

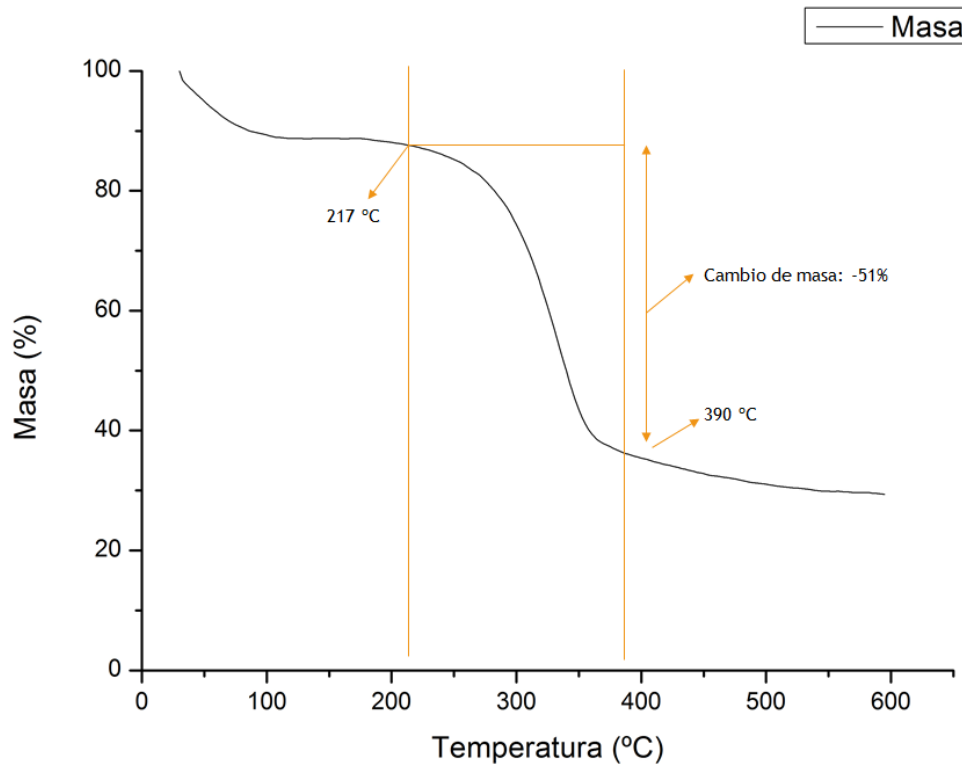


Figura 31. Termograma del biomaterial BB.

Mediante micrografías SEM (ver *figuras 32 y 33*) fue posible observar la morfología de los biomateriales, es posible encontrar la diferencia entre los composites sintetizados y los biosorbentes, estos últimos poseen microporos, los cuales oscilan desde 1,9 μm hasta 3,3 μm para BA y 1,3 μm hasta los 1,7 μm para BB. Los pretratamientos realizados con HCl y NaOH, permitieron una remoción significativa de hemicelulosa y lignina respectivamente, lo que consecuentemente permite un enriquecimiento de la celulosa y activación de los grupos funcionales (Lima, America, Simister, & Bernardinelli, 2014).

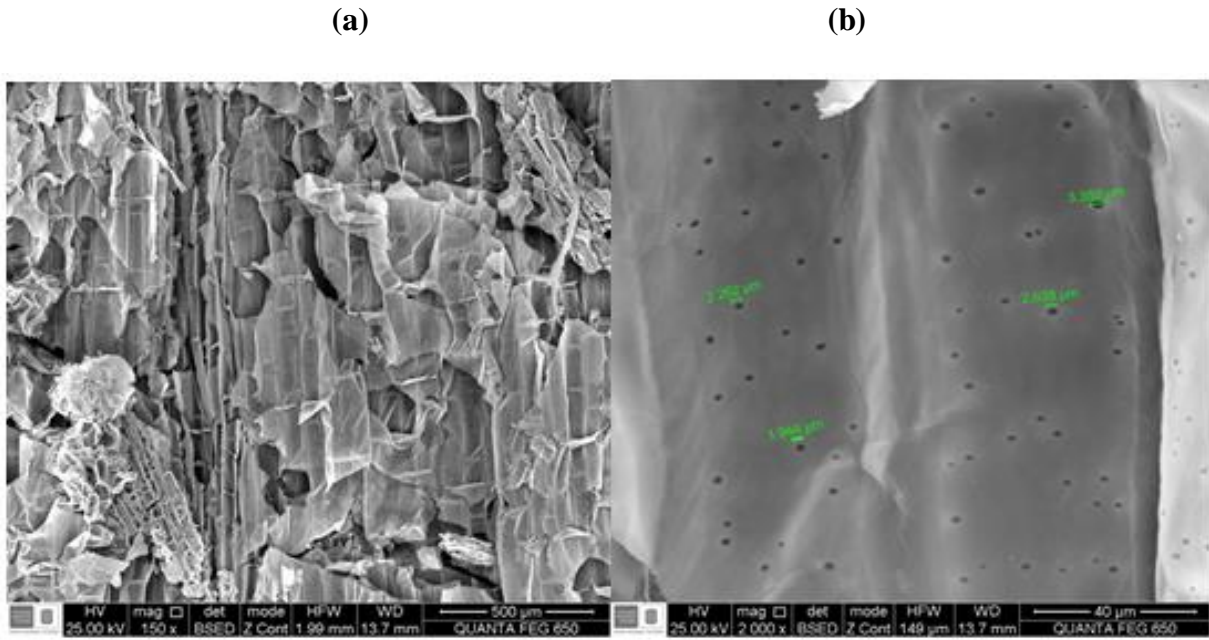


Figura 32. Micrografías SEM obtenidas para el biomaterial BA (a: 150x, b:2000x).

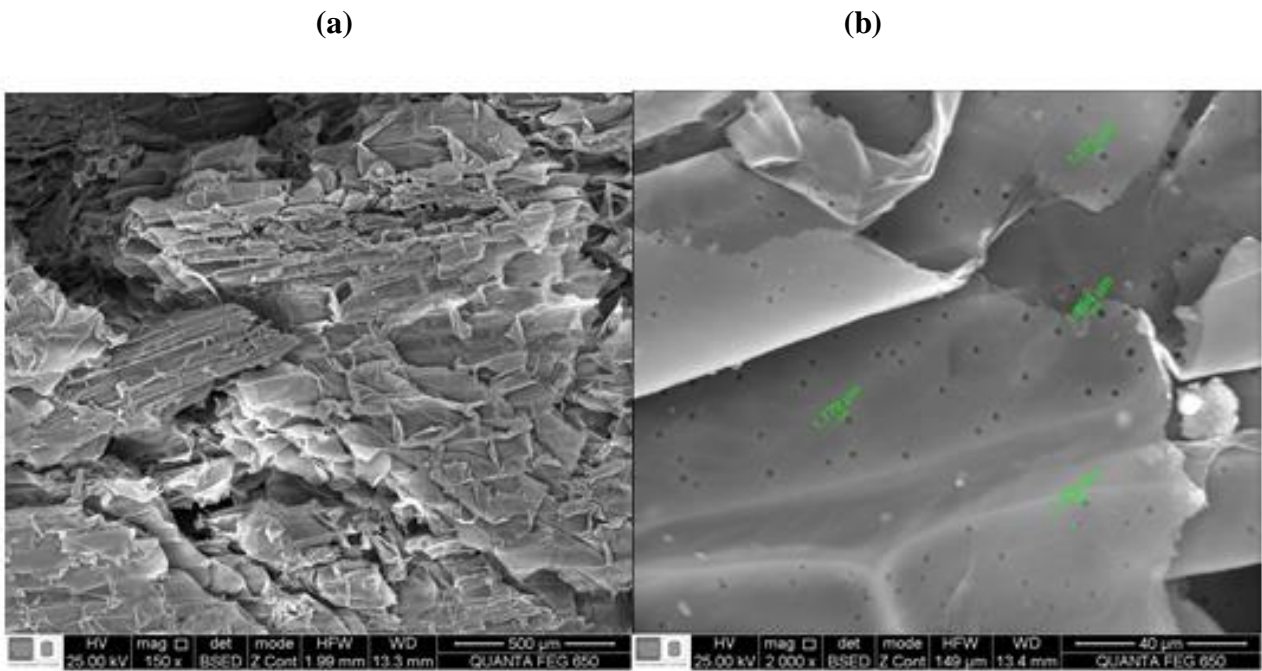


Figura 33. Micrografías SEM obtenidas del biomaterial BB (a: 150x, b: 2000x).

Cabe destacar que ambos biomateriales presentan ciertas características en su superficie estructural (rigidez, porosidad, asimetría, entre otras), el hecho de presentar estas particularidades mencionadas anteriormente, es de esperarse que los biosorbentes interaccionen más fácil y de manera eficiente con la muestra para la remoción de cationes de Cr^{3+} , determinando así que las posibles modificaciones químicas con estos lavados llevados a cabo aumenten el potencial de adsorción del biomaterial (Tejada-Tovar, Villabona-Ortiz, & Garcés-Jaraba, 2015).

4.4 Concentración de Cr^{3+} presente en la muestra de agua residual

Mediante el uso del equipo Bruker S2 Picofox y los parámetros especificados en la sección 3.5 se determinó la concentración de Cr^{3+} presente en la muestra de agua recolectada, como resultado se encontró una concentración de 3,5 mg Cr/L, es decir la muestra contiene 2,0 mg Cr^{3+} /L por encima de valor límite permisible para esta industria. Aunque el equipo determina cromo total, la curtiembre local afirma que todo el cromo presente es producto de la disociación de la sal $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ en medio ácido, y que la presencia de Cr^{6+} solo sería posible al encontrarse cambios bruscos de presión, temperatura y pH, el cual generaría un medio muy oxidante para este metal durante el proceso de curtido.

Cabe aclarar que la cuantificación de Cr^{3+} en las muestras tratadas por los materiales sorbentes se realizó también bajo lo especificado en el apartado 3.5.

4.5 Resultados de las pruebas de remoción de Cr^{3+} mediante el uso de los materiales evaluados

4.5.1 Determinación de la capacidad de adsorción de los materiales. El fenómeno de adsorción se puede ver afectado de manera positiva o negativa, por ciertas variables como la temperatura, pH, tamaño de partículas o simplemente por la presencia de otros iones. Estos parámetros pueden aumentar o disminuir la captación de los iones metálicos (Tejada-Tovar et al., 2015).

Las soluciones patrón evaluadas fueron llevadas a pH neutro, con el fin de simular el pH con el cual el agua debe ser vertida al alcantarillado por cualquier tipo de industria. Durante la preparación de las soluciones patrón, el cromo se encontraba parcialmente precipitado a pH 7, esto se debe a que el Cr^{3+} es anfótero, lo que significa que es soluble tanto en soluciones ácidas como básicas. A valores de pH menores que 6 y mayores de 8, este metal es muy soluble formando iones simples como Cr^{3+} o iones complejos como $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ (Pinilla Arbeláez, 2014).

Teniendo en cuenta que q es la capacidad de adsorción de un material, C_0 es la concentración inicial del catión y C_{eq} es la concentración final o en el equilibrio del metal, fue posible calcular el valor q de cada material mediante la **ecuación 5**.

En las **tablas 16 y 17** se observa que el Composito y la espuma Blanco presentan una alta capacidad de adsorción para una concentración de Cr^{3+} de 100 mg/L aproximadamente, para el primero se obtiene una remoción del 89% y valor q de 5,2 mg/g, para el segundo se observa un porcentaje de remoción del 87% con un valor q de 5 mg/g, estos valores son superiores a los biomateriales, quienes exhiben capacidades de adsorción de 2,7 mg/g (53% de remoción) para BA y 4,5 mg/g (89% de remoción) para BB, por otra parte se logra observar que cuando se

realizan pruebas de remoción con concentraciones de Cr^{3+} de 50 mg/L y 10 mg/L aproximadamente, los cuatro materiales presentan altos porcentajes de remoción, logrando remociones de 75% y 77% para BA, 99% y 91% para BB, 98% y 82% para la espuma Blanco y 99% y 99% para el Composito respectivamente. Es posible afirmar que las espumas presentan una alta selectividad hacia los cationes de cromo cuando únicamente se encuentra este en solución.

Tabla 16.

Capacidad de adsorción de los bagazos BA y BB en solución patrón de cromo.

BA				BB		
Co [mg/L]	Ceq [mg/L]	q [mg/g]	% R	Ceq [mg/L]	q [mg/g]	% R
101,2	47,8	2,7	53	10,8	4,5	89
51,3	12,9	1,9	75	0,6	2,5	99
10,4	2,7	0,4	77	0,9	0,5	91

Tabla 17.

Capacidad de adsorción de la espuma blanco y el composito, Blanco y LI en soluciones patrón de cromo.

Blanco				Composito		
Co [mg/L]	Ceq [mg/L]	q [mg/g]	% R	Ceq [mg/L]	q [mg/g]	% R
116,1	15,6	5	87	12,4	5,2	89
58,5	1,4	2,8	98	0,8	2,9	99
10,1	1,8	0,4	82	0,1	0,5	99

Nota: Condiciones experimentales (volumen de 10 mL de muestra, con un flujo de 0,33 mL/min durante 30 minutos, 200 mg de material y pH neutro).

4.5.2 Efecto en la variación de la cantidad de material. La muestra real contiene una gran cantidad de metales presentes en exceso, como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mn^{2+} , entre otros, esto quedó evidenciado cuando se obtuvieron los resultados mediante S2 Picofox, lo que propicia a que los

sitios activos y disponibles de los cuatro materiales compitan por capturar de manera eficiente el catión Cr^{3+} , es de esperarse obtener una menor capacidad de adsorción de los materiales, en comparación a las soluciones patrón evaluadas previamente.

La adsorción es un fenómeno muy general, sin embargo, solo ciertos sólidos exhiben suficiente especificidad y capacidad de adsorción, para ser útiles como adsorbentes industriales, puesto que los sólidos poseen frecuentemente una capacidad muy específica de adsorber grandes cantidades de ciertas sustancias (García Rojas, Villanueva Díaz, Campos medina, & Velásquez Rodríguez, 2012).

En la **tabla 18** queda evidenciado lo afirmado anteriormente, teniendo en cuenta que la muestra real contiene 3,5 mg Cr^{3+}/L , las remociones no lograron el 99% como se evidenciaba en el ensayo anterior, también se observa que los biomateriales obtuvieron un mayor porcentaje de remoción, alcanzado concentraciones de Cr^{3+} inferiores al valor límite permisible (1,5 mg Cr^{3+}/L) usando 100, 150 y 200 mg de material, logrando concentraciones finales postratamiento de Cr^{3+} de 1,2 mg/L, 1,0 mg/L y 0,4 mg/L para BA y 0,6 mg/L, 0,8 mg/L y 0,7 mg/L para BB respectivamente. Por otra parte, la espuma Blanco y el Composito permiten obtener una concentración permisible o muy cercana al parámetro de referencia, donde se obtienen porcentajes de remoción altos con concentraciones finales de Cr^{3+} de 1,4 mg/L, 1,5 mg/L y 1,0 mg/L para la espuma Blanco y 1,5 mg/L, 1,6 mg/L y 1,4 mg/L para el Composito. Para este ensayo los biomateriales presentaron una mayor capacidad de adsorción y una alta selectividad por los cationes metálicos de Cr^{3+} , también es posible tratar 10 mL de muestra con la mitad de material sorbente (100 mg) teniendo en cuenta que existe la presencia de otros cationes metálicos en la muestra.

Tabla 18.

Ensayo de remoción de cromo con cantidad de material filtrante variable.

Material [mg]	BA		BB		Blanco		Composito	
	Cr ³⁺ [mg/L]	% R	Cr ³⁺ [mg/L]	% R	Cr ³⁺ [mg/L]	% R	Cr ³⁺ [mg/L]	% R
100	1,2	66	0,6	83	1,4	60	1,5	57
150	1,0	73	0,8	76	1,5	57	1,6	54
200	0,4	88	0,7	80	1,0	71	1,4	60

Nota: Condiciones experimentales (volumen de 10 mL de muestra, con un flujo de 0,33 mL/min durante 30 minutos, cantidad de material variable y pH neutro).

4.5.3 Efecto en la variación del tiempo y flujo de la muestra. En cuanto al tiempo, los resultados obtenidos se muestran en la *tabla 19*, los flujos evaluados fueron los siguientes: 0,22 mL/min (45 minutos), 0,16 mL/min (60 minutos) y 0,11 mL/min (90 minutos). Quien obtuvo una mejor remoción fue el biosorbente BA, incluso alcanzando casi la remoción completa del Cr³⁺ presente en la muestra tratada con porcentajes de remoción de 91%, 89% y 89%, con concentraciones de 0,3 mg/L, 0,4 mg/L y 0,4 mg/L respectivamente, posiblemente el paso de flujo más lento que el estándar (0,33 mL/min), favorece la interacción del catión metálico con el biomaterial activado con ácido, seguidamente el Composito presentó porcentajes de remoción del 79%, 69% y 66% logrando concentraciones de Cr³⁺ inferiores a 1,2 mg/L. El material BB a pesar de que no obtuvo porcentajes de remociones tan altos a comparación de BA y el Composito, logró concentraciones permisibles de 1,2 mg/L, 1,5 mg/L y 1,2 mg/L respectivamente, por otra parte, la espuma Blanco no logró alcanzar el valor de referencia obteniendo porcentajes de remoción inferiores al 54% con concentraciones de 1,8 mg/L, 1,7 mg/L y 1,6 mg/L.

A pesar de que el material BA obtuvo los mejores resultados incluso llegando casi a remoción completa, en la escala industrial el tiempo es un factor importante para el tratamiento del agua,

en la curtiembre local, por ejemplo, el volumen de agua usado se encuentra alrededor de los 216,000 litros semanales, los cuales deben ser tratados y evacuados en el menor tiempo posible para no afectar el proceso del tiempo de curtido de las pieles, lo que a final será traducido en costos.

Tabla 19.

Prueba de remoción de cromo con tiempo variable y flujo.

Tiempo [min]	BA		BB		Blanco		Composito	
	Cr ³⁺ [mg/L]	% R	Cr ³⁺ [mg/L]	% R	Cr ³⁺ [mg/L]	% R	Cr ³⁺ [mg/L]	% R
45	0,3	91	1,2	66	1,8	49	0,8	77
60	0,4	89	1,5	54	1,7	51	1,1	69
90	0,4	89	1,2	66	1,6	54	1,2	66

Nota: Condiciones experimentales (volumen de 10 mL de muestra, con un flujo y tiempo variable, una cantidad de material de 200 mg y pH neutro).

4.5.4 Efecto en la variación del pH de la muestra. Las *tablas 20 y 21* muestran los resultados de las pruebas realizadas a pH 5, 4, y 3, se logra concluir que la acidificación de la muestra disminuye en gran medida el rendimiento de remoción de Cr³⁺ en todos los materiales, con valores de porcentaje de remoción muy inferiores a los obtenidos en las pruebas anteriores. Aunque en las tablas se muestre que las concentraciones se encuentran por debajo del valor limite permisible, cabe aclarar que las muestras fueron ajustas a los pH indicados adicionando volumen de ácido, como consecuencia las concentraciones iniciales son inferiores a 3,5 mg Cr³⁺/L.

Es por ello que a pH 5,4 y 3, el material BA presenta porcentajes de remoción de 40%, 39% y 30% respectivamente, BB logra porcentajes de 30%, 48% y 33%, mientras que la espuma Blanco remueve 35%, 46% y 31% y finalmente el Composito de 49%, 31% y 33%.

El pH es un parámetro muy importante ya que puede influir tanto en la carga superficial de los grupos funcionales presentes en el material adsorbente, como en la especiación del metal (Pacheco, 2017).

Por otra parte, también es posible destacar que los iones hidrógeno se constituyen en un adsorbato fuertemente competitivo. Así, mientras que la adsorción de cationes suele estar favorecida para valores de pH superiores a 4,5, por otra parte, la adsorción de aniones prefiere un valor bajo de pH, entre 1,5 y 4 (Tejada-Tovar et al., 2015). Como se ha podido observar, en comparación con ensayos anteriores, es de gran utilidad que los materiales remuevan eficientemente cationes Cr^{3+} a pH neutro, ya que este es el valor el cual las aguas residuales deben ser descargadas al alcantarillado.

Tabla 20.

Remoción de cromo variando el pH para los materiales BA y BB.

pH	BA			BB		
	Cr ³⁺ Inicial [mg/L]	Cr ³⁺ Final [mg/L]	% R	Cr ³⁺ Final [mg/L]	% R	
5	2	1,2	40	1,4	30	
4	2,3	1,4	39	1,2	48	
3	2,4	1,7	30	1,6	33	

Tabla 21.

Remoción de cromo variando el pH para los materiales Blanco y el Composito.

pH	Blanco			Composito		
	Cr ³⁺ Inicial [mg/L]	Cr ³⁺ Final [mg/L]	% R	Cr ³⁺ Final [mg/L]	% R	
5	2	1,3	35	1	49	
4	2	1,1	46	1,4	31	
3	2,4	1,7	31	1,6	33	

Nota: Condiciones experimentales (volumen de 10 mL de muestra, con un flujo de 0,33 mL/min durante 30 minutos, 200 mg de material y pH variable).

4.5.5 Ensayo de saturación. A escala industrial es importante conocer el grado de saturación de algún tipo de material, en este caso, se realiza con el fin de aprovechar al máximo su capacidad de remoción hasta saturar todos los sitios activos de los cuatro sorbentes antes de desecharlo. Para este ensayo se varió el volumen de muestra y el flujo de recirculación de tal manera que cada volumen ensayado atravesara el material evaluado en 30 minutos. Se determinaron los siguientes parámetros: 20 mL de muestra (0,66 mL/min), 40 mL de muestra (1,33 mL/min) y 60 mL de muestra (2 mL/min).

En la **tabla 22** se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de saturación realizados, en todas las pruebas fue posible llegar a una concentración menor al límite permisible para el Cr^{3+} , es decir los cuatro materiales presentan altos porcentajes de remoción al aumentar la cantidad de muestra y el flujo, sin embargo, cabe resaltar que los biomateriales consiguen un mejor resultado en comparación a las espumas, teniendo en cuenta que los volúmenes usados son 20, 40 y 60 mL, el material BA logra concentraciones permisibles de Cr^{3+} 0,7 mg/L, 0,9 mg/L y 1,3 mg/L respectivamente, por su parte el material BB permite concentraciones finales de 0,6 mg/L, 1,4 mg/L, y 0,9 mg/L. Finalmente la espuma Blanco y el Composito presentan concentraciones finales muy cercanas a la concentración de referencia (1,5 mg/L).

Este ensayo es positivo, ya que se puede llegar a tratar una mayor cantidad de agua por cada 200 mg de material a un menor tiempo. También se puede afirmar que muy posiblemente, los biosorbentes puedan soportar mayor de cantidad de muestra hasta alcanzar una máxima saturación. Desde la perspectiva industrial, el manejo de grandes volúmenes de agua y el tiempo también son factores importantes para los procesos de operación de una planta de tratamiento de agua residual, es posible que se logre optimizar aún más el proceso de remoción de metales

pesados, donde se requerirá cada vez de un menor tiempo de circulación de la solución a través del material filtrante.

Tabla 22.

Ensayo de saturación de los materiales.

Muestra [mL]	BA		BB		Blanco		Composito	
	Cr [mg/L]	% R	Cr [mg/L]	% R	Cr [mg/L]	% R	Cr [mg/L]	% R
20	0,7	80	0,6	82	1,4	67	1,3	69
40	0,9	75	1,4	60	1,5	64	1,4	67
60	1,3	62	0,9	75	1,4	67	1,4	67

Nota: Condiciones experimentales (volumen de muestra variable, con un flujo variable durante 30 minutos, 200 mg de material y pH neutro).

5. Recomendaciones

Es posible realizar una línea investigativa con base en materiales capaces de oxidar trazas de sulfuros en aguas residuales, en el caso de industrias que posean plantas de tratamiento de aguas residuales, en las que se observó que realizado el proceso de oxidación todavía persiste una alta concentración de S^{2-} en las aguas residuales.

Es de importancia conocer los alcances máximos de los materiales evaluados, donde se logre determinar de forma eficiente su posible rehusó, costos y posible aplicación en la industria del curtido.

6. Conclusiones

Mediante la técnica de oxidación de sulfuros, se eliminaron eficientemente los S^{2-} contenidos en muestras de agua residual con un porcentaje de remoción del 98% a partir de una concentración inicial de 34 mg S^{2-}/L .

Se sintetizaron y caracterizaron los líquidos iónicos [Bmim]Cl, [Bmim][NTf₂] y el material compuesto PU/LI a partir del CO transesterificado.

Se determinó que a una concentración próxima a 100 mg Cr^{3+}/L , la espuma Blanco y el Composito presentan una alta capacidad de adsorción con valores de 5 mg/g y 5,2 mg/g respectivamente en ausencia de otras especies químicas.

Se determinó que los biosorbentes presentan mayor selectividad hacia el Cr^{3+} logrando altos porcentajes de remoción en presencia de otros cationes metálicos como Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mn^{2+} .

Los valores de pH ácidos evaluados (5, 4 y 3) afectan directamente a los cuatro materiales disminuyendo la capacidad de adsorción del Cr^{3+} , impidiendo alcanzar porcentajes de remoción superiores al 49%.

Se determinó que a pH neutro es posible tratar hasta 60 mL de muestra conteniendo 3,5 mg Cr^{3+}/L con 200 mg de material y un flujo de 2 mL/min en 30 minutos para obtener una concentración residual de Cr^{3+} permisible de 1,3 mg/L para BA, 0,9 mg/L para BB, 1,4 mg/L para la espuma Blanco y 1,4 mg/L para el Composito.

Referencias Bibliográficas

- Afanador, J. G., & Gaitan, M. S. (2007). Sulfuro En Agua Por Volumetría, 6. Retrieved from [http://www.ideam.gov.co/documents/14691/38155/Sulfuro en agua por volumetría.pdf/769f14b4-55fc-4107-beb6-de229e33ea71](http://www.ideam.gov.co/documents/14691/38155/Sulfuro_en_agua_por_volumetría.pdf/769f14b4-55fc-4107-beb6-de229e33ea71)
- Afanas'ev, N. I., Prokshin, G. F., Lichutina, T. F., Gusakova, M. a., Vishnyakova, a. P., Sukhov, D. a., & Derkacheva, O. Y. (2007). Effect of residual lignin on the supramolecular structure of sulfate hardwood cellulose: A Fourier IR study. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 80(10), 1724–1727. <https://doi.org/10.1134/S1070427207100254>
- Akpan, U. G., Jimoh, A., & Mohammed, A. D. (2006). Extraction, Characterization and Modification of Castor Seed Oil. *Leonardo Journal of Sciences*, (8), 43–52. <https://doi.org/10.5580/147f>
- AKTIVA Servicios Financieros. (2013). Estudios Sectoriales. El cuero y sus manufacturas en Colombia., 1–12.
- Ale Borja, N., García Villegas, V., Yipmantin Ojeda, A., Guzmán Lezama, E., & Maldonado García, H. (2015). ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE BIOSORCIÓN DE PLOMO (II) EN ALGA *Ascophyllum Nodosum*. *Rev Soc Quím Perú*, 81(3), 212–223. Retrieved from <http://www.scielo.org.pe/pdf/rsqp/v81n3/a03v81n3.pdf>
- Aleksendrić, D., & Carlone, P. (2015). Introduction to composite materials. *Soft Computing in*

the Design and Manufacturing of Composite Materials, 1–5.

<https://doi.org/10.1533/9781782421801.1>

American Society for Testing and Materials. (1998). Standard Test Method for Hydroxyl Value of Fatty Oils and Acids, 03(Reapproved), 1–4.

Amésquita, F. de J., & Mendoza, D. (2011). Interpretación de Espectros de la Región Infrarroja.

Antolin, G., & Oliva, D. (2003). Characterization of sugar cane bagasse through thermal analysis | Caracterización del bagazo de caña de azúcar mediante análisis termico. *Informacion Tecnologica*, 14(4).

Arias-Ortiz, R. A., & Meneses-Cruz, J. D. (2016). Caracterización fisico-química de residuos agroindustriales (cascarilla de arroz y cascarilla de café), como materia prima potencial para la obtención de bioetanol, 122. Retrieved from <http://repositorio.unan.edu.ni/3793/1/53860.pdf>

Association, A. P. H. (1995). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. (A. W. Works, Ed.) (19th ed.). New York: Water Pollution Control Federation.

Bruker. (2012). *S2 picofoxTM TXRF Spectrometer for element analysis*. (B. Nano, Ed.) (User Manua). Berlin, Alemania.

Bruker. (2018). Descripción general del S2 PICOFOX - S2 PICOFOX | Bruker. Retrieved September 11, 2018, from <https://www.bruker.com/es/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/micro-xrf-and-txrf/s2-picofox/overview.html>

Castillo, F. C., Vasquez, Y., Pablo, C. D. S., & Puro, Q. (2017). DE CARBÓN XANTADO ADSORPTION CAPACITY OF LEAD WITH. *Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica*, 425–433.

ChemicalBook. (2017). 1-BUTYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM BIS(TRIFLUOR CAS#:

- 174899-83-3. Retrieved September 11, 2018, from https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB7497748_EN.htm
- Cheng, C., Zhang, C., Jiang, J., Ma, E., Bai, J., & Wang, J. (2018). Raman Spectroscopy Characterization of Dissolved Polysilicon Byproduct SiCl₄ in Ionic Liquids, 2018.
- Chirinos, J., Morillo, A., & Zárraga, J. (2012). Líquidos iónicos en catálisis: avances en dimerización, oligomerización y/o polimerización de olefinas. Ionic liquids in catalysis: advances in olefin dimerization, oligomerization and polymerization Introducción, 78–101.
- CULTURA10. (2017). ¿Cómo es el proceso industrial de curtido de pieles? Retrieved September 25, 2018, from <https://www.cultura10.com/proceso-industrial-curtido-pieles/>
- DAMA. (2004). Unidad de Asistencia Técnica Ambiental para la Pequeña y Mediana Empresa – Acercar Industria. *Cámara de Comercio de Bogotá Avenida, 11*, 21.
- Dave, V. J., & Patel, H. S. (2017). Synthesis and characterization of interpenetrating polymer networks from transesterified castor oil based polyurethane and polystyrene. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21(1), 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2013.08.001>
- De Andrade, J. C. (2001). Determinaciones Yodométricas. *Chemkeys*, 1–7.
- Dharaskar, S. A., Varma, M. N., Shende, D. Z., Yoo, C. K., & Wasewar, K. L. (2013). Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride as green material for extractive desulfurization of liquid fuel. *The Scientific World Journal*, 2013. <https://doi.org/10.1155/2013/395274>
- Dharaskar, S. A., Wasewar, K. L., Varma, M. N., Shende, D. Z., & Yoo, C. K. (2016). Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel. *Arabian Journal of Chemistry*, 9(4), 578–587. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.09.034>

- Dunn, M. H., Cole, M. L., & Harper, J. B. (2012). Effects of an ionic liquid solvent on the synthesis of γ -butyrolactones by conjugate addition using NHC organocatalysts. *RSC Advances*, 2(27), 10160–10162. <https://doi.org/10.1039/c2ra21889e>
- Dutton, C. W. (2010). *1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide based ionic liquids: a study of their physical and electrochemical properties*. Wright State University.
- Fernández Rojas, M. (2018). *Desarrollo de Biocompositos Basados en Poliuretano, Fibras Naturales y Líquidos Iónicos Como Materiales Sostenibles Para Aplicaciones Industriales*. Universidad Industrial de Santander.
- Ferreira, A. B., Lemos Cardoso, A., & da Silva, M. J. (2012). Tin-Catalyzed Esterification and Transesterification Reactions: A Review. *ISRN Renewable Energy*, 2012, 1–13. <https://doi.org/10.5402/2012/142857>
- Fischer, L., Falta, T., Koellensperger, G., Stojanovic, A., Kogelnig, D., Galanski, M., ... Hann, S. (2011). Ionic liquids for extraction of metals and metal containing compounds from communal and industrial waste water. *Water Research*, 45(15), 4601–4614. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.06.011>
- Freedman, B., Butterfield, R. O., & Pryde, E. H. (1986). Transesterification kinetics of soybean oil 1. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 63(10), 1375–1380. <https://doi.org/10.1007/BF02679606>
- Gadd, G. M. (2009). Biosorption: Critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84(1), 13–28. <https://doi.org/10.1002/jctb.1999>
- Gaitan, M. E. (2004). Determinación de metales pesados totales con digestión ácida y solubles lectura directa por espectrofotometría de absorción atómica. *Programa de Fisicoquímica*

Ambiental, 1–16.

García-cota, T. N. J., Cruz-González, V. M., & Sánchez-Daza, O. (2009). Purificación de biodiesel obtenido de aceite de ricinus. *Superficies y Vacío*, 22(3), 20–23.

García, J. B., Concepción, D., Rodríguez, I., & Madrigal, M. (2005). Remoción de metales pesados usando bagazo de caña activado químicamente como alternativa, 32(4), 24–28.

García Rojas, N., Villanueva Díaz, P., Campos medina, E., & Velásquez Rodríguez, A. (2012). *Análisis de la adsorción como método de pulimento en el tratamiento de aguas residuales. Quivera* (Vol. 14). Toluca, México.

Hallett, J. P., & Welton, T. (2011). Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis. 2. *Chemical Reviews*, 111(5), 3508–3576. <https://doi.org/10.1021/cr1003248>

Hamidova, R., Kul, I., Safarov, J., Shahverdiyev, A., & Hassel, E. (2015). Thermophysical Properties Of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bis(Trifluoromethylsulfonyl) Imide At High Temperatures And Pressures. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 32(1), 303–316. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20150321s00003120>

Ho, O., Bahr, S., Kempfer, V., & Osnabru, D.-. (2008). Investigations with Infrared Spectroscopy on Films of the Ionic Liquid [EMIM] Tf 2 N, (20), 11562–11566. <https://doi.org/10.1021/la802045j>

Huang, X., Liu, H., Shang, S., Cai, Z., Song, J., & Song, Z. (2016). Synthesis and characterization of castor oil-based polymeric surfactants, 3(1), 46–54. <https://doi.org/10.15302/J-FASE-2016083>

Hunter, K. N. H. C. A., Lehn, M. J. K. J., Olivucci, S. V. L. M., Venturi, J. T. M., & Yamamoto, C. W. H. W. H. (2001). *Topics in Current Chemistry Topics in Current Chemistry*.

Ibrahim, S., Ahmad, A., & Mohamed, N. S. (2015a). Characterization of novel castor oil-based

- polyurethane polymer electrolytes. *Polymers*, 7(4), 747–759.
<https://doi.org/10.3390/polym7040747>
- Ibrahim, S., Ahmad, A., & Mohamed, N. S. (2015b). synthesis and characterization of castor oil-based polyurethane for potential application as host in polymer electrolytes. *Polymeric*, 38(5), 1155–1161. <https://doi.org/10.1007/s12034-015-0995-8>
- ISOPA members. (2002). Polyurethanes: What Are Polyurethanes? *Journal of Chemical Education*, 98(2), 1–12. Retrieved from <http://www.polyurethanes.org/uploads/documents/sustainability.pdf>
- Khupse, N. D., & Kumar, A. (2010). Ionic liquids: New materials with wide applications. *Indian Journal of Chemistry - Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry*, 49(5–6), 635–648. <https://doi.org/http://hdl.handle.net/123456789/9662>
- Kilpeläinen, I., Xie, H., King, A., Granstrom, M., Heikkinen, S., & Argyropoulos, D. S. (2007). Dissolution of wood in ionic liquids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(22), 9142–9148. <https://doi.org/10.1021/jf071692e>
- Lima, M., America, N. L., Simister, R., & Bernardinelli, O. D. (2014). Evaluating the composition and processing potential of novel sources of Brazilian biomass for sustainable biorenewables production. *Biotechnology for Biofuels*, (March), 1–19. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-7-10>
- Manals-Cutiño, E., Penedo-Medina, M., & Giralt-Ortega, G. (2011). Análisis Termogravimétrico Y Térmico Diferencial De Diferentes Biomazas Vegetales Thermogravimetric and Thermal Analysis Differential Different Vegetable Biomasses, 180–190. Retrieved from <http://scielo.sld.cu/pdf/rtq/v31n2/rtq05211.pdf>
- Manals, E., Penedo, M., & Salas, D. (2015). Caracterización del bagazo de caña como biomasa

- vegetal. *RTQ Online*, 35(2), 244–255.
- Mansur, H. S., Sadahira, C. M., Souza, A. N., & Mansur, A. A. P. (2008). FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. *Materials Science and Engineering C*, 28(4), 539–548. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2007.10.088>
- Morales, S. (2015). Hidrólisis ácida de celulosa y biomasa lignocelulósica asistida con líquidos iónicos, 21–26. Retrieved from http://digital.csic.es/bitstream/10261/132717/1/morales_de_la_rosa_silvia.pdf
- Pacheco, L. (2017). *Síntesis, caracterización y evaluación de un composito basado en el líquido iónico [BMIM][BF4] inmovilizado en espumas de poliuretano para la extracción de Zn²⁺, Cd²⁺ y Fe³⁺ de soluciones acuosas*. Universidad Industrial de Santander. <https://doi.org/10.15981/j.cnki.dongyueluncong.2011.10.031>
- Pelaéz, H., & Viñas, M. (n.d.). Minimización de costos en la oxidación de sulfuros en curtiembres. *Instituto de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Montevideo, Uruguay*, p. 5.
- Pinilla Arbeláez, D. E. (2014). *Precipitación de cromo y reutilización del agua de vertimientos de curtiembres de san benito (Bogotá)*. Universidad Santo Tomás.
- Ricino, A. D. E., & Oil, C. (2013). Aceite De Ricino. Castor Oil N° 1. 1. *Gustav Heess, F*, 5–7.
- Rodríguez, J. A., Ruiz, L., Santoyo, M. A., & Miranda, L. G. (2016). Determinación del índice de acidez y acidez total de cinco mayonesas. *Investigación y Desarrollo En Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 1(2), 843–849.
- Salas C, G. (2005). Eliminación de sulfuros por oxidación en el tratamiento del agua residual de una curtiembre. *Revista Peruana Química & Ingeniería Química*, 8(1), 49–54. Retrieved

from

http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtual/publicaciones/ing_quimica/v08_n1/pdf/a08v8.pdf

Schuchardt, U., Sercheli, R., & Matheus, R. (1998). Transesterification of Vegetable Oils : a Review General Aspects of Transesterification Transesterification of Vegetable Oils Acid-Catalyzed Processes Base-Catalyzed Processes. *J. Braz. Chem. Soc.*, 9(1), 199–210. <https://doi.org/10.1590/S0103-50531998000300002>

Shang, D., Zhang, X., Zeng, S., Jiang, K., Gao, H., Dong, H., ... Zhang, S. (2016). Protic ionic liquid [Bim][NTf₂] with strong hydrogen bond donating ability for highly efficient ammonia absorption. *Green Chemistry*, 28. <https://doi.org/10.1039/C6GC03026B>

Sharmin, E., & Zafar, F. (2012). Polyurethane : An Introduction, 3–16.

Tejada-Tovar, C., Villabona-Ortiz, Á., & Garcés-Jaraba, L. (2015). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico. *Tecno Lógicas*, 18(34), 109–123. <https://doi.org/ISSN: 0123-7799>

Tejada, C., Herrera, A., & Ruiz, E. (2016). Utilizacion De Biosorbentes Para La Remoción De Niquel Y Plomo En Sistemas Binarios. *Revista Ciencia En Desarrollo*, 7(1), 31–36.

Textil, F. P. (n.d.). Ribera y curtición de pieles.

Tshibangu, P. N., Ndwandwe, S. N., & Dikio, E. D. (2011). Density , Viscosity and Conductivity Study of 1-Butyl-3- Methylimidazolium Bromide, 6, 2201–2213.

Umaña Bustamente, R. (2005). *Tratamiento de aguas residuales en la industria curtiembre mediante un sistema de lodos activados a escala piloto*. Universidad de la Frontera.

Valeika, V., Beleška, K., & Valeikiene, V. (2006). Oxidation of sulphides in tannery wastewater by use of manganese (IV) oxide. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15(4), 623–629.

Valentinuzzi, M. C. (2008). Analisis Por Fluorescencia De Rayos X : Implementacion De Guías

De Haces En Reflexion Total. *FaMAF-UNC*, 111.

Valero, M. F., Pulido, J. E., Ramírez, A., & Cheng, Z. (2008). Estudio De Las Propiedades Mecánicas, Térmicas, Reológicas Y Morfología De Poliuretanos a Partir De Aceite De Higuera Modificado Por Transesterificación. *Revista Iberoamericana de Polímero Volumen Propiedades Del Poliuretano Rev. Iberoam. Polim*, 9(92), 102–118. Retrieved from <http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/MAR08/valero.pdf>

Vardin, H., Tay, A., Ozen, B., & Mauer, L. (2008). Authentication of pomegranate juice concentrate using FTIR spectroscopy and chemometrics. *Food Chemistry*, 108(2), 742–748. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.11.027>

Visak, Z., Calado, M., Vuksanovic, J., Ivanis, G., Branco, A., Grozdanic, N., ... Serbanovic, S. (2014). Solutions of ionic liquids with diverse aliphatic and aromatic solutes – Phase behavior and potentials for applications: A review article. *Arabian Journal of Chemistry*, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.003>

Wang, Y., LI, H.-R., WU, T., Wang, C.-M., & Han, S.-J. (2005). Reaction Mechanism Study for the Synthesis of Alkylimidazolium-based Halide Ionic Liquids. *Acta Phys*, 21(5), 517–522.

Zara, J., Yegres, F., Vargas, N., Morales, S., & Cubillan, L. (2017). Empleo de la Espectroscopia Infrarroja (FT-IR-ATR) como herramienta para la Caracterización del bagazo de caña proveniente de la Sierra Falconiana. *Química Viva*, 16(3), 17–24.

Apéndices

Apéndice A. titulación de la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

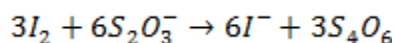
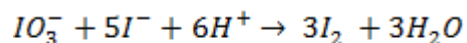
La estandarización del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ es una reacción que ocurre mol a mol, con una solución de $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ 0,0021 M. Esto ocurre cuando se adiciona 2 g de KI en medio ácido (Association, 1995).

Volumen de $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ usado: 20 mL

$$0,0021 \text{ M } \text{KH}(\text{IO}_3)_2 * 0,02 \text{ L } \text{sln} = 4,2 \times 10^{-5} \text{ moles de } \text{KH}(\text{IO}_3)_2$$

Es posible determinar la concentración real del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, al reaccionar el $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ con KI en medio ácido se forma 3 moles de I_2 por oxido-reducción, consecuentemente este último oxidara al S_2O_3^- para generar 3 moles de S_4O_6 en el punto de equivalencia (De Andrade, 2001).

Ecuación 6. Reacciones de calibración del tiosulfato de sodio (Tomado de: De Andrade, 2001).



Según las siguientes reacciones mostradas en la **ecuación 6** y mediante relación estequiometrica se determinan los equivalentes gramos usados para neutralizar la solución.

$$4,2 \times 10^{-5} \text{ moles de } KH(IO_3)_2 * \frac{2 \text{ moles } IO_3^-}{1 \text{ mol } KH(IO_3)_2} * \frac{3 \text{ moles } I_2}{1 \text{ mol } IO_3^-} * \frac{6 \text{ moles } Na_2S_2O_3}{3 \text{ moles } I_2} \\ * \frac{6 \text{ #eqg } S_2O_3^{2-}}{6 \text{ moles } Na_2S_2O_3} = 5,04 \times 10^{-4} \text{ #eqg } S_2O_3^{2-}$$

Volumen de $Na_2S_2O_3$ usado: 19,95 mL

$$[Na_2S_2O_3] = \frac{5,04 \times 10^{-4} \text{ #eqg } S_2O_3^{2-}}{0,01995 \text{ L sln}} = 0,02526 \text{ N}$$

Apéndice B. Titulación de la solución de I_2 .

Se realizó de manera directa en medio ácido con tiosulfato de sodio previamente estandarizado e indicador de almidón.

Concentración de $Na_2S_2O_3$: 0,02526 N

Volumen de $Na_2S_2O_3$ usado: 9,9 mL

Volumen de I_2 usado: 10 mL

$$[Na_2S_2O_3] * V Na_2S_2O_3 = [I_2] * V I_2 \quad (5)$$

Despejando la concentración de I_2 de la **ecuación 5** se obtiene la concentración de la solución:

$$[I_2] = \frac{0,02526 \text{ N} * 9,9 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 0,025 \text{ N}$$

Apéndice C. Titulación de las soluciones patrón de Na_2S .

En la **tabla 23** se muestra la concentración obtenida para las soluciones patrón de Na_2S , mediante el método yodométrico se estableció una concentración promedio de las soluciones de 4,5 ppm. Estas titulaciones fueron realizadas únicamente para la familiarización del método de determinación de S^{2-} en soluciones.

Tabla 23.

Determinación de la concentración de S^{2-} presente en las soluciones patrón.

Patrones de Na_2S de 5ppm		
V $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [mL]	V I_2 [mL]	S^{2-} [mg/L]
7,3	10	4,4
7,2	10	4,5
7,1	10	4,7
Promedio		4,5