Evaluación de un Composito de Poliuretano con TiO_2 Inmovilizado para Remoción de Sulfuros Mediante Oxidación Fotocatalítica

Dayan Stefany Páez Páez

Trabajo de Grado para Optar el título de Química

Directora
Luz Ángela Carreño Diaz
Ph.D. en Química

Codirector
Félix Camilo Muñoz Álvarez
Químico

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ciencias
Escuela de Química
Bucaramanga
2021

Dedicatoria

A mi madre Milena mujer valiente y esforzada que me ha brindado lo mejor para cumplir mis sueños y anhelos.

A mis hermanos Juan y Sofia por su amor incondicional en todo momento.

A mí por la perseverancia en estos años de preparación académica.

Agradecimientos

Principalmente a Dios por brindarme su infinita sabiduría, discernimiento y perseverancia durante estos años de preparación.

A mí madre por ser mi apoyo incondicional, brindarme su amor y creer en mí, a mis hermanos por ser mi motor para seguir adelante. A mis abuelas Olga y Ofelia por darme los mejores consejos. A mis tíos Aurora, Lucy, Leydy y Jose por hacer parte de mi vida y llenarme de su cariño.

A la profesora Luz Angela Carreño por su dirección, apoyo y enseñanzas durante el desarrollo de este proyecto.

A cada uno de los docentes de la Escuela Química por el conocimiento impartido durante estos años de preparación académica.

A mi codirector Félix Muñoz por su orientación y colaboración en la realización de este proyecto.

A cada uno de mis compañeros de clases, amigos de la carrera con los que tuve el gusto de compartir, en especial aquellos que me brindaron palabras de ánimo cuando más lo necesité.

A Jesús Becerra por ser mi compañero de clase, amigo, cómplice y mi oasis en momento de crisis.

Tabla de Contenido

Pág.

Introducción 14
1. Objetivos 20
1.1 Objetivo General 20
1.2 Objetivos Específicos 20
2. Marco Teórico 21
2.1 Poliol a partir del aceite de ricino. 21
2.1.1 Aceite de Ricino. 21
2.1.2 Transesterificación del Aceite de Ricino. 22
2.1.3 Índice de Hidroxilo y Valor Ácido (IA). 23
2.2 Formación del composito a partir de poliuretano 25
2.2.1 Composito. 25
2.2.2 Poliuretano (PU). 25
2.2.3 Espuma de PU con aceite de ricino. 26
2.3 Reacciones Fotocatalíticas del Óxido de Titanio. 26
2.3.1 Fotocatálisis Heterogénea. 26
2.3.2 Óxido de titanio (TiO_2). 27
2.3.3 Reacciones fotocatalíticas del óxido de titanio (TiO_2). 28
2.4 Elemento de remoción. 31
2.4.1 Sulfuros. 31
2.4.2 Fotooxidación Sulfuros. 31

3. Metodología 33
3.1 Preparación, síntesis y caracterización de los precursores del composito 33
3.1.1 Caracterización de precursores del composito. 33
3.1.2 Modificación del poliol mediante una reacción de transesterificación del aceite de ricino (TCO). 34
3.1.3 Determinación del índice de hidroxilo y valor ácido del TCO. 35
3.1.4 Síntesis de la espuma de poliuretano. 36
3.1.5 Síntesis del composito a partir de PU y TiO_2. 37
3.2 Caracterización estructural. morfológica y térmica del composito de poliuretano 37
3.3 Evaluación de la estabilidad química y mecánica del composito de TiO_2/espuma de poliuretano 38
3.4 Preparación de soluciones patrón de Sulfuro de Potasio 38
3.5 Oxidación de sulfuros en soluciones acuosas catalizadas por TiO_2 con lámpara UV 39
3.6 Tratamiento y determinación de la concentración de sulfuros mediante yodimetría de las soluciones tratadas 40

4. Resultados 40
4.1 Caracterización estructural de los precursores del composito 40
4.1.1. Caracterización del CO, TEA, TiO_2. 40
4.2 Resultados de la transesterificación del aceite de ricino (TCO) 46
4.2.1. Determinación del número ácido e índice de hidroxilo del aceite de ricino transesterificado (TCO). 47
4.3 Caracterización estructural, morfológica y térmica 48
4.3.1. Caracterización estructural del aceite de ricino transesterificado mediante FTIR. 48

4.3.2. Caracterización estructural de espumas de PU mediante FTIR 51

4.3.3. Caracterización morfológica de las espumas de PU mediante SEM. 57

El aumento de la cantidad del fotocatalizador en las espumas de poliuretano generó variaciones en la estructura debido a la presencia de microesferas de óxido de titanio. 59

4.3.4. Caracterización térmica de espumas de PU mediante TGA. 60

4.4 Evaluación de la estabilidad química y mecánica del composito de TiO_2/ espuma de poliuretano. 66

4.5 Caracterización estructural de las espumas de PU con 50 mg de TiO_2 mediante FTIR antes y después del proceso de extracción para evaluar su estabilidad mecánica. 67

4.6 Evaluación del proceso de oxidación de sulfuros en soluciones acuosas catalizadas por TiO_2 con lámpara UV. 69

4.6.1 Efecto de la lámpara usada en el proceso de oxidación. 69

4.6.2 Efecto del contenido de óxido de titanio en la espuma de PU. 70

4.6.3 Efecto de la concentración de sulfuros de las soluciones acuosas. 72

4.6.4 Efecto del tiempo en la recirculación de las soluciones de sulfuro. 73

4.6.5 Efecto de la reutilización del material en las remociones 74

5. Recomendaciones 75

6. Conclusiones 76

Referencias Bibliográficas 77

Apéndices 87

Lista de Tablas

Tabla 1 *Mecanismos de los procesos fotocatalíticos* 30

Tabla 2 *Mecanismo para formación de sulfatos* 33

Tabla 3 *Montajes de reflujo* 35

Tabla 4 *Asignación de señales FTIR del CO* 42

Tabla 5 *Asignación de señales FTIR del TEA* 44

Tabla 6 *Asignación de señales FTIR del TiO_2* 45

Tabla 7 *Resultados del índice de acidez e hidroxilo para el CO y el TCO* 48

Tabla 8 *Asignación de señales FTIR del TCO* 50

Tabla 9 *Asignación de señales FTIR de espumas PU blanco* 53

Tabla 10 *Asignación de señales FTIR de espumas PU con 30, 40 y 50 mg de TiO_2* 56

Tabla 11 *Etapas de degradación de espuma PU blanco* 61

Tabla 12 *Etapas de degradación de espuma PU 30 mg TiO_2* 64

Tabla 13 *Etapas de degradación de espuma de PU con 40 mg de TiO_2* 64

Tabla 14 *Etapas de degradación espuma 50 mg de TiO_2* 65

Tabla 15 *Prueba de estabilidad mecánica en espumas 30, 40 y 50 mg de TiO_2* 67

Tabla 16 *Porcentajes de remoción del composito con las lámparas de 254 y 365 nm.* 70

Tabla 17 *Porcentajes de remoción de S^{2-} de los compositos sintetizados con diferentes cantidades de TiO_2.* 71

Tabla 18 *Porcentajes de remoción del composito variando la concentración de sulfuros en las soluciones acuosas* 72

Tabla 19 *Porcentajes de remoción del composito al variar el tiempo de recirculación* 73

Tabla 20 *Efecto del aumento del peso del composito* 74

Lista de Figuras

Figura 1 *Estructura del aceite de ricino* 22

Figura 2 *Transesterificación de aceite de ricino con trietanolamina* 23

Figura 3 *Categorías de los compositos* 25

Figura 4 *Representación del proceso de fotocatálisis heterogénea en una partícula de TiO_2* 29

Figura 5 *Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores* 32

Figura 6 *Transesterificación del Aceite de Ricino* 34

Figura 7 *Montaje para la determinación de índice de hidroxilo y valor ácido del TCO* 36

Figura 8 *Crecimiento de la espuma de PU en vaso de precipitado* 37

Figura 9 *Montaje de recirculación de las soluciones de sulfuros* 39

Figura 10 Espectro FTIR del CO 41

Figura 11 *Espectro FTIR del TEA* 43

Figura 12 *Espectro FTIR del TiO_2* 45

Figura 13 *Aceite de ricino: a). Sin transesterificar. b). Transesterificado* 46

Figura 14 *Poliuretano a).Poliuretano conformado con aceite de ricino sin transesterificar, b).Poliuretano conformado a partir del aceite de ricino transesterificado* 47

Figura 15 *Espectro FTIR del aceite de ricino transesterificado (TCO*) 49

Figura 16 *Espumas de PU blanco* 51

Figura 17 *Espectro FTIR de espuma PU blanco* 52

Figura 18 *Espumas de PU con 30, 40 y 50 mg de TiO_2* 54

Figura 19 *Espectro FTIR de espuma PU con 30, 40 y 50 mg de TiO_2* 55

Figura 20 *Micrografías SEM de las espumas de PU blanco en magnitud de a).500 µm , b). 400µm y c).200µm* 58

Figura 21 *Micrografías SEM de las espumas de PU con 30, 40 y 50 mg de TiO_2 (a)100x (b)200x (c) 400x* 59

Figura 22 *Termograma espuma de PU blanco* 60

Figura 23 *Termograma espuma de PU 30 mg TiO_2* 62

Figura 24 *Termograma espuma de PU 40 mg TiO_2* 63

Figura 25 *Termograma espuma de PU 50 mg TiO_2* 63

Figura 26 *Montaje prueba estabilidad química y mecánica del composito de PU* 66

Figura 27 *Espectro FTIR de espuma PU con 50 mg de TiO_2* 68

Lista de Apéndices

Apéndice A. Espectro FTIR ATR de los compositos de poliuretano con 30, 40 y 50 mg de TiO_2. 87

Apéndice B. Comparación de la espuma blanco con cada uno de los compositos preparados. 88

Apéndice C. Señales características del espectro FTIR de compositos blanco con 30, 40 y 50 mg de TiO_2. 89

Apéndice D. Termogramas de compositos con blanco, 30, 40 y 50 mg de TiO_2. 90

Glosario

ASTM	American Society for Testing and Materials
CO	Aceite de Ricino (Castor Oil)
DBTDL	Dialurato de Dibutilestaño
E_G	Energía Band Gap
FTIR	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier
HDI	Diisocianato de Hexametileno
IDEAM	Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales
KH(IO)	Biyodato de Potasio
pH	Concentración de Protones
PU	Poliuretano
S^{2-}	Sulfuros
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
TCO	Aceite de Ricino Transesterificado
TEA	Trietanolamina
TGA	Termogravimetría

Resumen

TÍTULO: EVALUACIÓN DE UN COMPOSITO DE POLIURETANO CON TiO_2 INMOVILIZADO PARA REMOCIÓN DE SULFUROS MEDIANTE OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA.*

AUTOR: Dayan Stefany Páez Páez**

PALABRAS CLAVE: Aceite de Ricino, Poliuretano, Óxido de titanio, Composito, Sulfuros.

DESCRIPCIÓN:

La problemática de la contaminación de las fuentes hídricas ha generado gran interés en la preparación y desarrollo de materiales de origen natural, sostenibles y con capacidad de remoción de contaminantes. En este trabajó se inmovilizó óxido de titanio en espumas de poliuretano para evaluar la capacidad de remoción a través recirculación de soluciones acuosas con variada concentración de sulfuros usando oxidación fotocatalítica. Para la eficaz remoción de sulfuros y evaluación del composito de PU se sintetizaron espumas con 30, 40 y 50 mg de TiO_2. La caracterización estructural, morfológica y térmica se efectuó mediante Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) y Análisis Termogravimétrico (TGA). La estabilidad química y mecánica frente a procesos de recirculación del composito en las soluciones acuosas permitió su uso en la remoción de sulfuros. Los parámetros que se estudiaron fueron: tiempo de fotooxidación, energía de la lámpara y cantidad de TiO_2 en el composito y concentración S^{2-} en las soluciones acuosas. El material permitió extraer hasta un 47% de sulfuros de una solución con contenido inicial de 6 ppm de sulfuros.

*Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora: Luz Ángela Carreño Díaz PhD en Química. Codirector: Félix Camilo Muñoz Álvarez.

Abstract

TITLE: EVALUATION OF A COMPOSITE MATERIAL BASED ON POLYURETHANE FOAM AND IMMOBILIZED TiO_2 FOR REMOVAL OF SULFIDES BY PHOTOCATALYTIC OXIDATION.*

AUTHOR: DAYAN STEFANY PÁEZ PÁEZ**

KEYWORDS: Castor Oil, Polyurethane, Titanium Oxide, Composite, Sulfides.

DESCRIPTION:

The problem of water sources contamination has generated great interest for preparation and development of sustainable materials capable to remove pollutants. In this work, titanium oxide was immobilized on polyurethane foams to evaluate the removal capacity through recirculation of aqueous solutions with varied concentration of sulfides using photocatalytic oxidation. For the effective removal of sulfides and evaluation of the PU composition, foams with 30, 40 and 50 mg of TiO_2 were synthesized. The structural, morphological, and thermal characterization was carried out using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM), and Thermogravimetric Analysis (TGA). The chemical and mechanical stability against recirculation processes of the material in aqueous solutions allowed its use in sulfides elimination. The parameters studied were: photooxidation time, lamp energy, amount of TiO_2 in the compound and S^{2-} concentration in aqueous solutions. The material allowed the extraction of up to 47% of sulfides from a solution with an initial content of 6 ppm of sulfides.

*****Bachelor thesis.

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora: Luz Ángela Carreño Díaz, Ph.D. en Química. Codirector: Félix Camilo Muñoz Álvarez.

Introducción

El agua es el recurso que ha permitido el origen y desarrollo de la vida en el planeta, alrededor del 70% de la superficie del globo terráqueo está formada por agua; sin embargo, de este porcentaje el 96,5% es agua salada y solo el 3,5% corresponde a agua dulce. Del agua dulce disponible cerca del 0,025% es agua potable adecuada para sostener la vida en el planeta. (Lozano y Sabogal, 2011).

El crecimiento demográfico, la urbanización y el desarrollo industrial, agropecuario y energético de los últimos años ha generado un aumento en la demanda de agua dulce. Este incremento ha provocado elevados niveles de contaminación de las fuentes hídricas, convirtiéndose en un serio problema de contaminación ambiental (Connor y Koncagül, 2015). En Colombia, al igual que en otros países del continente, los cuerpos hídricos son receptores de todo tipo de vertimientos de aguas residuales; el uso desmedido de los suelos y la inapropiada planeación ha provocado el desgaste de las cuencas empeorando la calidad de la oferta hídrica. Según el informe del "Estudio sectorial de los servicios públicos domiciliarios de acueducto y alcantarillado" del 2017, de los 1122 municipios del país, solo el 48,2% cuenta con algún tipo de Planta de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR) ; no obstante, varias de ellas no se encuentran operando (Superintendencia de Servicios Públicos Domiciliarios, 2018).

La contaminación de las fuentes hídricas puede provenir de fuentes naturales o antropogénicas. Dentro de las primeras se encuentran los elementos tóxicos como el plomo, el arsénico y el mercurio que están presentes en la corteza terrestre, así como los hidrocarburos. La contaminación

antropogénica puede originarse a partir de la industria, los vertidos urbanos, la agricultura, la ganadería y la navegación (Areco, 2011).

La presencia de sulfuros (S^{2-}) en aguas puede provenir de diversas fuentes como descomposición de materia orgánica, reducción biológica de sulfatos, desulfuración de combustibles fósiles, lluvia ácida, o como residuo de las industrias papelera, petroquímica y curtiembre.

Así mismo, estos se caracterizan por su olor a podrido y alta toxicidad, además en medio ácido forman vapores de sulfuro de hidrógeno. Para los seres vivos la exposición a sulfuro de hidrógeno puede ser tóxica y se relaciona con el bloqueo de enzimas que contienen metales esenciales en la producción de energía. A concentraciones por encima de 0,13 ppm es perceptible el olor a huevo podrido; pero, a concentraciones superiores a 100 ppm hay pérdida de sensibilidad olfativa, lo que hace imposible oler el gas (Afanador y Gaitán, 2007).

Reacciones fotocatalíticas sucesivas sobre óxidos de nitrógeno y de azufre presentes en la atmósfera como resultados de los procesos de combustión dan origen a ácido nítrico y sulfúrico que son arrastrados por la lluvia en lo que se conoce como lluvia ácida (Garcés y Hernández,2004). Esta se define como “la precipitación en forma de lluvia, nieve, aguanieve, granizo o niebla con elevadas concentraciones de ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3) y ácido carbónico (H_2CO_3)” (Granados, López y Hernández, 2010, pág. 188). La precipitación de esta mezcla llega a fuentes hídricas y suelos aumentando la acidez de estos y reduciendo el valor de su pH (Granados, López y Hernández, 2010). El pH del agua influye directamente en el pH de los fluidos

del cuerpo de un organismo afectando la velocidad de las reacciones químicas que se llevan a cabo dentro de él. De modo que, en general, los organismos son susceptibles a cambios de pH de su fuente de agua o de su alrededor (Bush, 1997).

Es indispensable implementar estrategias que permitan transformar o eliminar de forma selectiva y eficiente los sulfuros en aguas. Entre los métodos usados en la eliminación de sulfuros en agua se destacan: la precipitación con sales de hierro (Shivas, 1995), inmovilización y solidificación química de sulfuros, oxidación a través del uso de $KMnO_4$ (Salas, 2005), O_2 (Heideman, Aoki, & Segala, 1984) $_y$ O_3 (Balakrishman, Siwalwany, Sivalkumar, Jyappan, Kannan &6 Rao, 1997) como agentes oxidantes y el empleo de catalizadores (Valeika, Beleška, & Valeikienė, 2006). Para la precipitación con sales de hierro se logra la insolubilización de sulfuros por formación de sulfuro ferroso, para la cual se emplean técnicas de precipitación que suceden en presencia de iones férricos o ferrosos, para facilitar la separación y aislamiento de los sulfuros hasta la formación de un lodo deshidratable con obtención de un residuo sólido. Una de las desventajas del método de precipitación con sales de hierro es que no se alcanza la eliminación total de sulfuros de la solución inicial, debido a que son necesarios extensos tiempos de precipitación que representan una dificultad desde el punto de vista operativo. En el método de solidificación química de sulfuros un líquido reacciona con un determinado absorbente solidificándolo y por adición de un aglomerante hidráulico que posibilita la capacidad portante ocurre solidez definitiva. En este caso la generación de un alto volumen de sólido representa un impacto negativo debido a la elevada ocupación dentro de los vertederos, que genera incremento en los costos de gestión. Los tratamientos que incluyen oxidación de sulfuros con $KMnO_4$ permiten la conversión de los sulfuros en especies más simples que son disociables o manipulables. Algunos

de los productos de esta reacción son los sulfatos y azufre elemental. Un inconveniente del método es no poder añadir el permanganato de forma sólida a la solución tratante debido que gran parte de este se inactiva por el recubrimiento de MnO_2, el cual pasiva la reacción generando un alto consumo de reactivos en exceso y condiciones de reacción extrema (Coira, Águila & Miguel, 2003).

Para la remediación de las aguas residuales se han utilizado diversas tecnologías, tratamientos y procesos físicos (tamizado, remoción de arenas y gas, precipitación con coagulantes o floculantes, separación y filtrado), químicos (precipitación, adsorción, intercambio iónico y eliminación de sustancias) y biológicos (sistemas aeróbicos, post-precipitación y biodigestión anaeróbica) (Cervantes, 2010) entre los que se destacan procesos aeróbicos, anaeróbicos, fitorremediación, electrocoagulación y fotocatálisis (Fernando et al., 2004), estos métodos han permitido la recuperación de fuentes hídricas. La fotocatálisis pertenece a las designadas tecnologías avanzadas de oxidación (Advanced Oxidation Technologies, AOTs) que se fundamentan en la generación de condiciones suaves, a través de medios fotoquímicos (Turchi, Wolfrum & Miller, 1994) u otras formas de energía (Wang & Ku, 2006) de especies con gran poder oxidante.

la fotocatálisis hace parte de las tecnologías avanzadas de oxidación junto con otros procesos que facilitan la remoción de contaminantes de las aguas. A su vez, existen otros materiales que se han empleado para el tratamiento de aguas residuales los cuales incluyen el dióxido de titanio. Diversos estudios reportan efectividad en los procesos de remoción de contaminantes cuando se usa el TiO_2 como semiconductor en la oxidación fotocatalítica.

El empleo de catalizadores soportados o inmovilizados en un determinado sustrato simplifica los impedimentos generados en procesos de recirculación, la suspensión de las partículas de TiO_2 son tecnológicamente poco prácticas debido al elevado precio del tratamiento de filtración para la recuperación y posterior eliminación del fotocatalizador. Adicionalmente es complejo lograr la iluminación completa de las partículas fotocatalíticas en la solución tratante. Consecuentemente, las partículas ubicadas en inmediaciones de la fuente de radiación obstruyen el paso de luz a las partículas más lejanas, generando un déficit en la utilización del fotocatalizador.

La inmovilización del fotocatalizador en un soporte brinda una alternativa al uso de este mismo en suspensión. En los últimos años se han empleado diversos sustratos como vidrio, alúmina o sílice, metales, polímeros orgánicos y materiales que cuentan con elevada área superficial. Además, se han aplicado variados métodos que se enfocan en pulir la fijación del TiO_2 en el soporte, incrementando la capacidad de adsorción del fotocatalizador y el área iluminada, teniendo en cuenta la incidencia de estos parámetros en la selectividad de reacción y actividad fotocatalítica (Rubio, Gil & García, 2015).

Por consiguiente, se ha incrementado la investigación y desarrollo de compuestos poliméricos reforzados con fibras naturales. Estas fibras se consideran una alternativa más adecuada que las fibras sintéticas debido a su biodegradabilidad y sus propiedades mecánicas aceptables (Khan, Srivastava & Gupta, 2018), también se caracterizan por contar con buen soporte e interacción de diferentes fotocatalizadores, alta resistencia al desgaste y tenacidad.

Para el caso de materiales compuestos basados en residuos vegetales se encuentra el estudio realizado por Candelaria Tejada, Zaida Montiel y Diofanor Acevedo (2016) quienes utilizaron cáscaras de yuca y ñame para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con Pb (II). En esta investigación se modificaron estas cáscaras con ácido cítrico y se evaluó su capacidad de adsorción. Se concluyó que los materiales modificados químicamente con ácido cítrico pueden ser usados para el tratamiento de aguas residuales, particularmente en la remoción de metales pesados como el plomo (II).

En este proyecto de investigación se sintetizó caracterizó y evaluó un composito basado en espuma de poliuretano con óxido de titanio inmovilizado capaz de remover sulfuros de soluciones ideales acuosas de sulfuro de potasio mediante oxidación fotocatalítica.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

- Evaluar un composito conformado por TiO_2 inmovilizado en una matriz de poliuretano (PU) para la remoción de sulfuros de soluciones acuosas mediante fotooxidación catalítica.

1.2 Objetivos Específicos

- Inmovilizar el TiO_2 en la matriz de espuma de poliuretano.
- Caracterizar estructural, térmica y morfológicamente el composito de TiO_2/PU.
- Evaluar la estabilidad química y mecánica del composito sintetizado.
- Evaluar la capacidad de remoción de sulfuros del composito TiO_2/PU de soluciones acuosas mediante fotooxidación catalítica, estudiando tiempo de fotooxidación, cantidad de TiO_2 en el composito y concentración inicial S^{2-} en las soluciones acuosas.

2. Marco Teórico

El grupo de investigación del Laboratorio de Química Sostenible adscrito al CEIAM ha venido desarrollando proyectos basados en la síntesis y caracterización de materiales compuestos basados en procesos de inmovilización de líquidos iónicos en espuma de poliuretano, el método de preparación de la espuma ya está establecido y por esta razón no se incluyó como un objetivo. Se incluye una descripción del proceso de síntesis de las espumas a partir del aceite de ricino como información complementaria.

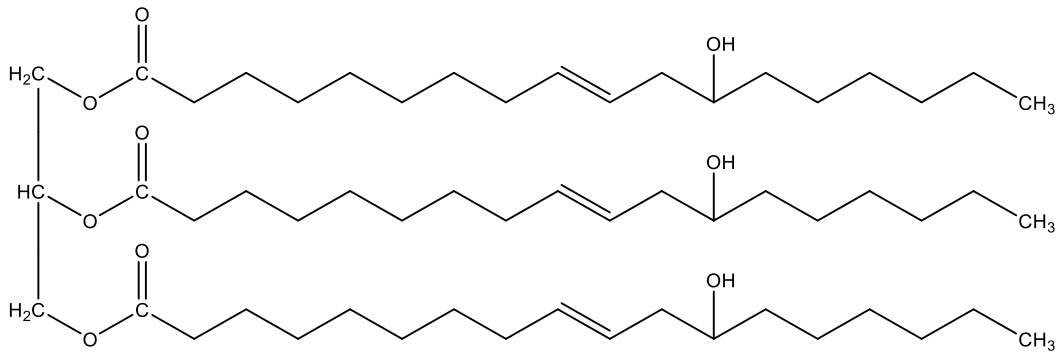
En este apartado se describirán los conceptos relacionados con la preparación y evaluación de compositos de Poliuretano.

2.1 Poliol a partir del aceite de ricino.

2.1.1 Aceite de Ricino. El aceite de ricino es un aceite vegetal que se extrae a partir de las semillas Ricinus communis perteneciente a la familia Eurphorbiacae (Kirk-Othmer, 1979). Se caracteriza por ser viscoso, de color amarillo pálido y de olor característico. Hay gran variedad de semillas de ricino, en promedio del 46-55% de su peso es aceite con alto contenido de ácido ricinoléico, oleico, linoleico entre otros. La estructura del ácido ricinoléico (Figura 1) posee un grupo carboxilo, un grupo hidroxilo y un punto de insaturación, los cuales pueden modificarse para aumentar la funcionalidad y la cantidad de grupos hidroxilos del aceite de ricino, a través de reacciones de transesterificación, hidrogenación y epoxidación (Ogunniyi,2006).

Figura 1

Estructura del aceite de ricino



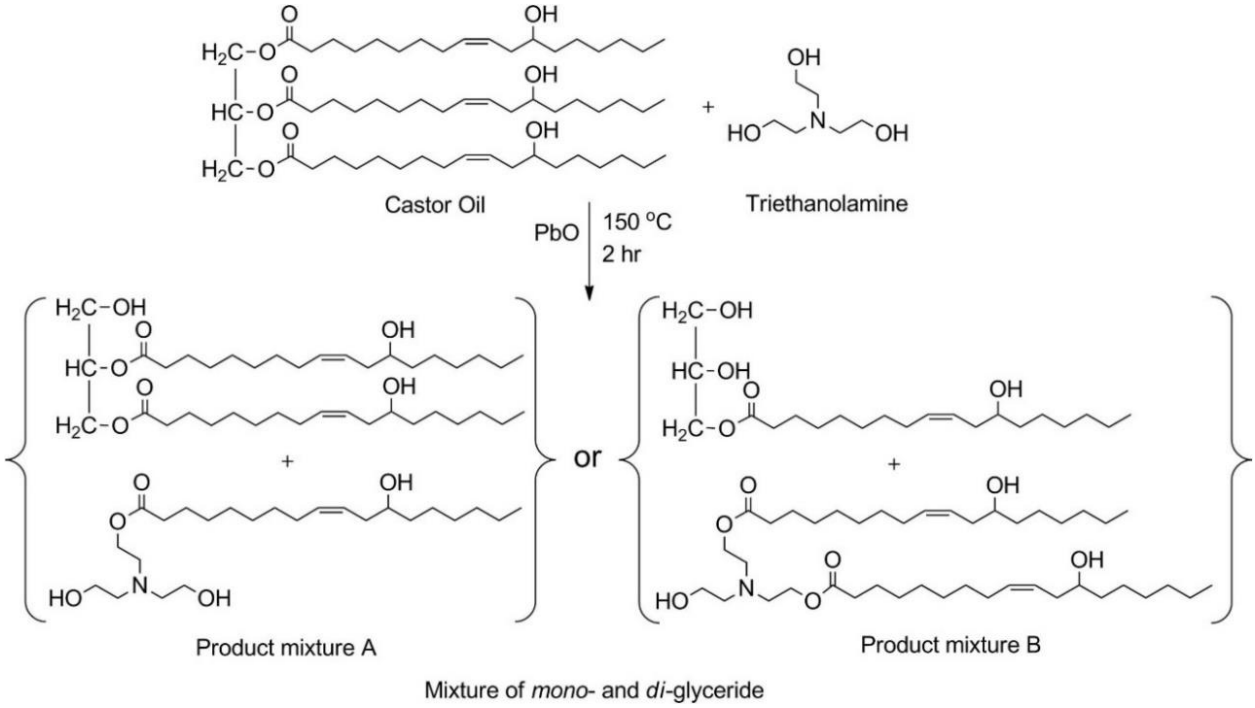
Nota. La figura representa la estructura del aceite de ricino. Tomado de García-Cota, Cruz-González y Sánchez-Daza, 2009.

2.1.2 Transesterificación del Aceite de Ricino. La transesterificación consiste en la introducción de grupos donadores de protones como los hidroxilos en la estructura de un poliol con el fin de obtener un producto con mayor funcionalidad. Al aumentar la funcionalidad, varían las propiedades fisicoquímicas y mecánicas del poliuretano sintetizado. (Valero, Pulido, Ramírez y Cheng, 2009).

En la Figura 2 se presentan las reacciones del proceso de transesterificación del aceite de ricino con trietanolamina (TEA) y el catalizador PbO que generan la división del triglicérido en monoglicéridos y diglicéridos, los cuales se caracterizan por ser más reactivos ante los grupos isocianatos (NCO) ya que disponen de más grupos hidroxilo (OH) para reaccionar (Dave y Patel, 2013).

Figura 2

Transesterificación de aceite de ricino con trietanolamina



Nota. La figura representa la transesterificación del aceite de ricino con trietanolamina. Tomado de Dave y Patel, 2013.

2.1.3 Índice de Hidroxilo y Valor Ácido (IA). El índice de hidroxilos permite determinar la concentración de grupos hidroxilos en el aceite de ricino después de la reacción de transesterificación y por ende evaluar la efectividad del proceso de transesterificación. La cantidad grupos OH del aceite de ricino transesterificado (TCO) se determinó mediante la Ecuación 1:

Ecuación 1

Ecuación para determinar el índice de hidroxilo de un poliol

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

Nota. Tomado de Valero, Pulido, Ramírez y Cheng, 2008

El índice de acidez (Ecuación 2) es un parámetro que se define como la cantidad en miligramos de KOH que se requieren para neutralizar los ácidos grasos libres contenidos en un gramo de materia grasa (García, Fernández y Fuentes, 2014).

Ecuación 2

Ecuación para determinar el índice de acidez de un poliol

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

Nota. Tomado de Valero, Pulido, Ramírez y Cheng, 2008

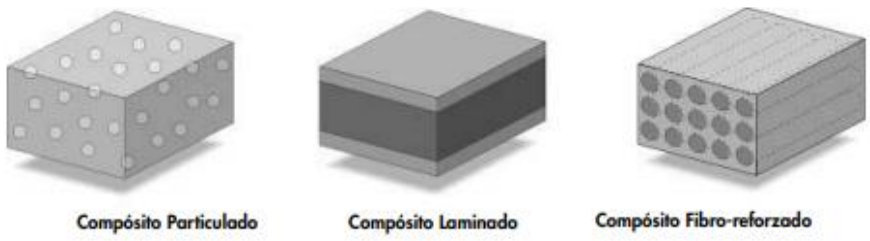
En la Ecuación 1 y la Ecuación 2 B corresponde al volumen de solución de KOH requerido para titular el blanco (ml), S es la cantidad de muestra usada para la acetilación, A es la cantidad de ml de solución de KOH requeridos para neutralizar los ácidos grasos, C corresponde al valor en gramos de muestra usada para la determinación de la acidez y V es el volumen de solución de KOH requerido parala titulación de la muestra acetilada (ml), S es la cantidad en gramos de muestra usada para la reacción de acetilación y N corresponde a la normalidad del KOH empleado (Norma ASTM D1957-86).

2.2 Formación del composito a partir de poliuretano

2.2.1 Composito. Un composito es un material proveniente de una mezcla o combinación de sustancias que difieren en forma y composición química. El material principal se llama matriz y el material o materiales mezclados con la matriz se llaman materiales constituyentes. Pueden estar hechos de componentes naturales o sintéticos o de una combinación de los dos (Hsu, Walhof y Turner, 1996). Los compositos de poliuretano se caracterizan por hacer parte de los compositos particulados de la Figura 3.

Figura 3

Categorías de los compositos



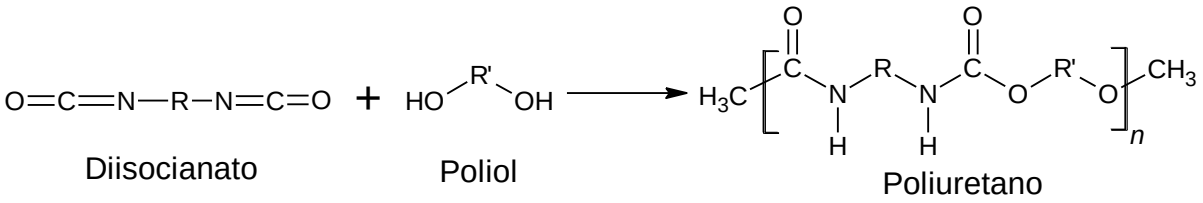
Nota. La figura muestra los tipos de compositos. Tomado de Hsu, Walhof y Turner, 1996.

2.2.2 Poliuretano (PU). El poliuretano (PU) es un polímero formado por cadenas orgánicas unidas mediante enlaces uretano. Estos compuestos pueden ser lineales, aromáticos o reticulares. Se obtienen mediante una reacción de poliadición (Esquema 1) entre un diisocianato y un poliol con grupos hidroxilo terminales. Se clasifican en poliuretanos termoestables o poliuretanos

termoplásticos, adicionalmente, presenta características como elasticidad, elongación y resistencia a procesos de corrosión, elevadas presiones lo que le da la habilidad de transformarse en variadas formas como membranas, espumas y fibras (Khatoon y Ahmad, 2017).

Esquema 1

Reacción de poliadición del poliuretano



Nota. Reacción de poliadición. Tomado de Sharmin y Zafar, 2012.

2.2.3 Espuma de PU con aceite de ricino. Alrededor del 90% de los polioles utilizados actualmente para la producción de poliuretanos (PU) se basan en derivados petroquímicos. Sin embargo, hay gran interés en la utilización de recursos renovables como sustitutos de los derivados del petróleo. Entre estos, los aceites vegetales han llamado la atención debido a sus ventajas como disponibilidad, sostenibilidad, versatilidad en la estructura y propiedades (Valero, 2013).

2.3 Reacciones Fotocatalíticas del Óxido de Titanio.

2.3.1 Fotocatálisis Heterogénea. Las tecnologías o procesos avanzados de oxidación (TAOs, PAOs) son métodos de tratamiento que facilitan la remediación y detoxificación de aguas. Se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química del contaminante (Doménech, Jardim y Litter, 2001). Adicionalmente, también se consigue la

mineralización completa del contaminante y pueden ser usados para tratar contaminantes presentes en muy baja concentración. Los subproductos de reacción se forman en baja concentración y no son peligrosos. Semiconductores como óxidos y sulfuros son apropiados para promover o catalizar un amplio rango de reacciones químicas. Determinados semiconductores se emplean como fotocatalizadores entre estos se encuentran: TiO_2, ZnO, CeO_2, CdS, ZnS etc. (Poulios et al., 2003; Daneshvar et al., 2006). El óxido de titanio (TiO_2) es uno de los semiconductores más estudiados, por sus propiedades fotocatalíticas se le categoriza como uno de los óxidos de mayor impacto en la degradación de azo-colorantes (Fabbri et al, 2006; Buoazza et al. ,2008; Wong et al., 2008). Una vez activado el óxido de titanio con radiación UV se da la destrucción de contaminantes inorgánicos y orgánicos (Su et al., 2008; Xing et al., 2008).

La eficiencia del proceso se da debido a la formación de radicales hidroxilos en la superficie del TiO_2, los cuales son capaces de degradar la materia orgánica. Al exponer el TiO_2 a luz UV se origina un hueco en la banda de valencia y un electrón en la banda de conducción (Herrmann, 2005).

2.3.2 Óxido de titanio (TiO_2). El óxido de titanio es un compuesto químico de fórmula molecular TiO_2, se caracteriza por ser un semiconductor tipo n, posee propiedades fotocatalíticas y fotoconductoras asociadas a las características morfológicas y estructurales de las fases que lo constituyen. (Maimone, Camero y Blanco, 2015). Es uno de los óxidos de mayor interés en los procesos de oxidación avanzada, ya que presenta gran impacto en la degradación de azo-colorantes, oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COV's) y degradación de compuestos orgánicos clorados (Fabbri et al., 2006; Bouazza et al.,2008; Wong et al., 2008). En el campo de

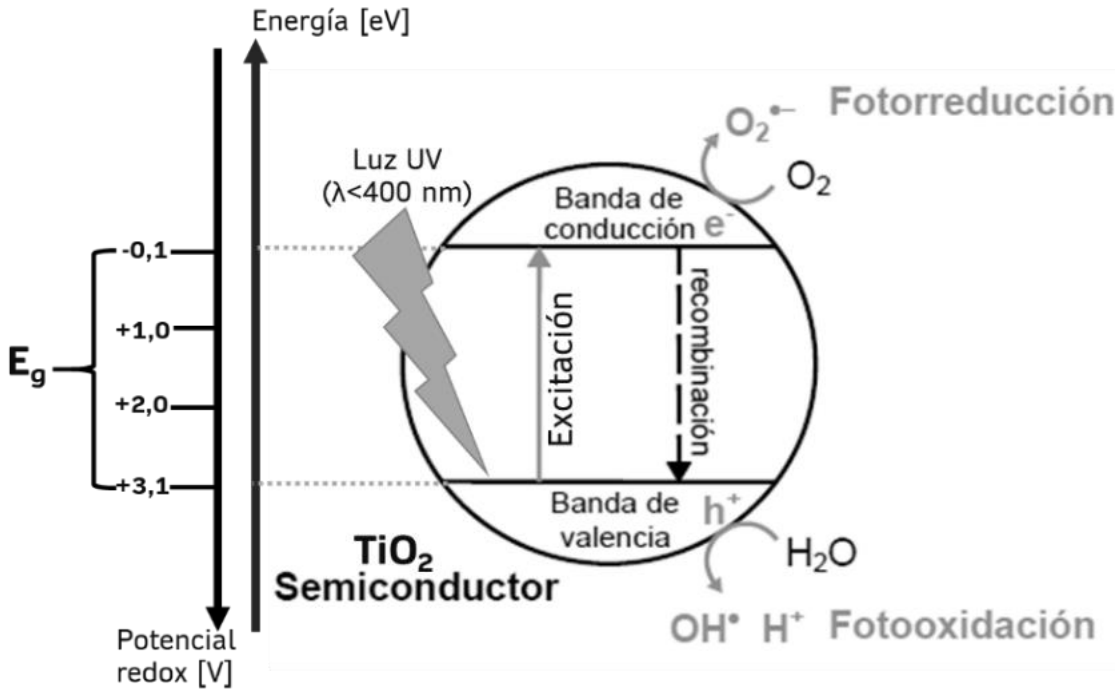
la fotocatálisis su carácter de semiconductor hace posible su aplicación para el tratamiento fotocatalítico de contaminantes tanto de aire como de agua (Yeber, 2000).

2.3.3 Reacciones fotocatalíticas del óxido de titanio (TiO_2). Cuando el semiconductor de tipo óxido TiO_2 es irradiado por una fuente de excitación (natural o artificial) con fotones cuya energía es igual o superior al ancho de banda del catalizador, ocurre la absorción de estos fotones lo que provoca el paso de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción y la creación de pares electrón-hueco, que se disocian en fotoelectrones libres en la banda de conducción y en fotohuecos en la banda de valencia.

En la Figura 4 y la Tabla 1 se representan los procesos fotocatalíticos que ocurren en las moléculas MO_X y MS, donde M es un metal como en este caso el titanio. Cuando el semiconductor tiene especies absorbidas en la superficie se genera la transferencia de los electrones de la banda de conducción hacia las moléculas aceptoras (con potencial redox menos positivo que el de e^-), entre tanto la moléculas oxidantes o dadoras (con potencial redox menos positivo que el del h^+) ceden electrones a los huecos de la banda de valencia (Rodríguez, 2009).

Figura 4

Representación del proceso de fotocatálisis heterogénea en una partícula de TiO_2



Nota. La figura representa el proceso fotocatalítica en el TiO_2 . Tomado de *Herrmann, 1999.*

En presencia de una fase fluida (gas o líquida), sucede una adsorción espontánea que dependiendo del potencial redox de cada adsorbato, se da una transferencia de electrones hacia las moléculas aceptoras, entre tanto los foto huecos positivos son transferidos a las moléculas donoras, de acuerdo con las siguientes reacciones (1), (2) y (3) :

$$hv + Semiconductor \rightarrow e^- + h^+ \text{ (1)}$$

$$h^+ + Reducción_2 \rightarrow Oxidación_2 \text{ (2)}$$

$$Oxidación_1 + e^- \rightarrow Reducción_1 \text{ (3)}$$

Cada ion formado posteriormente reacciona para formar los intermediarios y los productos finales. La excitación fotónica del catalizador es el paso de activación del sistema catalítico. Por ende, el fotón se considera como reactivo y el flujo de electrones como fase fluida especial ¨fase electromagnética¨ (Herrmann, 1999).

Tabla 1

Mecanismos de los procesos fotocatalíticos

Mecanismo	Ecuación
$MS + h\nu \rightarrow h^+ + e^-$	1
$h^+ + H_2O_{ads} \rightarrow H_2O^{\cdot+}_{ads} \leftrightarrow OH^{\cdot}_{ads} + H^+$	2
$h^+ + OH^-_{ads} \rightarrow OH^{\cdot}_{ads}$	3
$h^+ + RH_{ads} \rightarrow RH^{\cdot+}_{ads} \leftrightarrow R^{\cdot}_{ads} + H^+$	4
$OH^{\cdot}_{ads} + RH_{ads} \rightarrow R^{\cdot}_{ads} + H_2O$	5
$e^- + O_{2,ads} \rightarrow O^{\cdot-}_{2,ads}$	6
$O^{\cdot-}_{2,ads} + H^+ \leftrightarrow HO^{\cdot}_{2,ads}$	7
$2HO^{\cdot}_{2,ads} \leftrightarrow H_2O^{\cdot}_{2,ads} + O_{2,ads}$	8
$e^- + H_2O_{2,ads} \rightarrow OH^{\cdot}_{ads} + OH^-_{ads}$	9
$h^+ + e^- \rightarrow calor/luminiscencia$	10

2.4 Elemento de remoción.

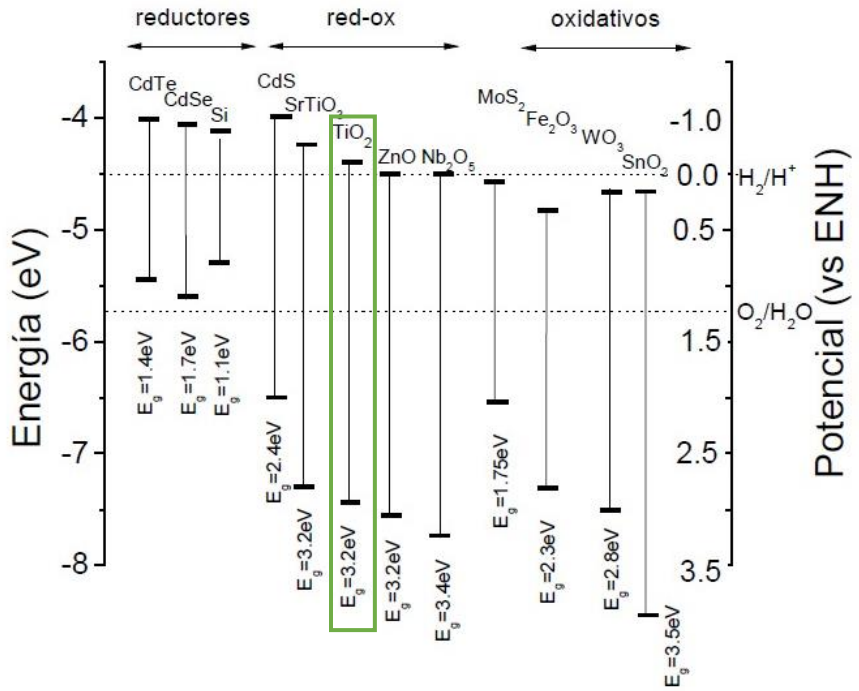
2.4.1 Sulfuros. Se entiende por sulfuros a los compuestos de azufre con número de oxidación -2. El sulfuro se encuentra con frecuencia en aguas subterráneas especialmente en aguas termales. Su presencia en aguas residuales proviene en gran parte de la descomposición de la materia orgánica y desechos industriales. La mayoría proviene de la reducción bacteriana del sulfato. En las aguas subterráneas sulfurosas se presentan contenidos apreciables de sulfuro de hidrógeno (H_2S), que en bajas concentraciones confieren al agua el típico olor a huevo podrido (Afanador, 2007).

2.4.2 Fotooxidación Sulfuros. Los catalizadores semiconductores especialmente el TiO_2 tienen propiedades fotocatalíticas como la de absorber fotones capaces de producir especies con gran poder oxidante. Estas tienen la capacidad de oxidar sulfuros para finalmente producir sulfatos. En el proceso de oxidación según (Herszage, 2001) se obtienen diferentes compuestos azufrados como: $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} y S^0 que son intermediarios en la oxidación de sulfuros.

Figura 5 se indica la posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores.

Figura 5

Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores



Nota. La figura indica las bandas de conducción y de valencia de semiconductores. Tomado de Rodríguez, Candal, Solís, Estrada y Blesa, 2005.

La Tabla 2 expone las reacciones de interacción entre el fotocatalizador y la radiación UV y como ésta genera especies oxida las especies de sulfuro, tiosulfatos, sulfito, azufre formando como producto final sulfatos.

Tabla 2

Mecanismo para formación de sulfatos

Mecanismo	Ecuación
$TiO_2 + h\nu \rightarrow h^+ + e^-$	11
$h^+ + H_2O_{ads} \rightarrow H_2O^{\cdot+} \leftrightarrow OH^{\cdot}_{ads} + H^+$	12
$h^+ + OH^- \rightarrow H_2O^{\cdot+} \leftrightarrow OH^{\cdot}_{ads}$	13
$OH^{\cdot}_{ads} + Na_2S \rightarrow S^{2-\cdot} + H_2O_{ads} + 2\,Na^+$	14
$S^{2-} + 2O_{2,ads} \rightarrow SO_4^{2-}$	15
$S_2O_3^{2-} + 2O_{2,ads} + H_2O_{ads} \rightarrow SO_4^{2-} + H^+$	16
$SO_3^{2-} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_4^{2-}$	17

Los conceptos definidos anteriormente orientan la investigación a la evaluación fotocatalítica de un composito de poliuretano para la remoción de sulfuros de soluciones acuosas.

3. Metodología

3.1 Preparación, síntesis y caracterización de los precursores del composito

3.1.1 Caracterización de precursores del composito. Se caracterizaron los precursores del composito: aceite de ricino sin transesterificar, trietanolamina y óxido de titanio mediante Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

3.1.2 Modificación del poliol mediante una reacción de transesterificación del aceite de ricino (TCO). La reacción de transesterificación se realizó en un balón de cinco bocas conectados a un agitador mecánico, condensador, termómetro y embudo de adición con entrada de N_2 como atmósfera inerte. Se adicionó aceite de ricino (CO), trietanolamina (TEA) en relación 1:2 y óxido de plomo 0,2% como catalizador. La mezcla se colocó en el balón, se calentó a 150°C por 2 horas y se mantuvo en agitación de 500rpm hasta la obtención del aceite de ricino transesterificado (TCO), luego se caracterizó por medio de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

Figura 6

Transesterificación del Aceite de Ricino

Nota. Montaje usado en la transesterificación del CO.

3.1.3 Determinación del índice de hidroxilo y valor ácido del TCO. Para la determinación del valor ácido y el índice de acidez del aceite de ricino transesterificado se empleó la norma ASTM D 1957-95 de la AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Este método estándar para ácidos grasos emplea las condiciones próximas:

Tabla 3

Montajes de reflujo

Montajes de reflujo		
Blanco	**Acidez**	**Acetilación**
Sin muestra 5 mL de sln de piridina-anhídrido acético	10 g de muestra Sin sln de piridina-anhídrido acético	2 g de muestra 5 mL de sln de piridina-anhídrido acético
1 hora	1 hora	1 hora
124 ºC	130ºC	124ºC

Nota. Standard Test Method for Hydroxyl Value of Fatty Oils and Acids (ASTM, 1986)

Para la realización de este proceso fue necesario llevar a cabo el montaje de la Figura 7:

Figura 7

Montaje para la determinación de índice de hidroxilo y valor ácido del TCO

Nota. Montaje usado en la transesterificación del CO.

3.1.4 Síntesis de la espuma de poliuretano. La preparación de las espumas de poliuretano se realizó en dos etapas. En la primera etapa se adicionó en un vaso de precipitado el aceite de ricino transesterificado [TCO], aceite de silicona (surfactante), Dilaurato de dibutil estaño [DBTDL] (catalizador) y agua desionizada (agente espumante), teniendo en cuenta la relación estequiométrica de 2:1. La mezcla se sometió a agitación constante de 1200 rpm durante 30 minutos hasta que se logró la homogenización.

En la segunda etapa, luego de pasar los 30 minutos de homogenización se disminuyó la agitación a 600 rpm y se adicionó el Hexametilendiisocianato [HDI] lentamente hasta que se produjo burbujeo y calentamiento del vaso de precipitado lo que indicó que la reacción fue exotérmica. Se dejó 30 segundos más en agitación hasta el crecimiento adecuado de la espuma, se retiró el agitador magnético y se dejó reposar durante 24 horas a temperatura ambiente.

3.1.5 Síntesis del composito a partir de PU y TiO_2. La adición del óxido de titanio en la espuma se realizó en la primera etapa de preparación de la espuma, luego de la adición de cada uno de los precursores por último se agregó el TiO_2 en variadas proporciones 30, 40 y 50 mg para los diferentes compositos preparados.

Figura 8

Crecimiento de la espuma de PU en vaso de precipitado

Nota. Crecimiento espuma PU después de 30 segundos de la adición del HDI.

3.2 Caracterización estructural. morfológica y térmica del composito de poliuretano

La caracterización estructural, morfológica y termogravimétrica del composito se llevó a cabo mediante las técnicas Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y análisis termogravimétrico (TGA).

3.3 Evaluación de la estabilidad química y mecánica del composito de TiO_2/espuma de poliuretano

La evaluación de la estabilidad química y mecánica del composito se realizó pesando una masa exacta de las espumas de PU con 30,40 y 50 mg de TiO_2 inmovilizado, que posteriormente fueron utilizadas en el montaje de recirculación donde se usaron 150 mL de agua desionizada durante 3 horas para verificar si el catalizador fue arrastrado o se mantuvo en el composito y de esta manera evaluar la pérdida de TiO_2 en el composito, que podría depositarse en el agua. Al finalizar el composito fue llevado a la estufa a 105°C durante 3 horas para luego ser pesado.

Para la determinación del porcentaje de pérdida de masa de la espuma se utilizó la siguiente ecuación:

Ecuación 3

Ecuación para la determinación de la pérdida de masa del composito.

$$\%Pérdida = \frac{masa\ antes - \ masa\ después}{masa\ antes} * 100$$

3.4 Preparación de soluciones patrón de Sulfuro de Potasio

La preparación de las soluciones patrón de Sulfuro de Potasio de 6 y 13 ppm se llevaron a cabo adicionando las cantidades correspondientes de acuerdo con los cálculos del reactivo K_2S en un

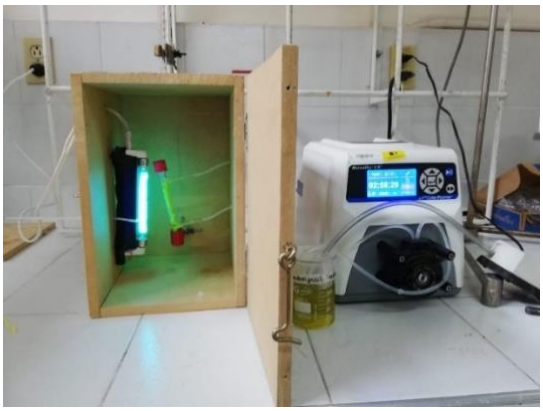
balón aforado de 250 mL con agua desionizada. Seguidamente se realizó la estandarización con la que se verificó que la concentración de la solución era la deseada.

3.5 Oxidación de sulfuros en soluciones acuosas catalizadas por TiO_2 con lámpara UV

Se realizó el montaje de recirculación como el de Figura 9, para el cual se empleó una bomba peristáltica Masterflex L/S, lámparas de radiación UV de 254 y 365 nm y tubo de vidrio donde se depositó cerca de 1gramo de espuma de poliuretano blanco y con las diferentes proporciones de TiO_2. El flujo de recirculación que se usó fue de 36 mL/min en períodos de tiempo de 10, 30 y 50 minutos.

Figura 9

Montaje de recirculación de las soluciones de sulfuros



Nota. Montaje de recirculación para la evaluación de soluciones de sulfuros.

3.6 Tratamiento y determinación de la concentración de sulfuros mediante yodimetría de las soluciones tratadas

Luego de la fotooxidación durante 10, 30 y 50 minutos de las soluciones tratadas, la determinación de la concentración de sulfuros se llevó a cabo mediante yodometría. Después de la recirculación se añadieron 40 gotas de NaOH 6 N para garantizar el pH básico, luego se adicionaron 30 de gotas de acetato de zinc 2 N el cual actuó como agente precipitante. Seguidamente se filtró al vacío y se retiró el sólido, a la solución resultante se le agregó 1ml de HCl al 37% y 20 mL de solución de KI 0,025 N junto con gotas de solución de almidón y se titularon con Tiosulfato.

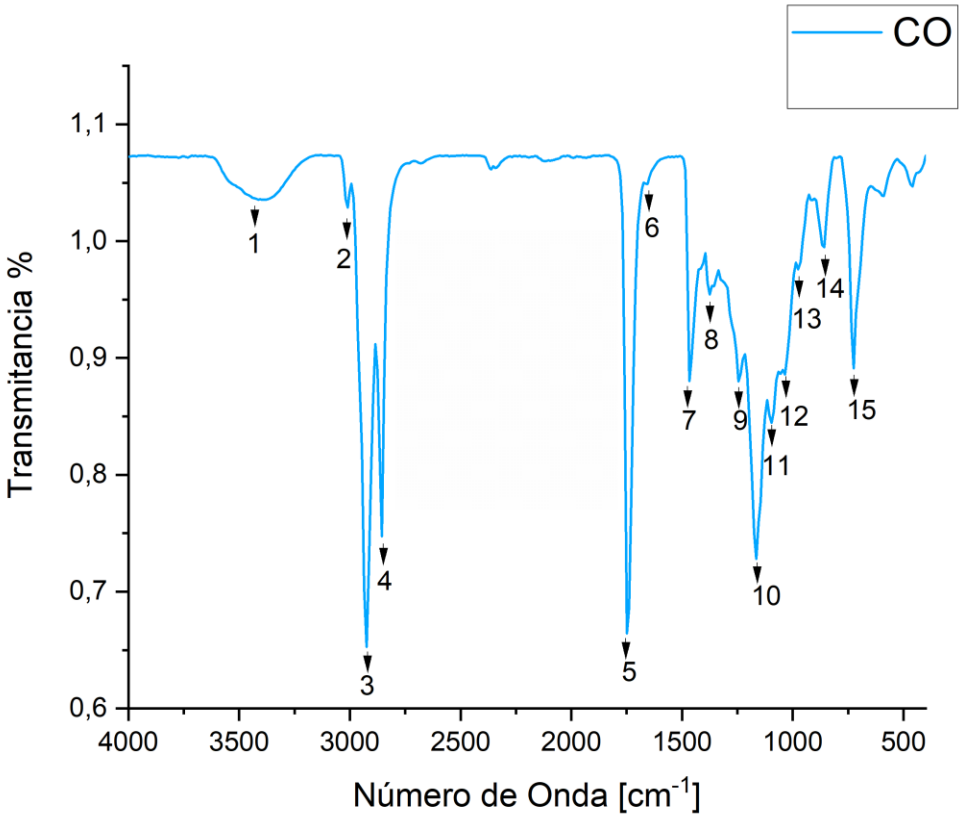
4. Resultados

4.1 Caracterización estructural de los precursores del composito

4.1.1. Caracterización del CO, TEA, TiO_2. La caracterización del aceite de ricino (CO), trietanolamina (TEA) y óxido de titanio (TiO_2) se llevó a cabo mediante un análisis estructural con la técnica Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR). Los espectros se muestran en la Figura 10, Figura 11, Figura 12.

Figura 10

Espectro FTIR del CO



En la Tabla 4 se presenta la asignación de señales representativas del aceite de ricino.

Tabla 4

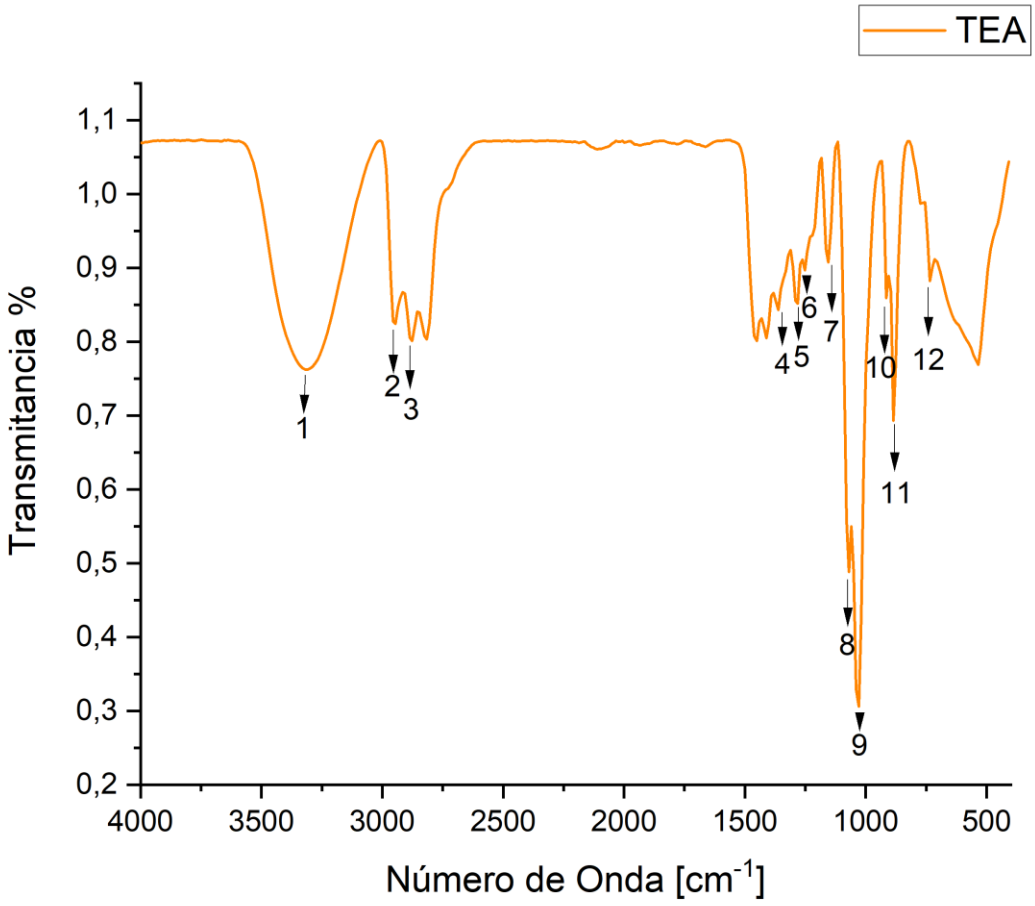
Asignación de señales FTIR del CO

		Aceite de Ricino
	Asignación	**Número de Onda [cm^{-1}]**
1	Estiramiento OH	3390
2	Grupo vinilo C=C	3008
3	Estiramiento asimétrico CH_2, CH_3	2923
4	Estiramiento simétrico CH_2, CH_3	2850
5	Estiramiento grupo éster C=O	1756
6	Flexión asimétrica H	1688
7	Deformación simétrica grupo éster CH_2	1463
8	C-H deformación de CH_3	1373
9	Estiramiento asimétrico C-O-C	1243
10	Estiramiento simétrico C-O-C	1164
11	C-O Estiramiento de C-OH	1095
12	Estiramiento asimétrico C-O	1034
13	Flexión grupo vinilo =CH	974
14	Estiramiento simétrico C-O	857
15	Flexión grupo vinilo =CH	724

En la región de 3500-2500 cm^{-1} aparece la señal 3387 cm^{-1} particular del estiramiento del OH, las bandas 2923 cm^{-1} y 2850 cm^{-1} corresponden a estiramientos de los grupos metilo y metileno presentes en la estructura del CO. En la región 2000-500 cm^{-1} se destaca la señal de 1756 cm^{-1} la cual indica el estiramiento del enlace C-O-C, carbonilo característico del éster presente en la molécula del CO. Las bandas 1243 cm^{-1} y 1164 cm^{-1} indican el estiramiento del C-O-C. Las señales 974 cm^{-1} y 724 cm^{-1} corresponden a flexiones del grupo vinilo =CH.

Figura 11

Espectro FTIR del TEA



En la Tabla 5 se detalla la asignación de señales de la Trietanolamina.

Tabla 5

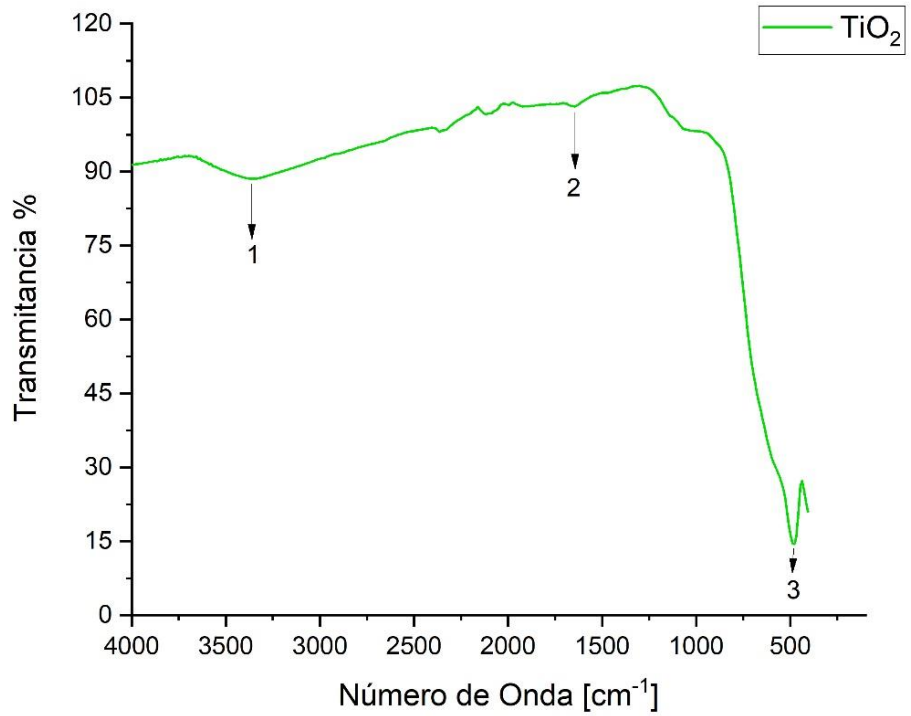
Asignación de señales FTIR del TEA

		Trietanolamina
	Asignación	**Número de Onda [cm^{-1}]**
1	Estiramiento -OH	3317
2	Estiramiento asimétrico-CH_2	2947
3	Estiramiento simétrico -CH_2	2870
4	Flexión -CH_2	1360
5	Vibración -CH	1283
6	Estiramiento asimétrico -CO	1250
7	Estiramiento simétrico -CO	1157
8	Deformación -CH	1073
9	Vibración N-C	1030
10	Característico TEA	908
11	Vibración C-C	880
12	Flexión -CH_2	734

En 3317 cm^{-1} se encuentra la banda correspondiente al estiramiento del OH. Las bandas 2947, 2870 y 1360 cm^{-1} indican estiramiento asimétrico, simétrico y flexión del CH_2. Las bandas de 1250 cm^{-1} y 1157 cm^{-1} representan el estiramiento asimétrico y simétrico del C-O. La señal de 1073 destaca la deformación del C-H y en 1030 cm^{-1} la vibración del N-C. L a banda de 908 cm^{-1} es característica de la TEA. La banda 880 cm^{-1} corresponde a una vibración C-C (Kurtaran, Kaylak y Kürkçüoğlu, 2008). La última señal en 734 cm^{-1} representa la flexión del CH_2.

Figura 12

Espectro FTIR del TiO_2



En la Tabla 6 se expone la asignación de señales del Óxido de Titanio.

Tabla 6

Asignación de señales FTIR del TiO_2

		Óxido de Titanio
	Asignación	**Número de Onda [cm^{-1}]**
1	Estiramiento -OH	3366
2	Vibración Ti-O	1632
3	Vibración Ti-O-Ti	484

Las señales que se identificaron en el espectro infrarrojo del óxido de titanio en 484 cm^{-1} se atribuyen a bandas características de enlaces Ti-O-Ti (Ochoa, Ortegón, Vargas y Páez, 2009). La banda de 1632 cm^{-1} corresponde a la vibración del enlace Ti-O (Urbano, Muñoz, Fernández, Mosquera, Páez y Amado, 2011). La señal de 3366 cm^{-1} representa el estiramiento del grupo OH (León, Reuquen, Garín, Segura, Vargas, Zapata y Orihuela, 2017).

4.2 Resultados de la transesterificación del aceite de ricino (TCO)

La modificación del poliol se realizó mediante una reacción de transesterificación del aceite de ricino con el fin de elevar el número de grupos hidroxilos presentes en el CO. Estos grupos son considerados puntos reactivos que interaccionan con el isocianato para la elaboración de espumas PU (Vega, Delgado, Ballestero, Alvarado y 2007).

Figura 13

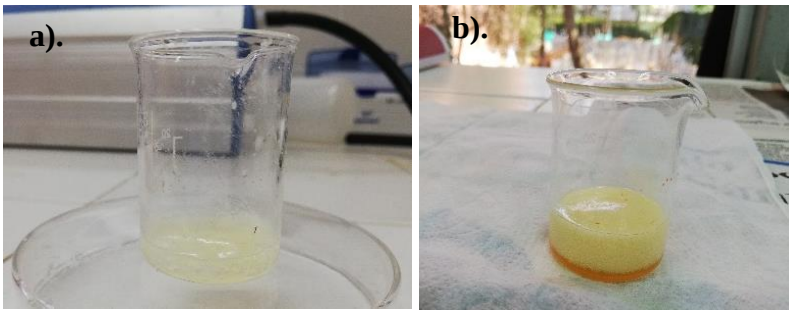
Aceite de ricino: a). Sin transesterificar. b). Transesterificado

4.2.1. Determinación del número ácido e índice de hidroxilo del aceite de ricino transesterificado (TCO). El índice de hidroxilo y valor ácido se empleó para la determinación del total de grupos hidroxilos que se encontraban presentes en el TCO esto se llevó a cabo mediante el método de prueba estándar (American Society for Testing and Materials, 1987).

Los valores obtenidos luego de la transesterificación del CO se consignaron en la Tabla 7 se aprecia el aumento del valor de los hidroxilos al efectuarse la reacción de transesterificación al aceite de ricino, permitiendo el crecimiento de la espuma de poliuretano en la Figura 14 b. Lo que se obtiene con el aceite de ricino sin transesterificar es un líquido viscoso sin crecimiento alguno.

Figura 14

Poliuretano a).Poliuretano conformado con aceite de ricino sin transesterificar, b).Poliuretano conformado a partir del aceite de ricino transesterificado



Los valores obtenidos luego de la transesterificación del CO se consignaron en la Tabla 7.

Tabla 7

Resultados del índice de acidez e hidroxilo para el CO y el TCO

	Cantidad de hidroxilos (mg KOH/g)	**Índice de acidez (mg KOH/g))**
Aceite de ricino (CO)	160,02	2,1
Aceite de ricino transesterificado (TCO)	323,57	5,91

El aceite de ricino tiene un índice de acidez de 2,1mg KOH/g y un índice de hidroxilo de 160 mg KOH/g (Fuentes, Pérez, Martínez y García, 2011).

Después de la transesterificación del aceite de ricino con trietanolamina se evidenció el incremento del índice de hidroxilos en el poliol modificado en relación con el poliol sin modificar, esto se da debido a la ruptura del triglicérido y a la adición de grupos OH provenientes de la trietanolamina (Fernández, 2018).

4.3 Caracterización estructural, morfológica y térmica

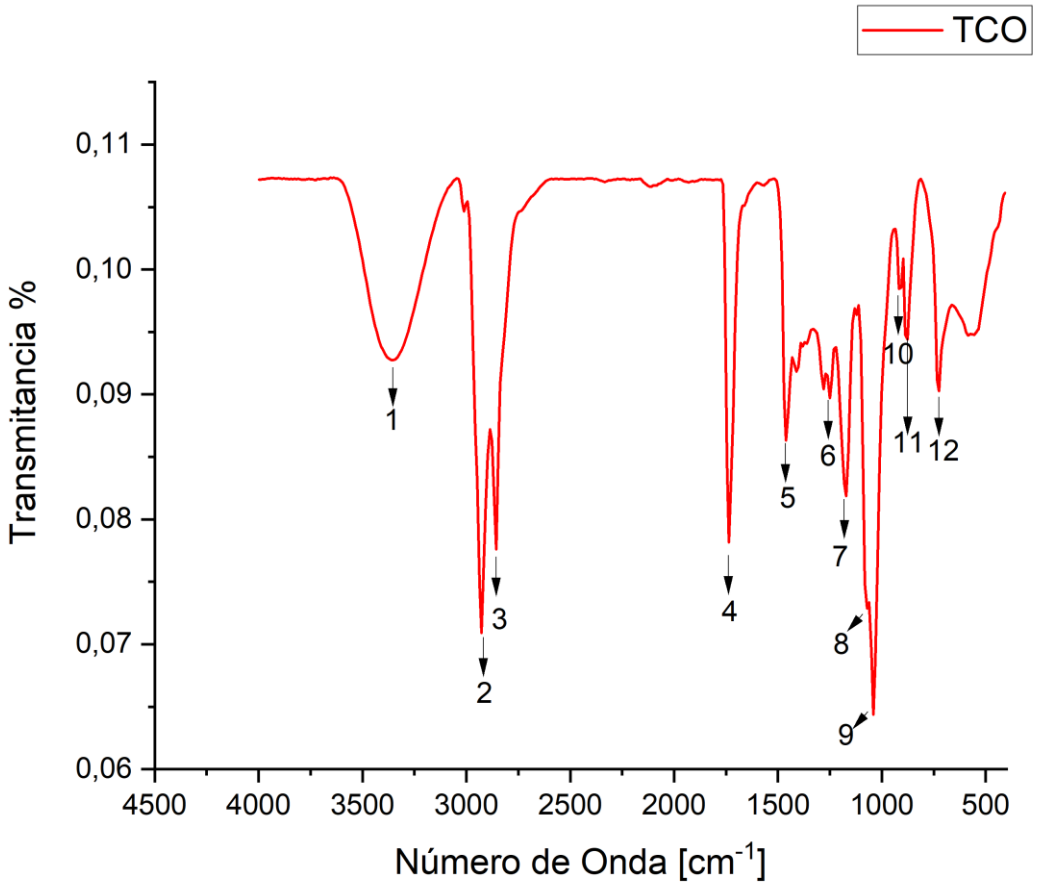
4.3.1. Caracterización estructural del aceite de ricino transesterificado mediante FTIR.

Mediante la transesterificación del CO se logró aumentar la cantidad de grupos hidroxilos -OH capaces de reaccionar con el HDI, de acuerdo con la reacción de poliadición del Esquema 1. Entre tanto, la Figura 2 representa la reacción del CO con la TEA y el producto resultante es una mezcla de mono- y diglicéridos (Dave y Patel, 2017).

La caracterización del poliol modificado (TCO) se llevó a cabo mediante la técnica espectroscópica Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR). El espectro se muestra en la Figura 15.

Figura 15

Espectro FTIR del aceite de ricino transesterificado (TCO)



En la Tabla 8 se detallan las asignaciones de las frecuencias vibracionales obtenidas del FTIR de la Figura 15.

Tabla 8

Asignación de señales FTIR del TCO

		TCO
	Asignación	**Número de Onda [cm^{-1}]**
1	Estiramiento OH	3353
2	Estiramiento asimétrico CH_2, CH_3	2926
3	Estiramiento simétrico CH_2, CH_3	2857
4	Estiramiento grupo éster C=O	1735
5	Deformación simétrica grupo éster CH_2	1460
6	Deformación flexión C-H	1411
7	Estiramiento asimétrico C-O-C	1250
8	Estiramiento simétrico C-O-C	1164
9	C-O Estiramiento de CH-OH	1071
10	Estiramiento asimétrico del éster C-O	1040
11	Flexión grupo vinilo =CH	917
12	Flexión grupo vinilo =CH	726

En el espectro infrarrojo del CO modificado se observó la señal de 3317 cm^{-1} que representa el estiramiento del grupo OH, la intensidad de esta banda aumentó luego del proceso de transesterificación del CO corroborando el incremento de la cantidad de grupos hidroxilo dentro de la cadena de ácidos grasos. Las señales 2926 y 2857cm^{-1} indican el estiramiento asimétrico y simétrico de los grupos metilo y metileno. En el rango de 2000-500 cm^{-1} se destaca la señal en 1735 cm^{-1} característica del estiramiento del C=O del grupo éster con un corrimiento (originalmente en 1756 cm^{-1}) debido a cambio del ambiente del grupo carbonilo, de la misma

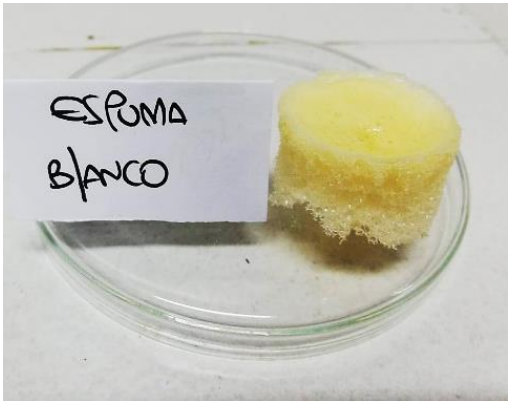
manera, las señales de 1250 y1164 cm^{-1} debidas al estiramiento del grupo C-O-C Originalmente en 1243 y 1164 cm^{-1}, que se asignan a la ruptura del triglicérido y creación de enlaces RC-O y C-OH (Araújo, Rocha, Luna, Rola, Azevedo y Cavalcante, 2011).

4.3.2. Caracterización estructural de espumas de PU mediante FTIR

4.3.2.1 Caracterización estructural de espumas de PU blanco mediante FTIR. La Figura 16 corresponde a la espuma de PU blanco preparada para la evaluación de las soluciones acuosas de sulfuro de potasio.

Figura 16

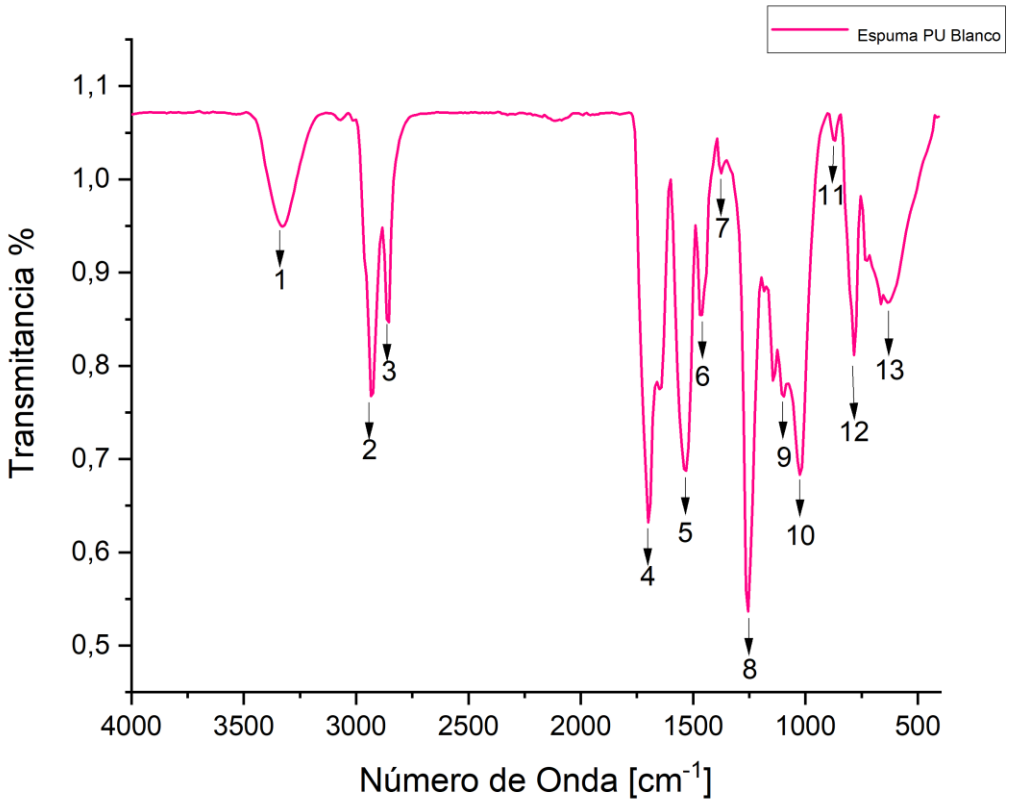
Espumas de PU blanco



El análisis estructural de la espuma de PU blanco se llevó mediante Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR). El espectro se muestra en la Figura 17.

Figura 17

Espectro FTIR de espuma PU blanco



La espuma de PU blanco sintetizada se caracterizó mediante la técnica FTIR. En la Tabla 9 se presentan las asignaciones de las frecuencias vibracionales obtenidas del FTIR de la Figura 17.

Tabla 9

Asignación de señales FTIR de espumas PU blanco

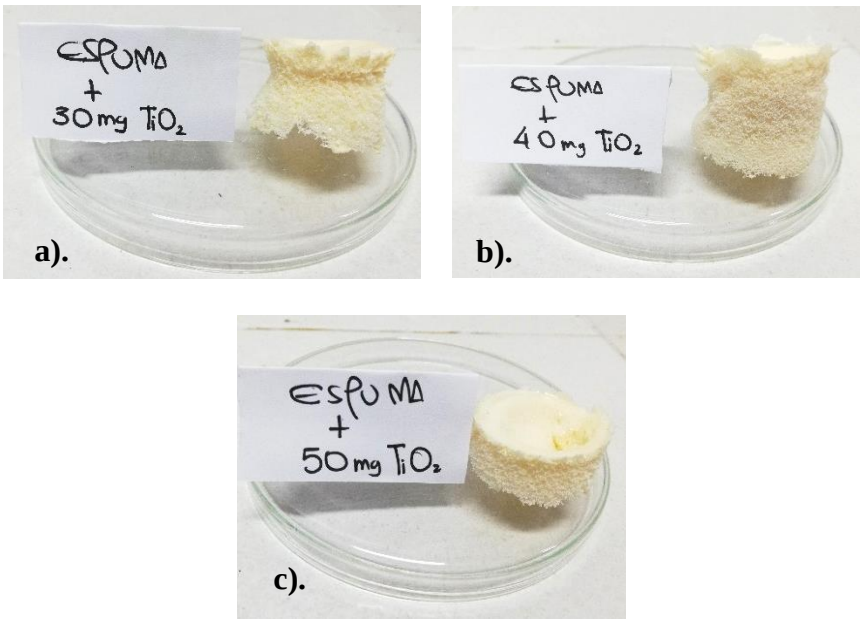
		Espuma Blanco
	Asignación	**Número de Onda [cm^{-1}]**
1	Estiramiento grupo uretano N-H	3327
2	Estiramiento asimétrico CH_2, CH_3	2924
3	Estiramiento simétrico CH_2, CH_3	2855
4	Estiramiento C=O, H-enlace	1699
5	Flexión N-H, Estiramiento C-N, C-C	1533
6	Flexión CH_2, CH_3	1464
7	Estiramiento C-N	1376
8	Estiramiento C-N, N-H	1256
9	Estiramiento del uretano C-O	1092
10	O-C=O uretano/éster	1032
11	Flexión C=C-H, Estiramiento C-O	874
12	Flexión N-H	775
13	Deformación fuera del plano	664

En 3327 cm^{-1} se establece la señal correspondiente al estiramiento del grupo uretano N-H. La banda 1699 cm^{-1} pertenece al estiramiento del enlace C=O enlazado mediante puente de hidrógeno al grupo N-H (Gurunathan, Mohanty y Nayak, 2015). La modificación del poliol CO facilita la unión entre los puentes de hidrógeno y las cadenas, lo que intensifica su entrecruzamiento. La señal 1533, 1376 y 1256 cm^{-1} representan el estiramiento C-N. Las bandas inferiores a 800 cm^{-1} se ajustan a vibraciones fuera del plano del grupo N-H (Seymour, Estes y Cooper, 1970).

4.3.2.2 Caracterización estructural de espumas de PU con TiO_2 mediante FTIR. La Figura 18 corresponde a las espumas de poliuretano con 30, 40 y 50 mg de TiO_2 preparadas para la evaluación de las soluciones acuosas de sulfuros.

Figura 18

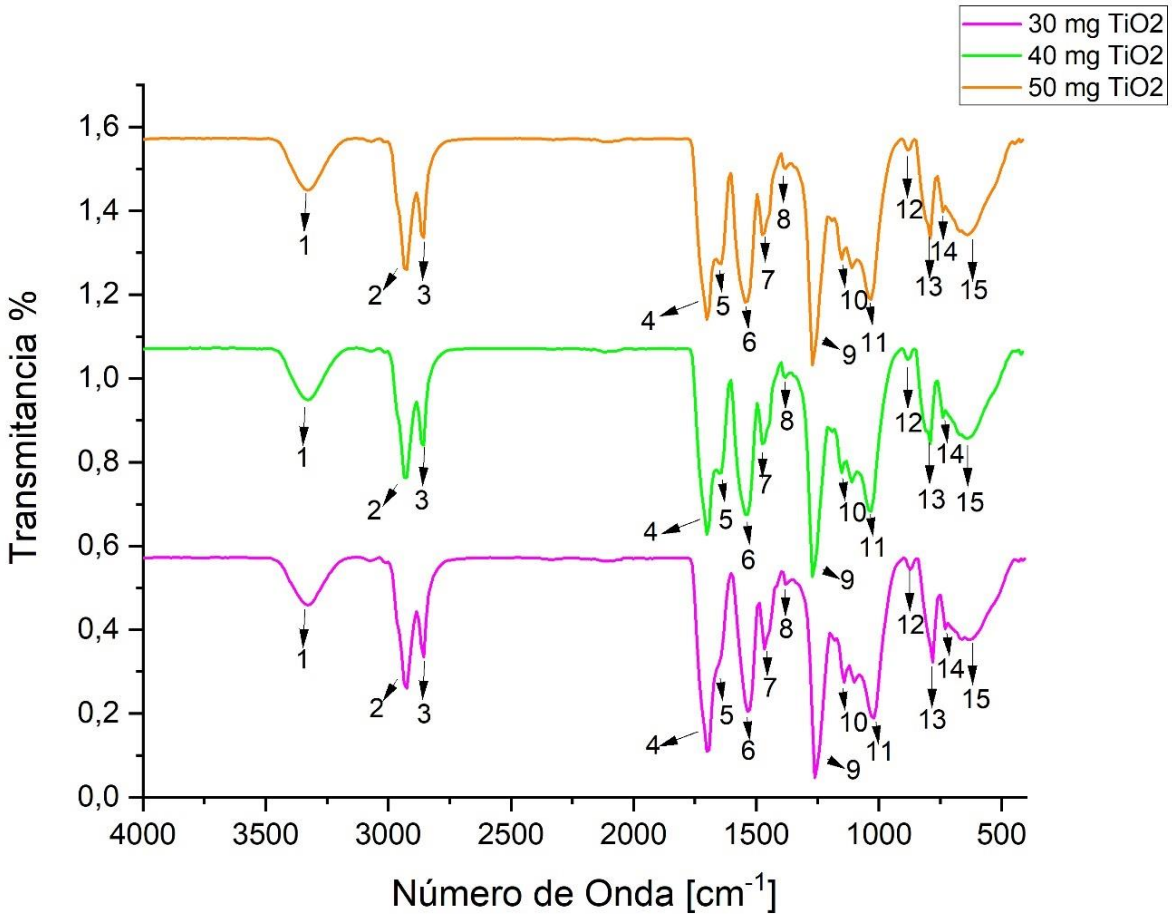
Espumas de PU con 30, 40 y 50 mg de TiO_2



La caracterización de las espumas de PU con 30, 40 y 50 mg de TiO_2 se llevó a cabo mediante el análisis estructural usando la técnica Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) se muestra en la Figura 19.

Figura 19

Espectro FTIR de espuma PU con 30, 40 y 50 mg de TiO_2



Las espumas de PU sintetizadas se caracterizaron mediante la técnica FTIR. En la Tabla 10 se presentan las asignaciones de las frecuencias vibracionales obtenidas del FTIR de la Figura 19.

Tabla 10

Asignación de señales FTIR de espumas PU con 30, 40 y 50 mg de TiO_2

	Espumas de PU de 30, 40 y 50 mg de TiO_2	
	Asignación	**Número de Onda [cm^{-1}]**
1	Estiramiento grupo uretano N-H	3327
2	Estiramiento asimétrico CH_2, CH_3	2928
3	Estiramiento simétrico CH_2, CH_3	2854
4	Estiramiento C=O, H-enlace	1701
5	Vibración Ti-O	1641
6	Flexión N-H, Estiramiento C-N, C-C	1542
7	Flexión CH_2, CH_3	1475
8	Estiramiento C-N	1380
9	Estiramiento C-N, N-H	1269
10	Estiramiento del éster C-O	1151
11	O-C=O uretano/éster	1032
12	Flexión C=C-H, Estiramiento C-O	881
13	Flexión N-H deformación fuera del plano	791
14	Vibración del Ti-O-Ti	739
15	Deformación fuera del plano	636

La señal correspondiente al estiramiento del grupo uretano N-H se estableció en 3327 cm^{-1} para las tres espumas de poliuretano con 30, 40 y 50 mg de TiO_2 la intensidad de la señal fue mayor a medida que aumentó la proporción de óxido de titanio en las espumas de PU. Las señales a 2928 y 2854 cm^{-1} corresponden a los estiramientos asimétrico y simétrico de los grupos metilo y metileno. La banda en 1701 cm^{-1} pertenece al estiramiento del enlace C=O enlazado mediante

puente de hidrógeno al grupo N-H (Gurunathan, Mohanty y Nayak, 2015). La banda en 1641 cm^{-1} corresponde a la vibración del Ti-O (Ochoa, Ortegón, Vargas y Rodríguez, 2009). La señal 1542, 1380 y 1269 cm^{-1} representan el estiramiento C-N. Las bandas inferiores a 800 cm^{-1} se ajustan a deformación fuera del plano del grupo N-H (Seymour, Estes y Cooper, 1970). La señal en 739 cm^{-1} indica las vibraciones del enlace Ti-O-Ti (Urbano, Muñoz, Fernández, Mosquera, Páez y Amado, 2011).

4.3.3. Caracterización morfológica de las espumas de PU mediante SEM.

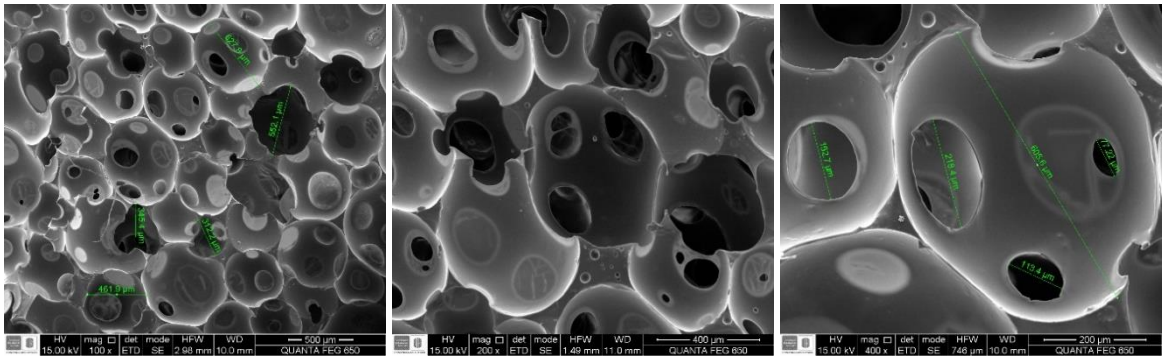
La morfología de la espuma de PU blanco y de los compositos se evaluó a través de Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM).

4.3.3.1 Caracterización estructural de espumas de PU blanco mediante SEM. En la se muestran las micrografías obtenidas para la espuma de poliuretano blanco, se puede apreciar que el material posee una alta porosidad con apariencia lisa e irregular.

Figura 20

Micrografías SEM de las espumas de PU blanco en magnitud de a).500 µm , b). 400µm y c).200µm

a). b). c).



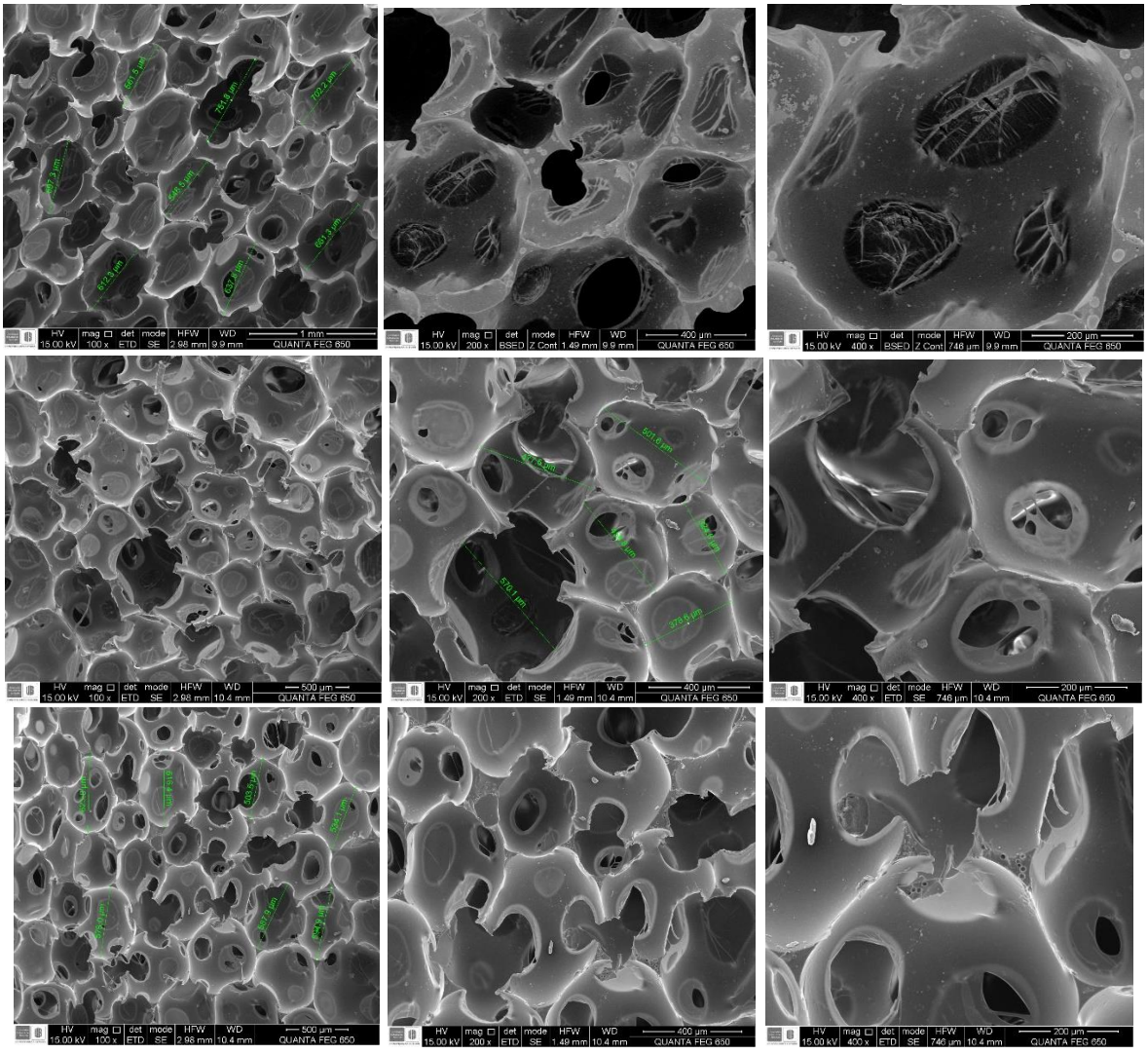
Las micrografías indican que el tamaño de los poros de la espuma de PU blanco oscila entre 312-627 µm. Algunos de ellos con microporos variables en tamaño con diámetros entre 77,2 µm, y 218,4 µm.

4.3.3.2 Caracterización estructural de espumas de PU blanco mediante SEM. En la Figura 21 se muestran las micrografías obtenidas para cada una de las espumas de PU con 30, 40 y 50 mg TiO_2 se observó una variación en la apariencia de la espuma debido a la presencia de pequeñas microesferas en los poros, atribuidas a la presencia de TiO_2 en el composito. Al aumentar la proporción de óxido de titanio en las espumas la cantidad de microesferas fue mayor lo cual corrobora la inmovilización del óxido de titanio en los poros del poliuretano.

Figura 21

Micrografías SEM de las espumas de PU con 30, 40 y 50 mg de TiO_2 (a)100x (b)200x (c) 400x

a). b). c).



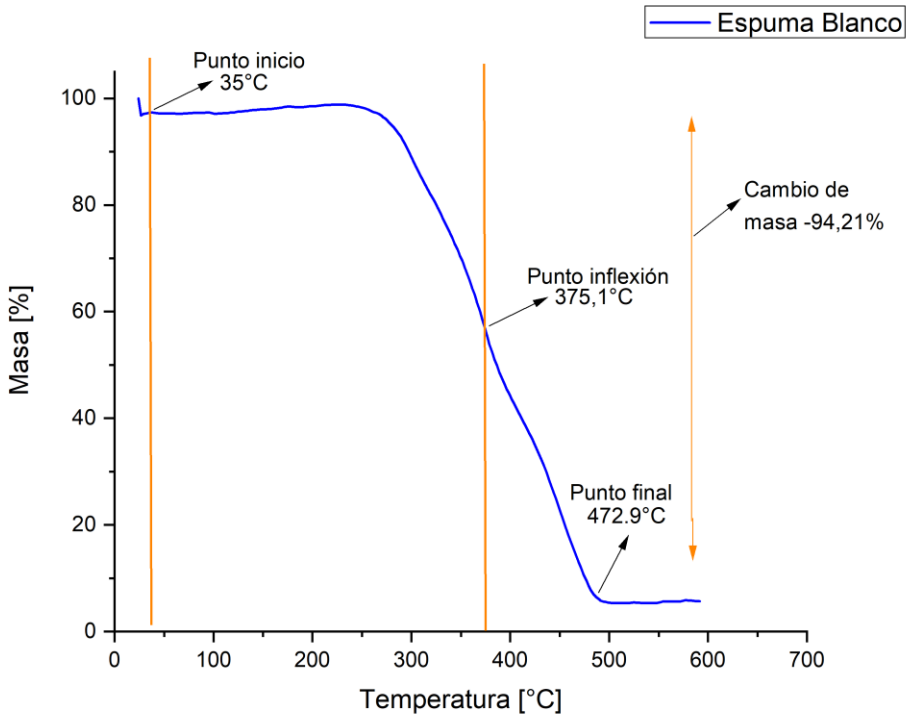
El aumento de la cantidad del fotocatalizador en las espumas de poliuretano generó variaciones en la estructura debido a la presencia de microesferas de óxido de titanio.

4.3.4. Caracterización térmica de espumas de PU mediante TGA.

4.3.4.1 Caracterización estructural de espumas de PU blanco mediante TGA. El análisis térmico de la espuma de PU blanco se realizó a través de la técnica de análisis termogravimétrico. Mediante esta técnica se facilitó la identificación de la temperatura de descomposición del material la cual comenzó en 35°C y finalizó en 473°C con un punto de inflexión de 375°C y un cambio de masa del 94, 21%. En la Figura 22 se muestra el Termograma.

Figura 22

Termograma espuma de PU blanco



El proceso de degradación de la espuma de PU sin TiO_2 ocurrió en 3 etapas detalladas en la Tabla 11.

Tabla 11

Etapas de degradación de espuma PU blanco

Material	Etapas de degradación	Temperaturas [°C] Ti	Tf	%Pérdida de masa
Espuma	1	35	410	57.37
de	2	410	472,9	36,51
PU blanco	3	472,9	594,1	5,68

En la primera etapa ocurrió la pérdida de agua y la desorción de materiales volátiles. La segunda etapa representa el rompimiento de los enlaces uretanos de los segmentos duros de la espuma de PU (Valero y Díaz, 2016). La tercera etapa corresponde a la degradación de los segmentos de los enlaces uretano suaves de la espuma de poliuretano. Adicional sucede la degradación del aceite ricino (Roth, 2016). Teniendo en cuenta que el material no pierde el 100% de su masa, dado que hay cenizas, masa residual y restos carbonosos representativos de los compuestos orgánicos.

4.3.4.2 Caracterización estructural de espumas de PU 30. 40 y 50 mg TiO_2 mediante TGA. El análisis térmico de las espumas de PU con 30, 40 y 50 mg de TiO_2 mediante la técnica de análisis termogravimétrico. A través de esta se estableció la temperatura a la cual comenzó la descomposición de los materiales. Para el composito con 30 mg de TiO_2 inició en 27,7 °C y finalizó en 491,9 °C con un punto de inflexión en 374, 7 °C y un cambio de masa del 92,04% , para la espuma de PU con 40 mg de TiO_2 arrancó en 33,8 ° C y terminó en 484,6 °C con un punto de

inflexión en 375 °C y un cambio de masa del 90,34%, para el composito con 50 mg de TiO_2 inició en 39 °C culminó en 483 °C con un punto de inflexión en 376 °C y un cambio de masa del 86, 72%. En la Figura 23, Figura 24 y en Figura 25 se muestran los termogramas correspondientes.

Figura 23

Termograma espuma de PU 30 mg TiO_2

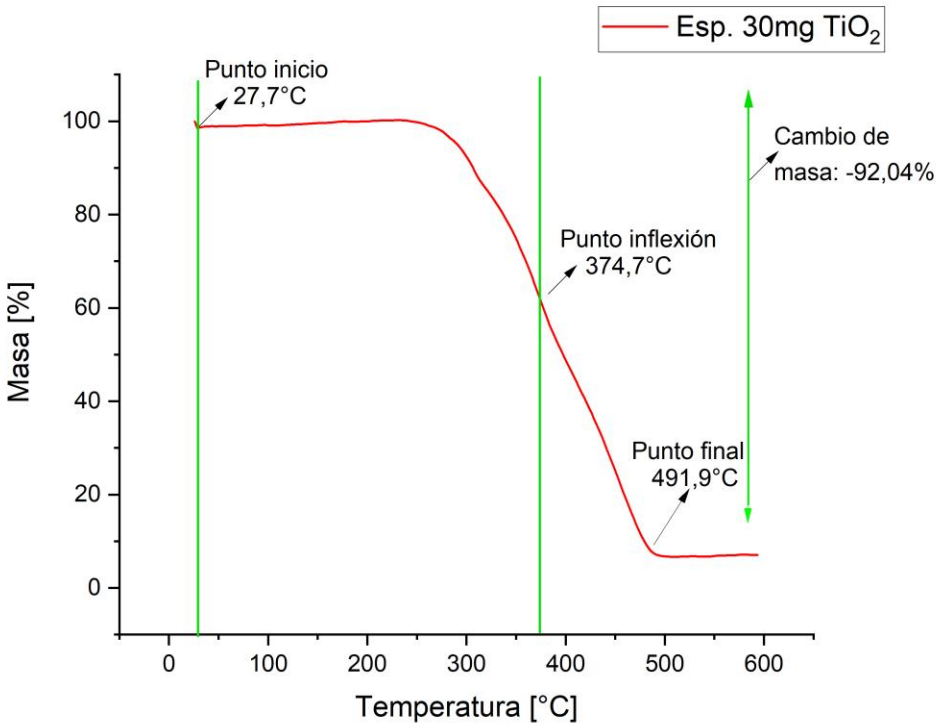


Figura 24

Termograma espuma de PU 40 mg TiO_2

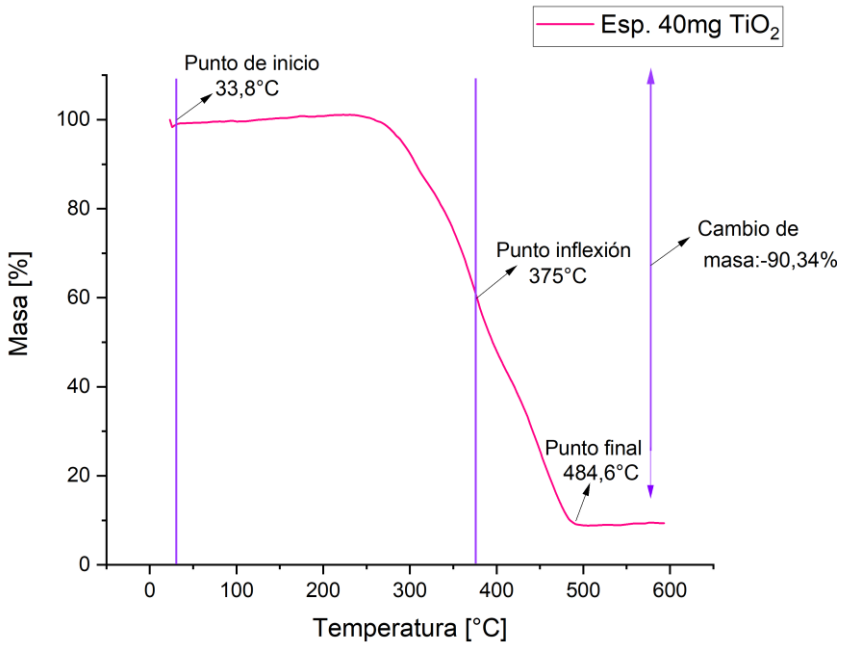
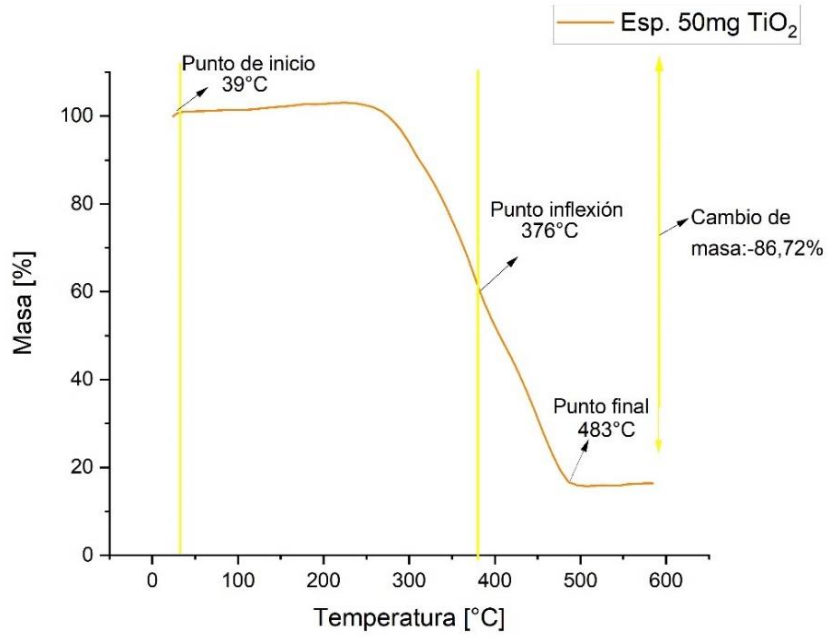


Figura 25

Termograma espuma de PU 50 mg TiO_2



El proceso de degradación de la espuma de PU con 30, 40 y 50 mg TiO_2 se llevó a cabo en 4 y 5 etapas identificadas en la Tabla 12, Tabla 13 y Tabla 14.

Tabla 12

Etapas de degradación de espuma PU 30 mg TiO_2

Material	Etapas de degradación	Temperaturas [°C] Ti	Tf	%Pérdida de masa
Espuma de PU 30 mg TiO_2	1	27,7	294,4	12,91
	2	294,4	390,2	42,16
	3	390,2	491,9	36,42
	4	491,9	594	7,06

Tabla 13

Etapas de degradación de espuma de PU con 40 mg de TiO_2

Material	Etapas de degradación	Temperaturas [°C] Ti	Tf	%Pérdida de masa
Espuma de PU 40 mg de TiO_2	1	33,8	320	13,67
	2	320	375	42,19
	3	375	418	34,47
	4	418	484,6	9,35
	5	484,6	594	0,01

Tabla 14

Etapas de degradación espuma 50 mg de TiO_2

Material	Etapas de degradación	Temperaturas [°C] Ti	Tf	%Pérdida de masa
Espuma	1	39	290	4,98
de	2	290	420	51,83
PU 50 mg de TiO_2	3	420	482,8	29,46
	4	482,8	594,2	16,31

El proceso de degradación se desarrolló en 4 etapas detalladas en la *Tabla 12, Tabla 13, Tabla 14*. En la primera etapa se dio la pérdida de agua y la desorción de materiales volátiles. En la segunda etapa ocurrió el rompimiento de los enlaces uretanos de los segmentos duros de la espuma de PU (Valero y Díaz, 2016). La tercera etapa mostró la degradación de los segmentos de los enlaces uretano suaves de la espuma. Adicional sucede la degradación del aceite ricino en la cuarta etapa de degradación (Roth, 2016).

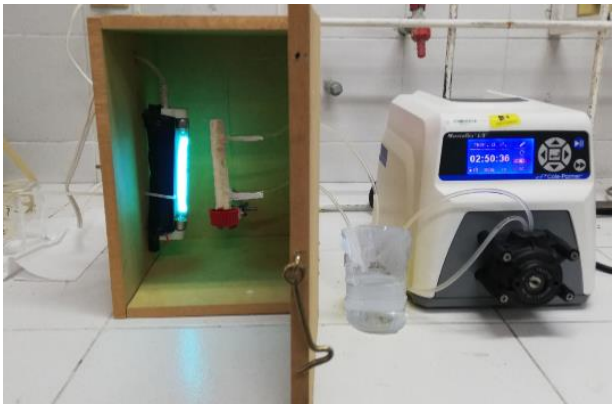
Se puede observar que según los porcentajes de cambio de masa de los compositos blanco, 30, 40 y 50 mg TiO_2 disminuyen respectivamente debido al incremento de la proporción de óxido de titanio presente en la espuma de PU, el cual al alcanzar la temperatura superior a 500°C no ha logrado su descomposición completa.

4.4 Evaluación de la estabilidad química y mecánica del composito de TiO_2/ espuma de poliuretano.

La estabilidad química y mecánica del composito de poliuretano con TiO_2 se llevó a cabo mediante la exposición del composito a un montaje de recirculación de agua durante un periodo de tiempo de 3 horas, de acuerdo con lo explicado en la metodología.

Figura 26

Montaje prueba estabilidad química y mecánica del composito de PU



Nota. Para la estabilidad química y mecánica del composito se evaluaron los compositos con 30, 40 y 50 mg de TiO_2 por recirculación de agua durante 3 horas.

En la Tabla 15 se exponen los datos obtenidos luego de la prueba de la estabilidad mecánica y química del composito de PU con TiO_2.

Tabla 15

Prueba de estabilidad mecánica en espumas 30, 40 y 50 mg de TiO_2

	Espuma 30 mg	**Espuma 40 mg**	**Espuma 50 mg**
Masa espuma antes	1,0060 g	1,0143 g	0,9341g
Masa espuma después	0,9973 g	1,0126 g	0,9330
% Pérdida	0,86	0,16	0,11

Según los resultados de la *Tabla 15* se puede observar que los porcentajes de pérdida de masa para los compositos no supera el 1%, lo cual indica que la estabilidad mecánica y química de las espumas de PU fue alta, debido a que la interacción con el agua no desprendió el TiO_2 inmovilizado en el composito.

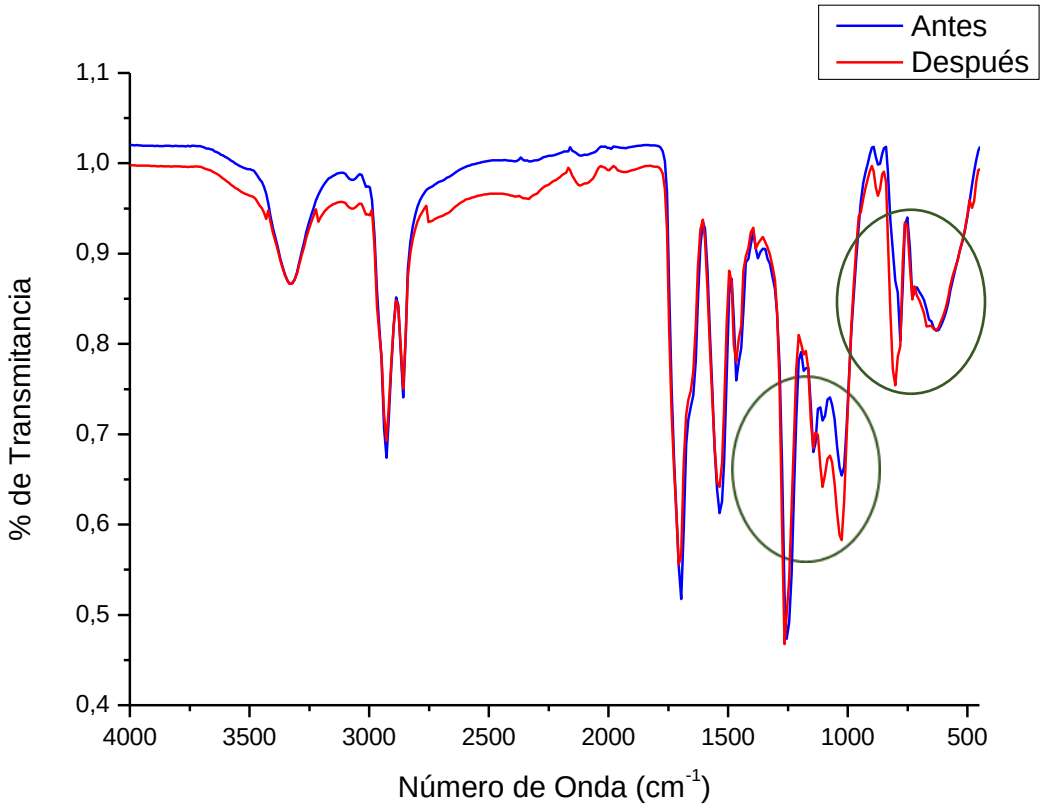
4.5 Caracterización estructural de las espumas de PU con 50 mg de TiO_2 mediante FTIR antes y después del proceso de extracción para evaluar su estabilidad mecánica. La Figura 27 corresponde al espectro FTIR del composito con 50 mg de TiO_2 antes y después de la recirculación con solución de sulfuros.

Comparando los espectros se puede verificar la presencia de TiO_2 en ambos espectros IR del composito indicando que no se pierde el TiO_2 durante el proceso de extracción sin embargo hay algunos corrimientos en las zonas de los espectros señaladas en los círculos y que corresponden a cambios en los ambientes de las señales C-N con aparición de pequeños picos correspondientes a

señales C-S indicando la posibilidad de que los grupos que contienen azufre se unan a las cadenas poliméricas del PU.

Figura 27

Espectro FTIR de espuma PU con 50 mg de TiO_2



4.6 Evaluación del proceso de oxidación de sulfuros en soluciones acuosas catalizadas por TiO_2 con lámpara UV.

El composito de PU blanco se sintetizó con la finalidad de evaluar la capacidad de remoción de la espuma sin óxido de titanio y poder comparar el efecto de la presencia del óxido de titanio.

4.6.1 Efecto de la lámpara usada en el proceso de oxidación. El fotocatalizador óxido de titanio se caracteriza por tener un ΔE ("bandgap") de 3,2 eV. Energía necesaria para generar la presencia de electrones en la banda de conducción y huecos positivos en la banda de valencia. Se contaba con dos lámparas una que emite radiación a 254 nm y la otra a 365 nm

Ecuación 4

Ecuación para determinar la energía de un fotón

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

$$E = \frac{(4{,}136x10^{-15}\ [eV * s])(3x10^{8}\ [\frac{m}{s}])}{(3{,}65x10^{-7}[m])}$$

$$E = 3{,}40\ [eV]$$

$$E = \frac{(4{,}136x10^{-15}\ [eV * s])(3x10^{8}\ [\frac{m}{s}])}{(2{,}54x10^{-7}[m])}$$

$$E = 4{,}88\ [eV]$$

Lámparas con longitudes de onda en el rango de 315-400 nm favorecen la fotooxidación (Herrmann, 2005), por tanto, se esperaba que se obtuviera mayor porcentaje de oxidación de sulfuros con la lámpara de 365 nm y fue lo observado experimentalmente.

En la Tabla 16 se evidencian los resultados obtenidos de la evaluación de los dos tipos de lámparas:

Tabla 16

Porcentajes de remoción del composito con las lámparas de 254 y 365 nm.

	S^{2-}		
Tipo de lámpara	**[mg/L] Inicial**	**[mg/L] Final**	**% Remoción**
Germinicida 254 nm	10,65	9,83	7,69
UV 365 nm	10,65	8,19	23,07

Nota: Los ensayos se llevaron a cabo con las siguientes condiciones experimentales: solución de sulfuros de 10 ppm; flujo de recirculación:36 mL/min; temperatura ambiente; tiempo 3 horas, composito 40 mg TiO_2.

4.6.2 Efecto del contenido de óxido de titanio en la espuma de PU. La evaluación del contenido de TiO_2 se desarrolló implementando cantidades variables de óxido de titanio en las espumas. Los resultados se agrupan en la Tabla 17.

Tabla 17

Porcentajes de remoción de S^{2-} de los compositos sintetizados con diferentes cantidades de TiO_2.

	S^{2-}		
Contenido de TiO_2 [mg]	**[mg/L] Inicial**	**[mg/L] Final**	**%remoción**
Blanco	66,31	65,50	1,23
30	75,32	73,68	2, 17
40	68,77	63,86	7,14
50	73,68	67,13	8,89

Nota: Los ensayos se llevaron a cabo con las siguientes condiciones experimentales: solución de sulfuros 70 ppm; 0,900 g de material; flujo de recirculación:36 mL/min; temperatura ambiente, tiempo 3 horas, con lámpara UV de 254 nm.

En esta evaluación, los resultados obtenidos muestran que los compositos con TiO_2 ofrecieron mayor porcentaje de remoción que la espuma de PU blanco. Adicionalmente se evidenció que al elevar el contenido de óxido de titanio en las espumas de PU aumenta el porcentaje de remoción de sulfuros respectivamente. Se identificó que el composito con mejor remoción en el proceso de evaluación fue el composito con 50 mg de TiO_2. De esta manera se eligió la cantidad óptima del óxido de titanio a usar en los compositos, para así evitar el exceso inútil del fotocatalizador y prevenir el efecto de filtrado de partículas en exceso que encubren la superficie fotosensible (Herrmann, 2005).

4.6.3 Efecto de la concentración de sulfuros de las soluciones acuosas. La evaluación de la concentración de sulfuros se efectuó variando la cantidad de sulfuros de las soluciones acuosas en 5 y 13 ppm. En la Tabla 18 se organizan los resultados.

Tabla 18

Porcentajes de remoción del composito variando la concentración de sulfuros en las soluciones acuosas

S^{2-}		
[mg/L] Inicial	**[mg/L] Final**	**% Remoción**
5, 52	2,91	47,37
13,37	8,14	39,13

Nota: Los ensayos se llevaron a cabo con las siguientes condiciones experimentales: solución de sulfuros de 5 y 13 ppm; 1 g de espuma de PU con 50 mg TiO_2 ; flujo de recirculación: 36 mL/min, temperatura ambiente, lámpara 365nm.

La variación de concentración de sulfuros en las soluciones acuosas permitió detallar que al aumentar la concentración de sulfuros en las soluciones el porcentaje de remoción disminuye, es decir, para soluciones de sulfuros concentradas o con concentraciones superiores a 10 ppm se debería colocar mayor cantidad de material compuesto. Esto indica que el TiO_2 contenido en el material usado no fue suficiente y bajo estas condiciones el material no es capaz de precipitar más sulfatos, por ende, es necesario colocar más cantidad de material. De acuerdo con investigaciones los procesos de foto degradación son eficientes si la concentración del contaminante a utilizar es baja o media. Es propicio manejar concentraciones que sean menores a 1 g L^{-1} (Blanco, 2006). Ya

que el fotocatalizador alcanza su máximo (Gil, Quintero, Rincón y Rivera, 2007). Por ende, se emplearon concentraciones cercanas a 6 ppm para evaluar el efecto del tiempo.

4.6.4 Efecto del tiempo en la recirculación de las soluciones de sulfuro. Se evaluó la exposición del composito a tiempos de extracción de 10, 30 y 50 minutos de recirculación en el montaje con lámpara UV para observar el efecto del tiempo en el proceso de remoción. En la Tabla 19 se exponen los resultados respectivos a la variación del tiempo de recirculación.

Tabla 19

Porcentajes de remoción del composito al variar el tiempo de recirculación

		S^{2-}	
Tiempo [Minutos]	**[mg/L] Inicial**	**[mg/L] Final**	**% Remoción**
10	5,52	5,52	0
30	5,52	2,91	47,37
50	5,95	3,78	36,59

Nota: Los ensayos se llevaron a cabo con las siguientes condiciones experimentales: solución de sulfuros de 6 ppm; 0,900 g de espuma de PU con 50 mg TiO_2 ; flujo de recirculación:36 mL/min; temperatura ambiente, lámpara 365 nm.

Con los resultados de la evaluación del efecto del tiempo de recirculación se determinó que los procesos de remoción se distribuyen en dos etapas: una acelerada que ocurre en los minutos iniciales de contacto y una pausada que puede llegar durar horas hasta alcanzar el equilibrio (Castro, García, Hoces y Lara, 2008). Esto nos indica que la mejor remoción de sulfuros se

presenció en la primera etapa es decir a los 30 minutos, después de este tiempo la remoción comienza a decaer.

4.6.5 Efecto de la reutilización del material en las remociones En teoría establecer si un material es reutilizable es crucial al momento de seleccionar un método para los procesos de remoción, por tal motivo se evaluó la reutilización del composito. La Tabla 20 exhibe los resultados de utilizar doble porción de material ya usado previamente en otras evaluaciones.

Tabla 20

Efecto del aumento del peso del composito

	S^{2-}		
Peso del material [gramos]	**[mg/L] Inicial**	**[mg/L] Final**	**% Remoción**
0,900	5,52	2,91	47,37
1,800	5,96	3,34	43,90

Nota: Los ensayos se llevaron a cabo con las siguientes condiciones experimentales: solución de sulfuros de 6 ppm; flujo de recirculación:36 mL/min; temperatura ambiente; tiempo de 30 minutos, lámpara 365 nm.

Según los resultados el material puede ser reutilizado hasta dos veces, evidenciando una pequeña disminución después del segundo uso. A pesar de que los sulfatos precipitados no quedan dentro de la espuma, puede ocurrir que el catalizador se desactive con el tiempo, lo cual es debido a la recirculación constante de la solución. Además, los compositos tiene pequeñas pérdidas del fotocatalizador disminuyendo los porcentajes de remoción.

5. Recomendaciones

Se recomienda evaluar los compositos de PU/TiO_2 en soluciones de sulfuros con concentraciones menores a 6 ppm para así verificar si hay mejoras en los porcentajes de remoción del contaminante.

Se sugiera preparar compositos con concentraciones superiores a 50 mg de TiO_2 para de esta manera corroborar si al seguir aumentando las concentraciones del fotocatalizador aumentan las remociones de sulfuro en las soluciones acuosas evaluadas.

Es conveniente contar con elevadas investigaciones basadas en compositos de origen natural, ambientalmente sostenibles que puedan utilizarse en la remoción de residuos contaminantes de las industrias especialmente en las curtiembres.

6. Conclusiones

- Se obtuvieron espumas de PU con alta porosidad y potencial aplicación en procesos de remoción.
- Se logró la inmovilización del óxido de titanio en proporciones variables dentro de espumas de PU de CO transesterificado.
- La caracterización estructural y morfológicamente el composito permitió corroborar la inmovilización del TiO_2 en las espumas de PU sin alterar la estructura de este.
- La evaluación de parámetros como: tiempo de fotooxidación, cantidad de TiO_2 en el composito y concentración S^2 permitieron determinar los porcentajes de remoción de las espumas de PU con TiO_2 en las soluciones acuosas con sulfuros.
- A través de la oxidación de los sulfuros mediante fotocatálisis con luz UV, se logró la remoción de los sulfuros de las soluciones acuosas de estudio, con un porcentaje de hasta el 47% de remoción.
- Es factible utilizar compositos de PU/TiO_2 para la remoción de sulfuros en soluciones acuosas.
- El mayor porcentaje de remoción de sulfuros se obtuvo del composito con 50 mg de TiO_2, en un periodo de tiempo de 30 minutos y en soluciones acuosas con concentraciones iniciales de 6 ppm.

Referencias Bibliográficas

Afanador J.G., Gaitán M.S. Sulfuro en agua por volumetría. 2007.

Araújo, S. V., Rocha, B. S., Luna, F. M. T., Rola Jr, E. M., Azevedo, D. C., & Cavalcante Jr, C. L. (2011). FTIR assessment of the oxidation process of castor oil FAME submitted to PetroOXY and Rancimat methods. Fuel processing technology, 92(5), 1152-1155.

Areco, M. D. M. (2011). Métodos alternativos para el tratamiento de la contaminación ambiental por metales pesados. *Buenos Aires, Argentina: Biblioteca Digital FCEN-UBA*.

Arévalo, D., Lozano, J., & Sabogal, J. (2011). Estudio nacional de huella hídrica Colombia sector agrícola. *Revista Internacional de sostenibilidad, tecnología y humanismo*, (6), 101-126.

ASTM, D. (1957). (1986): Standard Test Method for Hydroxyl Value of Fatty Oils and Acids.

Balakrishman, P.A., Siwalwany, A., Sivalkumar, V., Jyappan, K., Kannan, C.S., Rao, P.G. (1997). Strategic use of ozone generators for treatment of effleuents in tanneries. Leder and Hautemarkt, 23, 31-34,36.

Bernal, D. P., Cardona, D. A., Galvis, A., & Peña, M. (2003). Guía de selección de tecnología para el tratamiento de aguas residuales domésticas por métodos naturales. *Seminario internacional de métodos naturales para el tratamiento de aguas residuales*, 19-27.

Blake, D. M. (1999). *Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water* (No. NREL/TP-570-26797). National Renewable Energy Lab., Golden, CO (US).

Blanco, S. M. (2006). Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea. *Purificación de aguas por fotocatálisis heterogenea: estado del arte.*

Bouazza, N., Lillo-Ródenas, M. A., & Linares-Solano, A. (2008). Enhancement of the photocatalytic activity of pelletized TiO2 for the oxidation of propene at low concentration. *Applied Catalysis B: Environmental*, *77*(3-4), 284-293.

Bush, M. B. (1997). Ecology of a Changing planet (pp. 188). Estados Unidos, New Jersey. Prentice Hall, Inc 188 P.

Cancino Acevedo, J. D. (2018). Evaluación de Biocompositos Basados en Poliuretano y el Líquido Iónico [BMIM][NTf2] en la Extracción de Co2+, Mn2+ y Ni2+ de Soluciones Acuosas (tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Cárdenas, M. F. (2013). LA GESTIÓN DE ECOSISTEMAS ESTRATÉGICOS PROVEEDORES DE AGUA El caso de las cuencas que abastecen a Medellín y Bogotá en Colombia. *Gestión y Ambiente*, *16*(1), 109-122.

Cervantes, F. J. (2010). Tratamiento anaerobio de las aguas residuales en México. *Ide@ s Concyteg*, *5*, 554-559.

Coira, M. V. R., Águila, L. A., & Miguel, R. V. (2003). El tratamiento de aguas industriales contaminadas con sulfuros. Residuos: Revista técnica, 13(74), 64-71.

Connor, R., & Koncagül, E. (2015). *Informe de las Naciones Unidas sobre los recursos hídricos en el mundo 2015: Agua para un mundo sostenible. Resumen ejecutivo*.

Daneshvar, N., Oladegaragoze, A., & Djafarzadeh, N. (2006). Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters. *Journal of hazardous materials*, *129*(1-3), 116-122.

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.

de Castro, F. H. B., García, G. B., de Hoces, M. C., & Martín-Lara, M. Á. (2008). Influencia de algunas variables en la biosorción de plomo con residuos agrícolas. *Afinidad*,*65*(536).

Departamento Administrativo Nacional de Estadística [DANE]. 2018. Censo nacional de población y vivienda 2018. Colombia. https://www.dane.gov.co/index.php/estadisticas-por-tema/demografia-y-poblacion/censo-nacional-de-poblacion-y-vivienda-2018/como-vivimos

Domènech, X., Jardim, W. F., & Litter, M. I. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea*, 3-26.

Fabbri, D., Prevot, A. B., & Pramauro, E. (2006). Effect of surfactant microstructures on photocatalytic degradation of phenol and chlorophenols. *Applied Catalysis B: Environmental*, *62*(1-2), 21-27.

Fernández, M. (2018). Desarrollo de Biocompositos basados en poliuretano, fibras naturales y líquidos iónicos como materiales sostenibles para aplicaciones industriales (tesis doctoral). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia .

Fernando, L., Giraldo, G., Alejandro, E., Franco, M., Julián, J., & Arango, S. (2004). La fotocatálisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Lasallista de Investigación*, *1*(1), 83–92.

Fuentes, L. E., Pérez, S., Martínez, S. I., & García, Á. R. (2011). Redes poliméricas interpenetradas de poliuretano a partir de aceite de ricino modificado y poliestireno: miscibilidad y propiedades mecánicas en función de la composición. Revista ION, 24(2), 45-50.

Galindo, M. M., & Muñoz, U. M. (2017). Síntesis de un composito titania-sílice. *jóvenes en la ciencia*, *2*(1), 480-484.

Gálvez, J. B., Rodríguez, S. M., Gasca, C. A. E., Bandala, E. R., Gelover, S., & Leal, T. (2001). Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: estado del arte. *Purificación de águas por fotocatálisis heterogénea: estado da arte. La Plata*.

Garcés Giraldo, L. F., & Hernández Ángel, M. L. (2004). La lluvia ácida: un fenómeno fisicoquímico de ocurrencia local.

Garcés Giraldo, L. F., Mejía Franco, E. A., & Santamaría Arango, J. J. (2004). La fotocatálisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales.

Garcés Giraldo, L. F., Mejía Franco, E. A., & Santamaría Arango, J. J. (2004). La fotocatálisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales.

García Martínez, E. M., Fernández Segovia, I., & FUENTES LÓPEZ, A. N. A. (2014). Determinación del enranciamiento hidrolítico de un aceite de oliva mediante el grado de acidez.

García-Cota, T., de la Cruz-Gonzalez, V. M., Nájera-Martínez, I., Sanchez-Daza, O., Reyes-Ortega, Y., & López-Arenas, T. (2009). Purificación de biodiesel obtenido de aceite de ricinus. *Superficies y vacío*, *22*(3), 20-23.

Gil Pavas, E., Quintero Olaya, L., Rincón Uribe, M., & Rivera Agudelo, D. (2012). Degradación de colorantes de aguas residuales empleando UV/TiO2/H2O2/Fe. *Revista Universidad EAFIT*, *43*(146), 80-101.

Giraldo, L. F. G., & Restrepo, A. R. (2004). Evaluación de la fotodegradación sensibilizada con TiO2 Y Fe3+ para aguas coloreadas. *Revista Lasallista de Investigación*, *1*(2), 54-60.

Gómez Carnota, D. (2019). Preparación de materiales híbridos funcionalizados con hierro para su empleo en procesos de descontaminación.

Granados Sánchez, D., López Ríos, G. F., & Hernández García, M. Á. (2010). La lluvia ácida y los ecosistemas forestales. *Revista Chapingo serie ciencias forestales y del ambiente*, *16*(2), 187-206.

Gurunathan, T., Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2015). Isocyanate terminated castor oil-based polyurethane prepolymer: Synthesis and characterization. Progress in Organic Coatings, 80, 39-48.

Herrmann, J. M. (1999). Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis today*, *53*(1), 115-129.

Herrmann, J. M. (2005). Destrucción de contaminantes orgánicos por fotocatálisis heterogénea. *Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua. Solar Safe Water*, 147-164.

Herszage, J. (2001). Oxidación de compuestos sulfurados en presencia de óxidos metálicos de interés en química de medio ambiente (Doctoral dissertation, Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales).

Hsu, M., Walhof, Laura & Turner, Ken. (1996).

J. Blanco, S. Malato, D. Bahnemann, D. Bockelman, D. Weichgrebe, F. Carmona y F. Martínez, Proceedings of 7th Inter. Symp. On Solar Thermal Conc. Tech.; IVTAN Ed. ISBN 5-201-09540-2, 540-550, Moscow, Russia (1994).

Khan, M. Z., Srivastava, S. K., & Gupta, M. K. (2018). Tensile and flexural properties of natural fiber reinforced polymer composites: A review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, *37*(24), 1435-1455.

Khatoon, H., & Ahmad, S. (2017). A review on conducting polymer reinforced polyurethane composites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *53*, 1-22.

Kirk-Othmer, 1979. Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 5.John Wiley & Sons, New York.

Kurtaran, S., Kavlak, Đ., & Kürkçüoğlu, G. S. (2008). Vibrational Frequencies and Structural Determination of Triethanolamine and Diethanolamine by Density Functional Theory Calculations.

León, A., Reuquen, P., Garín, C., Segura, R., Vargas, P., Zapata, P., & Orihuela, P. A. (2017). FTIR and Raman characterization of TiO2 nanoparticles coated with polyethylene glycol as carrier for 2-methoxyestradiol. Applied Sciences, 7(1), 49.

Maimone, A., Camero, S., & Blanco, S. (2015). Caracterización del óxido de titanio obtenido mediante tratamiento térmico y anodizado electroquímico. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, *30*(1), 189-200.

Malato, S. (201). Eliminación de microcontaminantes mediante procesos de oxidación avanzada: tecnologías de tratamiento y evaluación de resultados.

Marín, J. M., Navío, J. A., Rios, L. A., & Restrepo, G. (2008). Soporte de nuevas películas de TiO2 y TiO2/SiO2 sobre gránulos de poliéster para aplicación en fotocatálisis. *Información tecnológica*, *19*(6), 9-20.

Matthews, R. W. (1991). Photooxidative degradation of coloured organics in water using supported catalysts. TiO2 on sand. *Water research*, *25*(10), 1169-1176.

Mills, A., Crow, M., Wang, J., Parkin, I. P., & Boscher, N. (2007). Photocatalytic oxidation of deposited sulfur and gaseous sulfur dioxide by TiO2 films. *The Journal of Physical Chemistry C*, *111*(14), 5520-5525.

Ministerio de ambiente y desarrollo sostenible, Resolución 0631 del 17 de marzo del 2015 C.R. 0631 Cong. (2015). Recuperado de:

https://www.minambiente.gov.co/images/normativa/app/resoluciones/d1-res_631_marz_2015.pdf).

Nevárez-Martínez, M. C., Espinoza-Montero, P. J., Quiroz-Chávez, F. J., & Ohtani, B. (2017). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del tio2. Avances en Química, 12(2-3), 45-59.

Ochoa, Y., Ortegón, Y., Vargas, M., & Páez, J. R. (2009). síntesis de tiO2, fase anatasa, por el método pechini. Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales S, 1(3), 931-937.

Ogunniyi, D. S. (2006). Castor oil: a vital industrial raw material. *Bioresource technology*, *97*(9), 1086-1091.

Poulios, I., Micropoulou, E., Panou, R., & Kostopoulou, E. (2003). Photooxidation of eosin Y in the presence of semiconducting oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, *41*(4), 345-355.

Reyes Atuesta, S. T. (2018). Evaluación de un Composito Basado en el Líquido Iónico [BMIM][NTf_2] Inmovilizado en Espumas de Poliuretano para la Remoción de Iones en Soluciones Acuosas (tesis de pregrado). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Rodríguez, J., Candal, R. J., Solís, J., Estrada, W., & Blesa, M. A. (2005). El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones. Solar Safe Water, 9, 135-152.

Rodríguez, R. P. (2009). *Eliminación fotocatalítica de H2S en aire mediante TiO2 soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A*. Univ Santiago de Compostela.

Roth. Ficha de seguridad del aceite de ricino. México 2016, pp 1-10.

Rubio, M. I. M., Gil, S. S., & García, N. M. (2015). Degradación de contaminantes emergentes mediante TiO2inmovilizado e irradiación solar. Editorial CIEMAT.

Salas, G. Eliminación de sulfuros por oxidación en el tratamiento del agua residual de una curtiembre.2005;8(1):49-54.

Seymour, R. W., Estes, G. M., & Cooper, S. L. (1970). Infrared studies of segmented polyurethan elastomers. I. Hydrogen bonding. Macromolecules, 3(5), 579-583.

Sharmin, E., & Zafar, F. (2012). Polyurethane. An Introduction. *Polyurethane*, 3-16.

Shivas, S. (1995).H_2S in the tannery. The Leather Manufacturer, 113(8).

SSPD, S. D. (2018). Estudio sectorial de los servicios públicos domiciliarios de acueducto y alcantarillado 2014-2017. Bogotá: Informe sectorial.

Su, W., Chen, J., Wu, L., Wang, X., Wang, X., & Fu, X. (2008). Visible light photocatalysis on praseodymium (III)-nitrate-modified TiO2 prepared by an ultrasound method. *Applied Catalysis B: Environmental*, *77*(3-4), 264-271.

Suárez, S. (2013). Immobilised photocatalysts. In Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications (pp. 245-267). Springer, London.

Tejada, C. N., Montiel, Z., & Acevedo, D. (2016). Aprovechamiento de cáscaras de yuca y ñame para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con Pb (II). *Información tecnológica*, *27*(1), 09-20.

Urbano, M. A. V., Muñoz, Y. H. O., Fernández, Y. O., Mosquera, P., Páez, J. E. R., & Amado, R. J. C. (2011). Nanopartículas de TiO2, fase anatasa, sintetizadas por métodos químicos. Ingeniería y desarrollo, 29(2), 186-201.

Valeika, V., Beleška, K., & Valeikienė, V. (2006). *Oxidation of Sulphides in Tannery*

Valero, M. F. (2013). Adhesivos tipo poliuretano obtenidos a partir de aceite de ricino y almidón químicamente modificados. *Química Nova*, *36*(5), 657-662.

Valero, M. F., & Díaz, L. E. (2016). Bioadhesivos tipo poliuretano obtenidos a partir polioles derivados de aceite de higuerilla y almidón modificado por glucosilación con etilenglicol candidatos en aplicaciones biomédicas. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 36(1), 9-19.

Valero, M. F., Pulido, J. E., Ramírez, A., & Cheng, Z. (2008). Síntesis de poliuretanos a partir de polioles obtenidos a partir del aceite de higuerilla modificado por transesterificación con pentaeritritol. *Química Nova*, *31*(8), 2076.

Valero, M. F., Pulido, J. E., Ramírez, Á., & Cheng, Z. (2009). Determinación de la densidad de entrecruzamiento de poliuretanos obtenidos a partir de aceite de ricino modificado por transesterificación. *Polímeros*, *19*, 14-21.

Vega Baudrit, J., Delgado Montero, K., Sibaja Ballestero, M., & Alvarado Aguilar, P. (2007). Uso alternativo de la melaza de la caña de azúcar residual para la síntesis de espuma rígidas de poliuretano (ERP) de uso industrial.

Wastewater by Use of Manganese (IV) Oxide. *15*(4), 623–629.

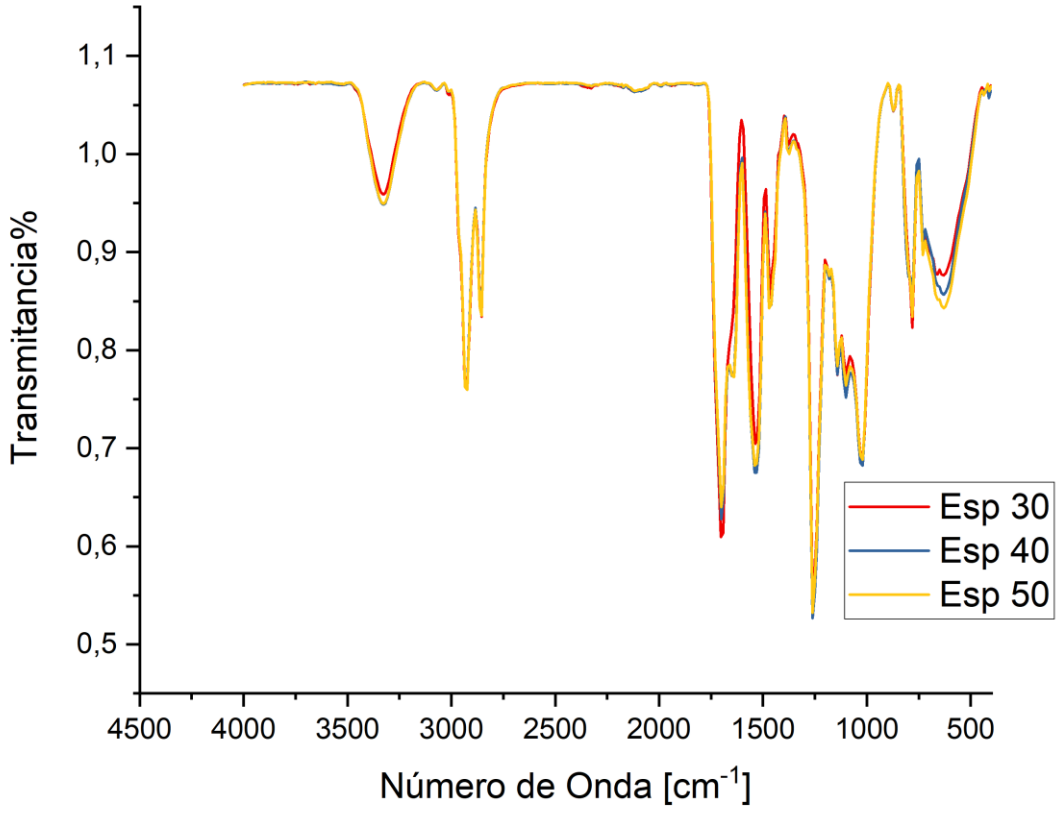
Wong, M. S., Hsu, S. W., Rao, K. K., & Kumar, C. P. (2008). Influence of crystallinity and carbon content on visible light photocatalysis of carbon doped titania thin films. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *279*(1), 20-26.

Xing, J., Shan, Z., Li, K., Bian, J., Lin, X., Wang, W., & Huang, F. (2008). Photocatalytic activity of Nb2O5/SrNb2O6 heterojunction on the degradation of methyl orange. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *69*(1), 23-28.

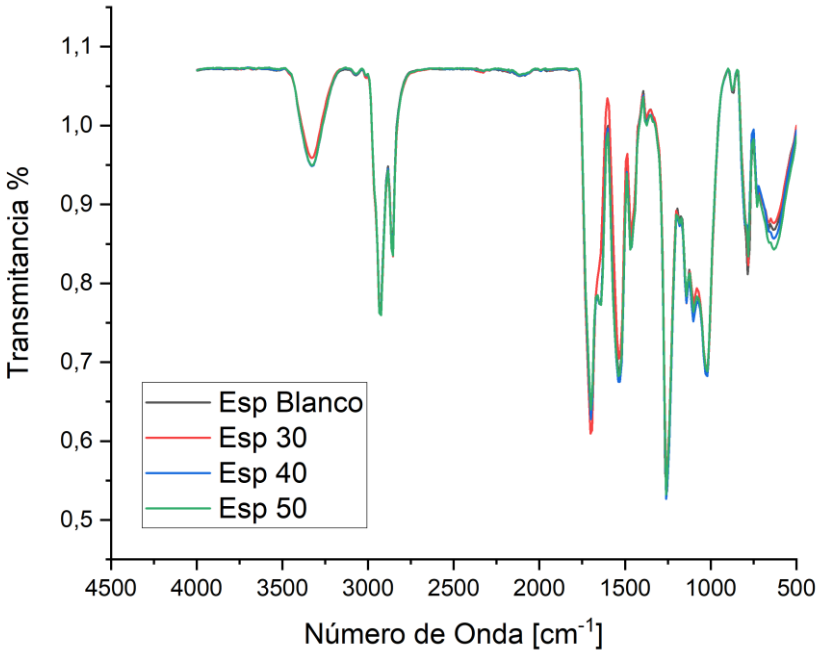
Yeber Ortiz, M. C. (2000). Estudio de la oxidación fotocatalizada de un efluente ECF de celulosa (tesis de doctorado). Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

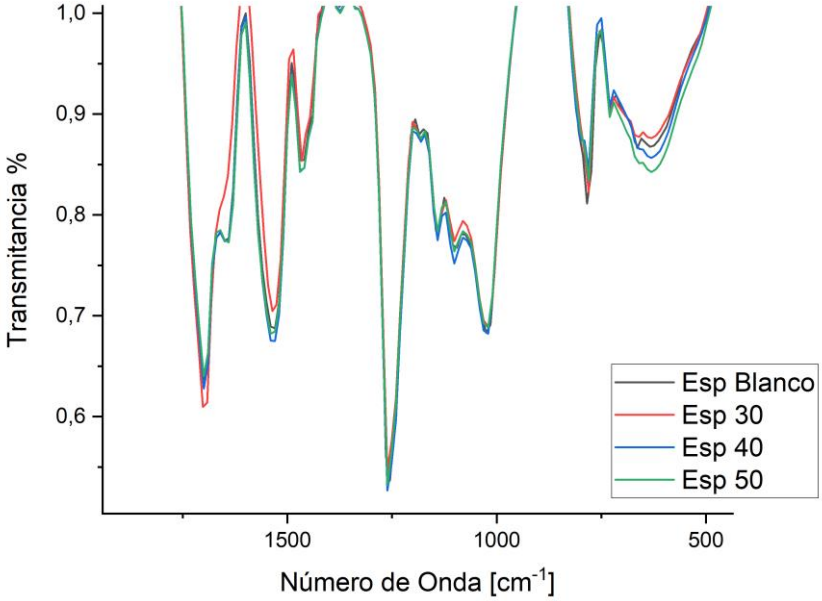
Apéndices

Apéndice A. Espectro FTIR ATR de los compositos de poliuretano con 30, 40 y 50 mg de TiO_2.

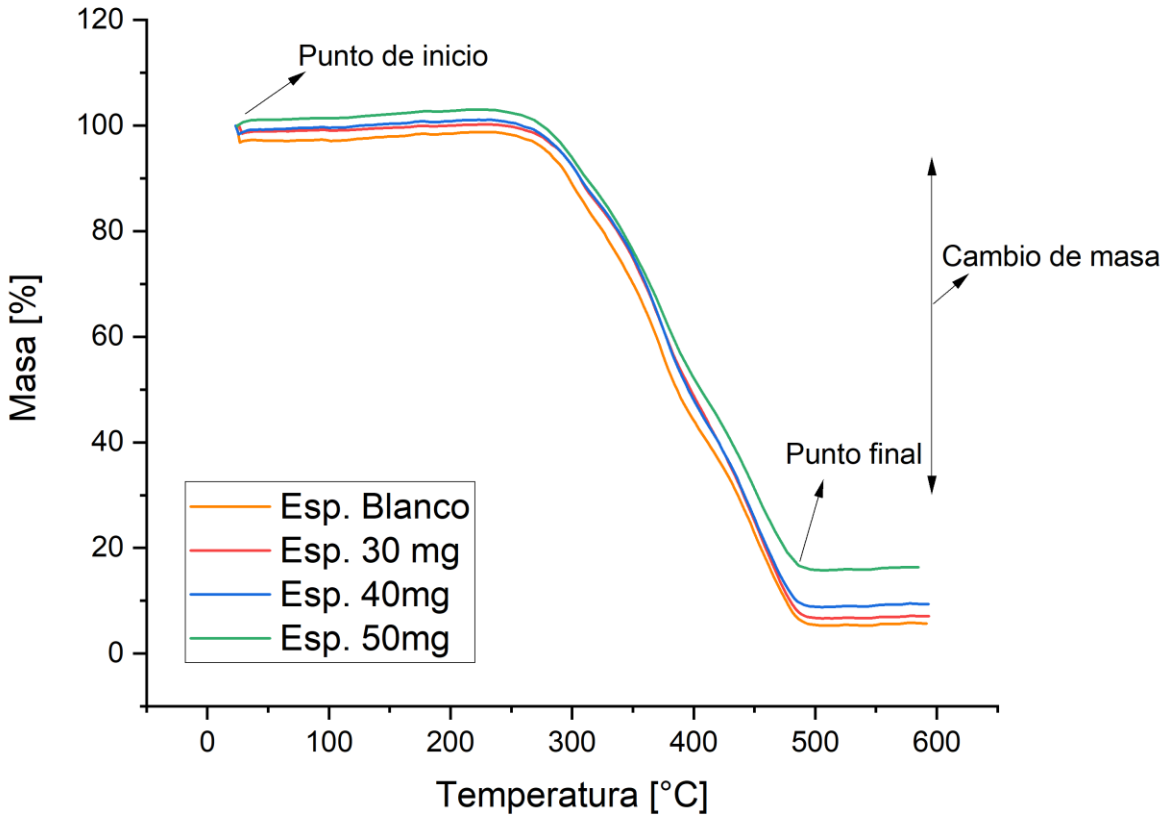


Apéndice B. Comparación de la espuma blanco con cada uno de los compositos preparados.





Apéndice C. Señales características del espectro FTIR de compositos blanco con 30, 40 y 50 mg de TiO_2.

	Espumas de PU de Espuma blanco, 30, 40 y 50 mg de TiO_2	
	Asignación	**Número de Onda [cm^{-1}]**
1	Estiramiento grupo uretano N-H	3327
2	Estiramiento asimétrico CH_2, CH_3	2928
3	Estiramiento simétrico CH_2, CH_3	2854
4	Estiramiento C=O, H-enlace	1701
5	Vibración Ti-O	1641
6	Flexión N-H, Estiramiento C-N, C-C	1542
7	Flexión CH_2, CH_3	1475
8	Estiramiento C-N	1380
9	Estiramiento C-N, N-H	1269
10	Estiramiento del éster C-O	1151
11	O-C=O uretano/éster	1032
12	Flexión C=C-H, Estiramiento C-O	881
13	Flexión N-H deformación fuera del plano	791
14	Vibración del Ti-O-Ti	739
15	Deformación fuera del plano	636

Apéndice D. Termogramas de compositos con blanco, 30, 40 y 50 mg de TiO_2.