

Estudio del proceso de eliminación de sulfuros por oxidación fotocatalítica empleando
TiO₂ inmovilizado en celulosa.

Ana Belén Viloría De La Vega

Trabajo de Grado para Optar el título de Química

Directora

Luz Ángela Carreño Díaz
Química, Esp., M.Sc., Ph.D.

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2023

Dedicatoria

Mi tesis es dedicada enormemente a mis padres, Claudia De La Vega, y Franklin Vilorio, quienes estuvieron allí para mí siempre que los necesité, gracias por su paciencia y amor, me enseñaron que entre la resiliencia y la fe se encuentra el triunfo. A mis amigos, Laura Barragán y Gustavo Prada, quienes me enseñaron que la amistad se construye con el tiempo y los valores como la lealtad, la solidaridad, la incondicionalidad, la sinceridad y el compromiso se encuentran ligadas a ella. De ante mano, les pido disculpas por los muchos errores que cometí y espero poder aprender de ellos para llegar a ser alguien exitoso en la vida. Por último, quisiera dedicarle esta tesis a mi abuela, Margoth Montero que está en el cielo, espero poder hacerte orgullosa y demostrar que las mujeres también podemos vivir solas y sin cadenas.

Agradecimientos

Agradezco inmensamente a la profesora Luz Ángela Carreño por su inmensa paciencia y dedicación, Felix Camilo Muñoz por ser un amigo muy amable, respetuosa, responsable y servicial, a la escuela de química y al grupo de microscopia de la UIS. A mis padres que fueron un apoyo inmenso en mi carrera, así como a mi amiga Laura Barragán quien me enseñó muchas cosas sobre el compañerismo. A Sebastián Russo por alentarme a seguir adelante y a Lorena Galeano por enseñarme que nunca hay que perder la alegría. A Felix Camilo Muñoz por ayudarme en mis momentos más difíciles y espero que todos sean muy felices en algún momento de sus vidas.

También les quisiera dedicar una frase de Michael Jordan la cual me ayudó a finalizar este camino, a pesar de mis falencias: "Convierte siempre una situación negativa en una positiva". A todos inmensamente gracias.

Tabla de Contenido

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	13
1. OBJETIVOS.....	16
1.1 Objetivo General.....	16
1.2 Objetivos Específicos.....	16
2. MARCO REFERENCIAL.....	17
2.1 Bagazo de caña.....	17
2.2 Biopolímero.....	18
2.3 Composito.....	19
2.4 Síntesis del composito a base de bagazo de caña, óxido de titanio.....	19
2.5 Óxido de titanio (TiO ₂).....	20
2.5.1 Estructura de bandas del dióxido de titanio.....	22
2.6 Reacciones fotocatalíticas del óxido de titanio.....	23
2.7 Sulfuros.....	25
2.8 Fotooxidación de sulfuros.....	25
2.9 Determinación de sulfuros por volumetría.....	26
2.10 Estandarización del tiosulfato de sodio.....	27
2.11 Preparación y estandarización de la solución de yodo.....	27
2.12 Titulación de sulfuros por yodometría.....	27

3. METODOLOGÍA.	29
3.1 Formación del compuesto de celulosa de bagazo de caña y TiO ₂	29
3.2 Pruebas de estabilidad mecánica del material compuesto	31
3.3 Pruebas preliminares de evaluación de sulfuros en soluciones acuosas	32
3.3.1 Preparación de soluciones patrón de Na ₂ S.....	32
3.3.2 Determinación de sulfuros en soluciones patrón por volumetría.....	32
3.3.3 Solución de biyodato estándar 0.0021 M.....	32
3.3.4 Determinación de sulfuros por titulación.....	33
3.5 Oxidación avanzada de sulfuros catalizada por TiO ₂ en luz UV	33
3.6 Caracterización estructural y morfológica del material compuesto.....	34
3.6.1 Caracterización estructural y morfológica del compuesto.	34
3.6.2 Caracterización morfológica de los compositos de celulosa mediante SEM.	
.....	35
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS	36
4.1 Síntesis del biocomposito de celulosa de bagazo de caña y TiO ₂	36
4.2 Pruebas de estabilidad mecánica del compuesto.....	38
4.3 Caracterización estructural y morfológica del compuesto.....	40
4.3.1 Caracterización estructural de los materiales primarios.	40
4.3.1.1 Bagazo de caña FTIR.....	40
Figura 7.	40
Espectro FTIR bagazo de caña.....	40
4.3.2 Caracterización estructural de los compositos.....	45
4.3.3 Caracterización estructural de compositos después de la fotooxidación.	51

4.3.4 Análisis SEM de los compositos después de la oxidación	58
4.3.5 Análisis elemental de espectroscopía de energía dispersiva por rayos X (EDS) de los compositos.....	59
4.4 Oxidación avanzada de sulfuros catalizada por TiO ₂ en luz UV	61
4.4.1 Proceso de oxidación fotocatalítica del composito 13.....	61
4.4.2 Proceso de oxidación fotocatalítica del composito 9.....	62
4.4.3 Proceso de oxidación fotocatalítica del composito 16.....	63
4.5 Evaluación del contenido de óxido de titanio en el composito 16.....	65
4.6 Evaluación de la concentración inicial de sulfuro	66
4.7 Evaluación del uso del composito 16.....	66
5. CONCLUSIONES	68
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

Lista de Tablas

	Pág.
<i>Tabla 1. Mecanismo general para procesos fotocatalíticos con TiO₂.....</i>	24
<i>Tabla 2. Mecanismo para formación de SO₂ y SO₄.....</i>	26
<i>Tabla 3. Cantidad de precursores para la obtención del composito a base de nHeptano junto con celulosa y dióxido de titanio.</i>	30
<i>Tabla 4. Cantidad de precursores para la obtención del composito a base de Caucho natural (CN.) junto con celulosa y dióxido de titanio.</i>	30
<i>Tabla 5. Cantidad de precursores para la obtención del composito según la cantidad de TiO₂ a 80°C para n-heptano y 50°C para Caucho natural con 5mL de Caucho natural (CN) y 5 mL H₂O junto con celulosa y dióxido de titanio.</i>	30
<i>Tabla 6. Pruebas preliminares de remoción de sulfuros.....</i>	34
<i>Tabla 7. Síntesis de compositos a base de celulosa de BC y óxido de titanio</i>	36
<i>Tabla 8. Resultados de la prueba de estabilidad mecánica de los compositos</i>	38
<i>Tabla 9. Distribución de señales FTIR del bagazo de caña (BC)</i>	41
<i>Tabla 10. Distribución de señales FTIR del óxido de titanio (TiO₂)</i>	43
<i>Tabla 11. Distribución de señales FTIR del caucho natural o látex (CN).</i>	44
<i>Tabla 12. Distribución de señales FTIR del composito 9.....</i>	46
<i>Tabla 13. Distribución de señales FTIR del composito 13.....</i>	48
<i>Tabla 14. Distribución de señales FTIR del composito 16.....</i>	50
<i>Tabla 15. Distribución de señales FTIR del composito 9 después de la oxidación.</i>	52
<i>Tabla 16. Distribución de señales FTIR del composito 13 después de la oxidación</i>	54

<i>Tabla 17. Distribución de señales FTIR del composito 16 después de la oxidación</i>	<i>57</i>
<i>Tabla 18. Resultados de remoción de sulfuros del composito 13 en función del tiempo.</i>	<i>61</i>
<i>Tabla 19. Resultados de remoción del composito 9 según el tiempo y longitud de onda (365 y 254 nm).</i>	<i>62</i>
<i>Tabla 20. Resultados de remoción del composito 16 según el tiempo y el tipo de luz UV...</i>	<i>63</i>
<i>Tabla 21. Resultados de remoción de sulfuros según la concentración de TiO₂.....</i>	<i>66</i>
<i>Tabla 22. Resultados de remoción de sulfuro según la concentración de Na₂S.....</i>	<i>66</i>
<i>Tabla 23. Resultados de remoción de sulfuros de acuerdo al uso del composito.</i>	<i>67</i>

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1. Mecanismo de hidrólisis ácida de la celulosa.</i>	17
<i>Figura 2. Bagazo de caña de azúcar.</i>	18
<i>Figura 3. Estructura del óxido de titanio</i>	21
<i>Figura 4. División esquemática de los orbitales Ti 3d, Ti4s, O2p en un campo cristalino perfectamente octaédrico.</i>	22
<i>Figura 5. Presentación de la fotocatalisis del dióxido de titanio.</i>	24
<i>Figura 6. Montaje experimental para la reacción de fotocatalisis heterogénea</i>	34
<i>Figura 7. Espectro FTIR bagazo de caña</i>	40
<i>Figura 8. Espectro FTIR del dióxido de titanio</i>	42
<i>Figura 9. Espectro FTIR del caucho natural</i>	43
<i>Figura 10. Espectro FTIR del composito 9 el cual está compuesto de latex, celulosa de bagazo de caña y dióxido de titanio.</i>	45
<i>Figura 11. Espectro FTIR del composito 13 el cual contiene celulosa de bagazo de caña, dióxido de titanio.</i>	47
<i>Figura 12. Espectro FTIR del composito 16 el cual tiene latex, celulosa de bagazo de caña, dióxido de titanio y H₂O</i>	49
<i>Figura 13. Espectro FTIR del composito 9 antes y después de la oxidación.</i>	51
<i>Figura 14. Espectro FTIR del composito 13 antes y después de la oxidación.</i>	53
<i>Figura 15. Espectro FTIR del composito 16 antes y después de la oxidación.</i>	55

<i>Figura 16. Análisis SEM de los compositos.</i>	58
<i>Figura 17. Análisis EDS del composito 9 (caucho natural).</i>	60
<i>Figura 18. Análisis EDS del composito 13 (disuelto en n-heptano).</i>	60
<i>Figura 19. Análisis EDS del composito 16 (caucho natural disuelto en H₂O).</i>	61

Resumen

Título: Estudio del proceso de eliminación de sulfuros por oxidación fotocatalítica empleando TiO₂ inmovilizado en celulosa*

Autor: Ana Belén Vilorio De La Vega

Palabras Clave: fotocatalisis heterogénea, fotooxidación de sulfuros, celulosa, composito

Descripción:

Debido a la alta contaminación de sulfuros que abundan en las fuentes hídricas debido a la explotación de la industria de productos químicos, se busca un método que ayude a disminuir o erradicar este contaminante. En esta tesis se inmovilizó el dióxido de titanio utilizando celulosa de bagazo de caña y caucho natural con el fin de evaluar y determinar la eficacia de remoción de sulfuros por medio de fotocatalisis heterogénea teniendo en cuenta que se tomaron 3 muestras a los cuales se les hizo una caracterización estructural, física y morfológica para determinar si el dióxido de titanio quedaba inmovilizado después del proceso fotocatalítico utilizando Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM). Al final se pudo observar que el mayor porcentaje de remoción fue del 57% con una solución de 5mg de Na₂S utilizando la muestra 16 la cual tenía caucho natural y celulosa, usando el método yodométrico como detector, quien podía ser utilizada dos veces para observar cambios en la remoción de sulfuros.

* Trabajo de Grado

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora: Luz Ángela Carreño Díaz PhD en Química.

Abstract

Title: Study of the sulfide removal process by photocatalytic oxidation using TiO₂ immobilized on cellulose. *

Author: Ana Belén Vilorio De La Vega **

Key Words: heterogeneous photocatalysis, photooxidation of sulfides, cellulose, composite

Description: Due to the high contamination of sulfides that abound in water sources due to the exploitation of the chemical industry, a method is sought to help reduce or eradicate this pollutant. In this thesis, titanium dioxide was immobilized using sugarcane bagasse cellulose and natural rubber in order to evaluate and determine the effectiveness of sulfide removal by means of heterogeneous photocatalysis, taking into account that 3 samples were taken and underwent a structural, physical and morphological characterization to determine if the sulfide removal was effective, The samples were taken to determine if the titanium dioxide was immobilized after the photocatalytic process using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM). At the end it was observed that the highest percentage of removal was 57% with a solution of 5 mg of Na₂S using sample 16 which had natural rubber and cellulose, using the iodometric method as detector, the same could be used twice to observe changes in the removal of sulfides

* Degree Work

**Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora: Luz Ángela Carreño Díaz PhD en Química.

Introducción

El agua es el líquido más abundante de la tierra y cubre el 70% de la superficie terrestre. De este 70%, solo el 3% es hielo y agua dulce presente en casquetes de hielo, aguas subterráneas y ríos, que son corrientes de agua dulce partícipes en el ciclo hidrológico, sirven como fuentes de energía y tienen una gran importancia estratégica en la sociedad (Hordon, 2018).

En Colombia, los ríos principales como el Magdalena, Cauca, Amazonas y Orinoco, enfrentan un grave problema de contaminación, los cuales son generados por el vertimiento de aguas residuales y escombros que provienen de la industria y grandes ciudades. Estas aguas contienen compuestos orgánicos, inorgánicos y metales (Villamil, 2017).

Entre los compuestos inorgánicos presentes en los ríos, se encuentran los aniones sulfuros (S^{2-}) que a pH ácido bajo solución acuosa reaccionan para formar vapores de sulfuros de hidrógeno, los cuales generan un olor desagradable en el ambiente. A concentraciones mayores a 1 mg/L pueden causar daños al sistema respiratorio, problemas bronquiales y eventos adversos en el sistema nervioso central de los animales (Umbarila-ortega et al., 2019), sobre los 500 mg/L causa repentina inconsciencia e incluso la muerte si la concentración es mayor o igual a 1000 mg/L (Austigard et al., 2018). Normalmente, las empresas que fabrican y manufacturan bienes se les permite verter una concentración de sulfuros 1 a 3 ppm en los cuerpos de agua de acuerdo con la resolución No 0631 del 2015 artículo 13. No obstante, se ha encontrado concentraciones de 20 a 30ppm, lo cual implica un gran riesgo para el medio ambiente (Águila et al., 2003).

En busca de una solución para esta problemática, se encuentran varios métodos de remoción de sulfuros. Uno de estos métodos es la oxidación, en la cual se usa un agente oxidante como el oxígeno, que es capaz de convertir los sulfuros en sulfatos, con la ayuda de un

catalizador como el sulfato de manganeso. Sin embargo, aunque el oxígeno presenta resultados excelentes a la hora de eliminar sulfuros, requieren de catalizadores como el sulfato de manganeso y tiempos relativamente largos de 4 a 6 horas para removerlos, lo que conlleva a la búsqueda de métodos novedosos que permitan una mayor eficiencia de remoción (Salas, 2005).

La fotocatalisis heterogénea es otro método de oxidación, en este caso, se utiliza luz ultravioleta cercana y dióxido de titanio (TiO_2) como catalizador, que al estar en contacto con el agua generan pares electrón/hueco que desencadenan reacciones de oxidorreducción, lo que produce especies altamente reactivas, como los radicales hidroxilos que participan en la oxidación de sustancias orgánicas e inorgánicas (Thiruvengkatachari et al., 2008). En artículos previos, se ha empleado este método para oxidar el sulfuro de hidrógeno en sulfato utilizando como material películas de óxido de titanio (Portela-Rodriguez, 2008). No solo, se ha realizado esta fotocatalisis en el aire, también se ha depositado sulfuro amorfo en películas de dióxido de titanio con el fin de poder removerlos y obtener dióxido de sulfuro (Mills et al., 2007).

El óxido de titanio es un compuesto ampliamente investigado y se utiliza en proporciones pequeñas para tratamientos de aguas residuales cuando se quieren remover compuestos orgánicos (Haolat et al., 2018); Sin embargo, al estar en contacto con el agua, el TiO_2 se desprende, lo que causa una mayor contaminación; esto implicaría buscar matrices que ayuden a retener el TiO_2 como podría ser la celulosa proveniente del bagazo de caña. Recientes estudios han mostrado propiedades fisicoquímicas entre la celulosa y el TiO_2 al momento de formarse como un composito, comportándose como un compuesto más activo en el proceso de fotocatalisis (Hamad et al., 2018).

Aun cuando hay varios métodos para remover estas sustancias inorgánicas todavía queda una brecha entre los métodos brindados por la academia y la necesidad del sector industrial por

encontrar un modelo de tratamiento más rápido, eficaz y menos costoso. Por ese motivo, en este proyecto se trató de buscar una alternativa económica y amigable con el medio ambiente en el que el catalizador TiO_2 se inmovilizó en una matriz de celulosa a base de bagazo de caña con el fin de eliminar sulfuros en soluciones acuosas por medio de fotocatalisis heterogénea.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Estudiar el proceso de eliminación de sulfuros por oxidación fotocatalítica empleando TiO_2 inmovilizado en celulosa.

1.2 Objetivos Específicos

- Inmovilizar TiO_2 a una matriz de celulosa a partir de bagazo de caña de azúcar activado
- Caracterizar estructural y morfológicamente el biocomposito previamente obtenido por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y SEM.
- Establecer parámetros de remoción de sulfuros por oxidación avanzada empleando un biocomposito con TiO_2 inmovilizado en celulosa y luz UV en disolución modelo.
- Evaluar y determinar la eficiencia de remoción de sulfuros mediante fotooxidación empleando los parámetros previamente establecidos.

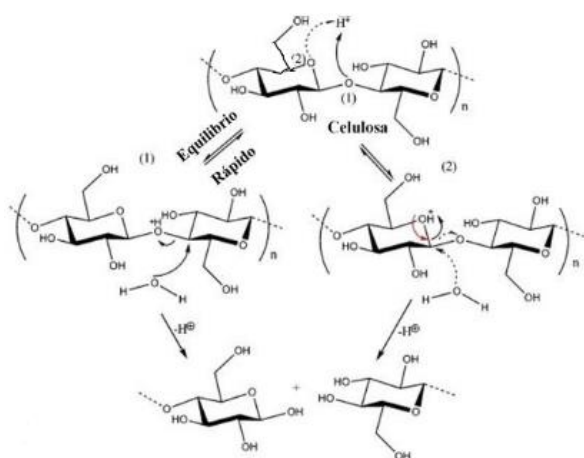
2. Marco Referencial

2.1 Bagazo de caña

El bagazo de caña de azúcar (*figura 2*) es el residuo final en el proceso de elaboración de la panela, este es considerado un material lignocelulósico el cual está compuesto principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. (Bilba & Ouensanga, 1996a). Cuando sufre un lavado ácido, la hemicelulosa y la lignina se descomponen en unidades simples; En medio acuoso con catalizador ácido, ocurre hidrólisis ácida, la cual es capaz de reducir la lignina y la hemicelulosa, ya que ocurre la protonación del oxígeno glucosídico a.1 y el oxígeno cíclico a.2, luego se adiciona agua por adición nucleofílica y en el equilibrio ácido-base el metóxido se convierte en un buen grupo saliente, como se observa en la **figura 1** (Cohuo, 2018) dando lugar a la reducción de la cadena de polisacáridos en sus monómeros elementales (azúcares reductores) (Domínguez-Domínguez et al., 2012).

Figura 1.

Mecanismo de hidrólisis ácida de la celulosa.



Nota: Tomado de Cohuo, 2018.

En diversos estudios se ha encontrado que el bagazo de caña es muy efectivo para la producción de etanol, así como relleno para productos de goma (Pangamol et al., 2018), como adsorbente (Rodríguez-Díaz et al., 2015) o removedor de sales de diazonio (Said et al., 2018) y metales en aguas residuales (Elias et al., 2019; Gao et al., 2019).

La celulosa por su parte es una macromolécula polimérica lineal que se compone de billones de unidades de glucosa con enlaces $\beta(1-4)$ glicosídicos con fórmula general $(C_6H_{10}O_5)_n$, contiene grupos hidroxilos que son capaces de formar esterificaciones (Hamad et al., 2018; Lejeune & Deprez, 2010).

Figura 2.

Bagazo de caña de azúcar.



2.2 Biopolímero

Los biopolímeros son aquellos materiales que se degradan por la acción de microorganismos vivos o factores medio ambientales (Pinilla, 2011); sus subunidades pueden quedar libres mediante hidrólisis por medios químicos y enzimáticos, un claro ejemplo de ellos son las proteínas, ácidos nucleicos y polisacáridos (Stanier & Villanueva, 1996). Las proteínas son necesarias para el organismo y son las catalizadoras de las reacciones bioquímicas; los ácidos nucleicos generalmente están involucrados en el almacenamiento del código genético, así como la formación de ARN y los polisacáridos están presentes en la pared celular formados por

la unión de varios monosacáridos como es el caso de la celulosa que está presente en el bagazo de caña (Harding & Adams, 2002); los biopolímeros pueden ser lineales, circulares o cerrados y su estructura está determinada por la interacción de la naturaleza de las unidades monoméricas con los parámetros como la temperatura, los solventes y la presencia de sales u otros compuestos químicos (van der Maarel, 2007).

2.3 Composito

Un composito es la combinación de dos o más materiales que presentan características diferentes ya sea en su composición o forma. Sin embargo, aun cuando están tan unidos conservan su identidad y propiedad. A la vez estos proporcionan características específicas mejoradas que no se obtienen con ninguno de los compuestos o elementos originales que actuaban por sí solos. Los compositos pueden incluir fibras, laminas, híbridos o ser de origen natural o artificial como es el caso del bagazo de caña o el dióxido de titanio (Lee, 1989).

2.4 Síntesis del composito a base de bagazo de caña, óxido de titanio

Uno de los retos más grandes para esta tesis es ser capaz de inmovilizar el dióxido de titanio en una matriz de celulosa. Sin embargo, hay estudios que demuestran que si puede ocurrir el acople. Uno de los métodos más sencillos es adherir el dióxido de titanio con ácido nítrico y celulosa por el método de adsorción. La otra opción es utilizar el método de adhesión entre el caucho natural con el dióxido de titanio y la celulosa. Ambos son métodos físicos simples en donde son unidos por interacciones débiles.

Cuando el bagazo de caña es lavado con ácido ocurre una hidrólisis ácida en la cual, la hemicelulosa y la lignina se descomponen en monómeros simples. Esto da pie a que la celulosa

que es el componente más abundante quede presente (Domínguez-Domínguez et al., 2012) y activado. El bagazo de caña activado permite el acople con el TiO_2 . De hecho, según Hamad *et Al*, en la superficie de un composito de celulosa- TiO_2 hay enlaces Ti-O-C, O-Ti-C cuando se pretrata con ácido nítrico (Hamad et al., 2018). Una de las fuerzas que influyen en el acople es la fuerza de adhesión. La cual es una propiedad de la materia que une dos superficies de diferentes sustancias con la ayuda de fuerzas intermoleculares. Una de las razones de que esto ocurra es porque el óxido de titanio es soluble en ácido nítrico a altas temperaturas (Zhang et al., 2013). Por otro lado, la celulosa y el óxido de titanio también se pueden unir utilizando Caucho natural como intermediario entre estos dos componentes. El Caucho natural es un compuesto natural que mayormente contiene poli(cis-1,4-isopreno), un hidrocarburo elástico que al momento de calentarse a temperaturas superiores a 50° obtiene una textura elástica que permite el acople con la celulosa. Es capaz de degradarse con luz ultravioleta por encima de los 360nm después de dos horas debido a sus dobles enlaces los cuales pueden interactuar con la luz UV y hacer que pierda sus propiedades mecánicas; sin embargo, cuando tiene el dióxido de titanio inmovilizado la degradación demora, pues las partículas del óxido de titanio no dejan que la luz se filtre a través de sus intersticios (Tasakorn & Amatyakul, 2008).

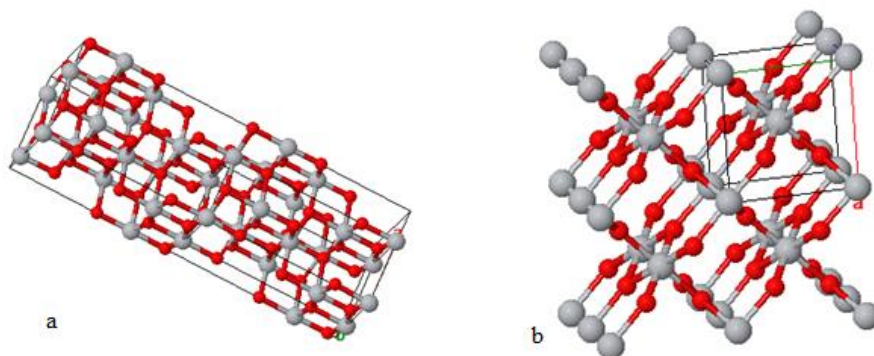
2.5 Óxido de titanio (TiO_2)

El óxido de titanio es un compuesto químico cristalino de apariencia blanca e insoluble en agua con tamaño de partícula que varía entre los 20 y 300 nm. Lo conforman iones Ti^{4+} y O^{2-} (Rodríguez, 2009). Los electrones de la última capa de este elemento se pueden situar en distintos orbitales dando como resultado diferentes formas estructurales en su mismo estado sólido conocido comúnmente como formas alotrópicas (Preedy, 2015); dentro de sus formas

naturales se encuentran la anatasa y el rutilo presentes en un ratio de 3:1 en el TiO_2 comercial Degussa p-25 (Ohno et al., 2001). Ambas estructuras presentan empaquetamientos de oxígenos deformados cuyo número de coordinación es 6. Para el rutilo su estructura es de tipo tetragonal situada en el centro de un octaedro donde los vértices contienen aniones; cada octaedro está en contacto con 10 octaedros vecinos, su celda unidad es Ti_2O_4 . La anatasa tiene una estructura tetragonal y su celda elemental posee 4 moléculas de TiO_2 , es decir una celda unidad estequiométrica de Ti_4O_8 . Los octaedros están unidos por disposiciones cis, esto hace que sea considerada como la más eficiente en procesos fotocatalíticos y las distancias Ti-Ti son más prolongadas que en el rutilo **figura 3**. A causa de estas diferencias, sus densidades y la estructura de sus bandas electrónicas son diferentes. **figura 4** (Benmami et al., 2005). De hecho, la energía de la banda prohibida para el rutilo es 3.1 eV y para la anatasa 3.3 (Linsebigler et al., 1995; Ohno et al., 2001).

Figura 3.

Estructura del óxido de titanio



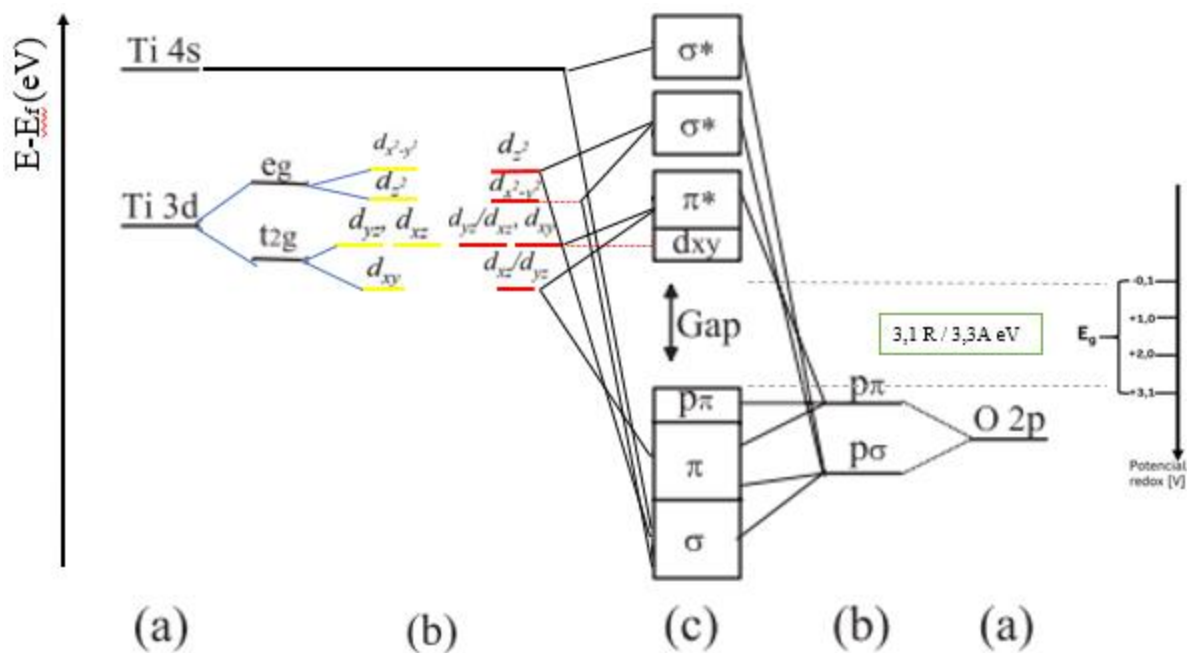
Nota: a) Estructura de la anatasa. b) Estructura del rutilo. Tomado de Greeve, N. 2008

2.5.1 Estructura de bandas del dióxido de titanio.

Para una celda unidad, cuya composición es Ti_2O_4 se tiene que el titanio tiene 5 niveles d los cuales se desdoblan en 3 niveles t2g y dos niveles eg figura 4a.

Figura 4.

División esquemática de los orbitales $\text{Ti } 3d$, $\text{Ti}4s$, $\text{O}2p$ en un campo cristalino perfectamente octaédrico.



Nota. La figura representa el diagrama de enlaces del orbital molecular para el TiO_2 : (a) estados atómicos; (b) estados divididos del campo cristalino (rutilo@: amarillo-anatasa@: rojo); (c) estados finales $\text{O } p\sigma$ y $\text{O } p\pi$ son los estados $2p$ del oxígeno que se encuentran por dentro y fuera del plano. Tomado de (Peng et al., 2008; Wen et al., 2018).

Por otra parte, los orbitales p del oxígeno se solapan con los orbitales e_g del titanio. Según la **figura 3c**, la banda de valencia está asociada al nivel $2p$ de iones O_2^- y la banda de conducción a los niveles t_{2g} de iones Ti^{4+} (Candal & Bilmes, 2011)

El óxido de titanio es una estructura de tipo n la cual se caracteriza por ser un semiconductor que reacciona bajo luz ultravioleta. Esto se debe a su espectro de absorción. Cuando se promueven electrones de la banda de Valencia (BV) a la banda de conducción (BC) por medio de la absorción de fotones que contienen una energía mayor que la energía de la banda prohibida E_g , se genera un hueco en la banda de Valencia o *bandgap*. Esto provoca los conocidos portadores de carga, pares electron-hueco ($e_{bc}^- - h_{bv}^+$) los cuales se recombinan si no está presente un campo eléctrico o no son capturados por medio de trampas, aceptores de electrones o de huecos con el fin de reaccionar con sustancias cercanas a la superficie del semiconductor. Cuando ocurre la absorción de fotones en una superficie de óxido de titanio, las longitudes de onda deben ser menores que 400nm ya que $\lambda = E_g/hc = 400\text{nm}$, donde $E_{g \text{ TiO}_2\text{anatasa}} = 3,2\text{eV}$; h es la constante de Planck ($4.136 \cdot 10^{15} \text{ eV} \cdot \text{s}$) y c es la velocidad de la luz ($3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$) (Candal et al., 2001; Wen et al., 2018).

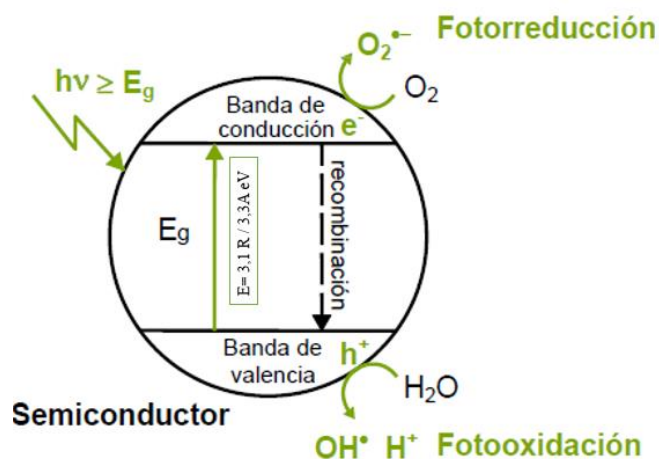
2.6 Reacciones fotocatalíticas del óxido de titanio

La fotocatálisis heterogénea es un proceso de reacciones en la que ocurren oxidaciones y reducciones con ayuda de un catalizador en presencia de luz UV los cuales producen radicales hidroxilos y oxígenos capaces de oxidar compuestos orgánicos y sulfuros. Cuando en la superficie del TiO_2 (catalizador) se absorbe fotones capaces de superar la energía de la banda prohibida “ E_g ”, ($h\nu \geq E_g$) se produce un salto de un electrón que proviene de la banda de valencia a la banda de conducción como se observa en la **figura 5**, allí, se forman pares electrón-hueco, en la **Tabla 1** se observan los procesos fotocatalíticos más comunes para las moléculas MO_x y MS , siendo “M” un metal como el titanio. Si una especie adsorbida en la superficie del fotocatalizador tiene un potencial redox menos positivo que el h^+ , este se comportará como una molécula oxidante las cuales cederán electrones a los huecos de la banda de valencia; en cambio,

si el semiconductor presenta un potencial redox de e^- más negativo que la molécula, se producirá la transferencia de los electrones de la banda de conducción a la banda prohibida provocando una recombinación. (Corredor-rojas, 2011).

Figura 5.

Presentación de la fotocatalisis del dióxido de titanio.

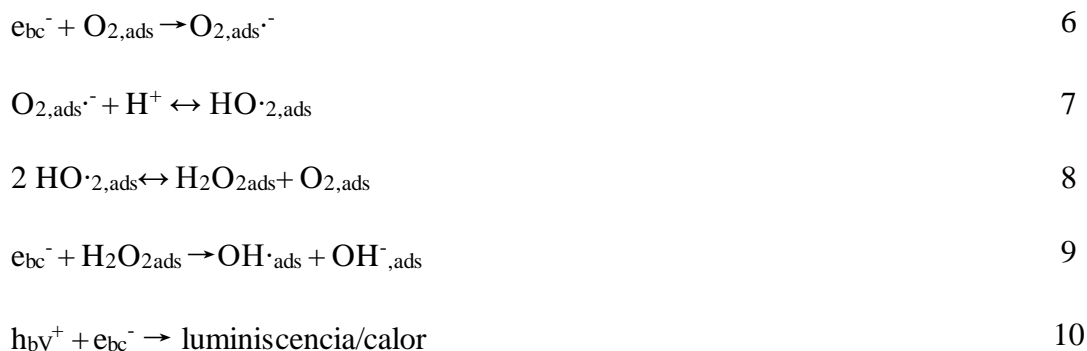


Nota: Tomado de Corredor-rojas, L. M., 2011.

Tabla 1.

Mecanismo general para procesos fotocatalíticos con TiO2

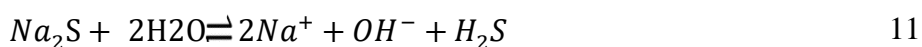
Proceso	Ecuación
$TiO_2 + hv \rightarrow e_{bc}^- + h_{bv}^+$	1
$h_{bv}^+ + H_2O_{ads} \rightarrow H_2O \cdot^+ \leftrightarrow OH \cdot_{ads} + H^+$	2
$h_{bv}^+ + Ti^{3+}-OH^- \rightarrow Ti^{4+}-OH \cdot_{ads}$	3
$h_{bv}^+ + RH_{ads} \rightarrow RH \cdot^+_{ads} \leftrightarrow R \cdot_{ads} + H^+$	4
$OH \cdot + RH_{ads} \rightarrow R \cdot_{ads} + H_2O$	5



Nota: Tomado de Corredor-rojas, L. M., 2011.

2.7 Sulfuros

Los sulfuros son aniones, altamente tóxicos para la vida marina ya que reaccionan con el oxígeno para formar óxidos de azufre; esto ocasiona que se disminuya la cantidad de oxígeno disuelto en agua por lo que la respiración de los animales se dificulta (Austigard et al., 2018; Chang & Overby, 2007)(Austigard et al., 2018). En el proceso de curtiembres, en la etapa de pelambre, el sulfuro de sodio utilizado para separar el pelo de la piel del animal termina como anión sulfuro. En soluciones acuosas el sulfuro de sodio se disocia y forma iones sulfuros como se muestran en las ecuaciones 11,12,13 (Águila et al., 2003).



2.8 Fotooxidación de sulfuros

El TiO_2 presenta propiedades fotocatalíticas en el espectro ultravioleta capaces de oxidar el sulfuro a dióxido de azufre. Experimentalmente se ha determinado que la radiación que más favorecen a las reacciones de la **tabla 2** se encuentran bajo una longitud de onda menor que

400nm (Haolat et al., 2018; Mills et al., 2007). Este fotocatalizador es capaz de generar grupos hidroxilos capaces de oxidar las especies adsorbidas y en la **tabla 2** se puede observar los resultados de la fotocatalisis heterogénea en donde el electrón promovido más el oxígeno se reducen a radical oxígeno y en solución acuosa con los iones sulfuros se produce sulfatos (Ver **ecuación 14,15,16,17**).

Tabla 2.

Mecanismo para formación de SO₂ y SO₄

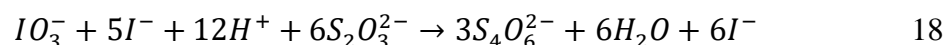
$Ti^{4+}-OH\cdot_{ads} + Red \rightarrow Ti^{4+}-OH + red\cdot^+$	mecanismo	A
$Ti^{4+}-OH\cdot_{ads} + O_x \rightarrow Ti^{4+}-OH + ox\cdot^-$	general redox fotocatalítica	B
$TiO_2 + h\nu \rightarrow h^+ + e^-$		11
$h^+ + H_2O_{ads} \rightarrow H_2O\cdot^+ \leftrightarrow OH\cdot_{ads} + H^+$		12
$h^+ + OH^- \rightarrow OH\cdot_{ads}$		13
$OH\cdot_{ads} + Na_2S \rightarrow S^{2-\cdot} + H_2O_{ads} + 2 Na^+$		14
$e^- + O_{2,ads} \rightarrow O_{2,ads}\cdot^-$		15
$S^{2-\cdot} + 2O_{2,ads}\cdot^- \rightarrow SO_4^{2-}$		16
$SO_2 + O_2 \rightarrow SO_4^{2-}$		17

2.9 Determinación de sulfuros por volumetría

Para determinar sulfuros por volumetría en una solución acuosa se utiliza el método yodométrico, en el cual ocurre una titulación indirecta entre el yodo y el sulfuro. Para este proceso se necesitan dos soluciones estandarizadas de tiosulfato y yodo, seguido de una solución de sulfuros ya sea estandarizada o analito.

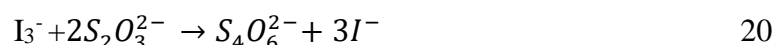
2.10 Estandarización del tiosulfato de sodio

Para la estandarización del tiosulfato de sodio se titula biyodato de potasio con un exceso de yoduro de potasio bajo pH ácido y almidón como indicador (Shimolin et al., 2017).



2.11 Preparación y estandarización de la solución de yodo.

El yodo es poco soluble en agua, por lo que para lograr su disolución estable se utiliza yoduro de potasio, esto con el fin de formar un complejo de iones triyoduro (20), el cual da una coloración marró-naranja oscuro (Harris & Navarro, 2007).



La primera etapa de la estandarización de este compuesto incluye la titulación con tiosulfato de sodio hasta llegar a una coloración amarilla clara la cual indica la formación de yoduro (I^-). Luego, antes de llegar al punto final se le agregan unas cuantas gotas de almidón para generar una coloración púrpura oscura. Esta coloración se debe a que los iones triyoduro interactúan con el almidón, los cuales se deslizan por la espiral de la amilosa, formando un complejo almidón-yodo. Para finalizar, se termina de titular con tiosulfato de sodio hasta obtener una coloración transparente, la cual indica la finalización de la reacción(Harris & Navarro, 2007).

2.12 Titulación de sulfuros por yodometría

Primero, el sulfuro reacciona con un exceso de solución de yodo bajo solución acídica con el fin de oxidarse y formar un sulfuro con estado de oxidación 0 y yoduro de hidrógeno.

(18); el yodo que no reacciona se titula con tiosulfato de sodio y almidón como indicador para formar el anión tetrionato (19) (Fishman & Friedman, 1985).

Este método es efectivo para soluciones acuosas que son preparadas y utilizadas en el laboratorio (Afanador et al., 2012).



Para las pruebas yodométricas se empleó la ecuación 23 con el fin de determinar la concentración de sulfuros presentes en una solución acuosa que se quiere estandarizar o analizar luego que toma la coloración transparente después de la titulación.

$$\frac{S^{2-} \text{ mg}}{L} = \frac{(A * [I_2]) - (B * [Na_2S_2O_3])}{V \text{ sln}} * 16000 \quad 23$$

A = volumen de yodo (mL).

B = volumen de tiosulfato de sodio (mL).

V = volumen de la muestra titulada (mL).

$[I_2]$ es la concentración del yodo usado (N).

$[Na_2S_2O_3]$ = concentración del tiosulfato de sodio (N).

(Afanador et al., 2012)

3. Metodología.

Para evaluar la remoción de sulfuros en soluciones acuosas primero se formó el composito capaz de retener el fotocatalizador, para terminar con la evaluación de este que incluyó un análisis estructural, morfológico y de estabilidad mecánica por FTIR y EDS. Luego, se realizaron las pruebas de oxidación fotocatalítica con el fin de determinar si los compositos al estar en contacto con luz ultravioleta serían capaz de transformar los sulfuros en sulfatos, teniendo en cuenta que estos poseían bagazo de caña, dióxido de titanio y en algunos casos caucho natural. La evaluación se realizó por métodos yodimétricos según las diferentes variables como la forma de inmovilizar el dióxido de titanio, el tiempo en el que ocurrió la reacción, la concentración de TiO_2 y el uso de lámparas a diferentes longitudes de ondas. Finalmente se analizó por FTIR y EDS si la fotocatalisis heterogénea había ocurrido.

3.1 Formación del composito de celulosa de bagazo de caña y TiO_2

Para formar los compositos se utilizaron tres materiales, celulosa de bagazo de caña, dióxido de titanio y caucho natural.

El bagazo de caña se recolectó en un negocio azucarero local. Se lavó con abundante agua desionizada y se secó por 24 horas en estufa a 70°C . Se cortaron fibras hasta obtener el tamaño de partícula deseada de 2 cm de largo.

Se tomó 1 g de bagazo de caña con 10 mL de agua destilada para calentar a 60°C (sólo se agregó agua cuando se mezcló con n heptano) por 15 minutos, luego 10mL de HNO_3 gota a gota junto y se dejó reposar durante 24 horas. Finalmente se agregó cierta cantidad de heptano (H) o Caucho natural (L) según **las Tablas 3,4 y 5**, junto con el óxido de titanio deseado bajo

calentamiento a 80°C/50°C (según se vea en las tablas) por 25 minutos y luego, se secó a 70°C en la estufa por 4 horas. Finalmente se realizaron pruebas mecánicas para saber si el óxido de titanio se quedó anclado a la matriz, así como pruebas morfológicas.

Tabla 3.

Cantidad de precursores para la obtención del composito a base de nHeptano junto con celulosa y dióxido de titanio.

	Temperatura °C	Óxido de titanio (g)	n- Heptano (mL)
1	50	0,17	5
2	50	0,17	10
3	50	0,17	15
4	80	0,17	5
5	80	0,17	10
6	80	0,17	15

Tabla 4.

Cantidad de precursores para la obtención del composito a base de Caucho natural (CN.) junto con celulosa y dióxido de titanio.

	Temperatura (°C)	Óxido de titanio (g)	CN (mL)
7	50	0,17	5*
8	50	0,17	10
9	50	0,17	15
10	80	0,17	5*
11	80	0,17	10
12	80	0,17	15

Nota: *Para el número 7 y 10 se le adicionaron 5mL de H₂O respectivamente.

Tabla 5.

Cantidad de precursores para la obtención del composito según la cantidad de TiO₂ a 80°C para n-heptano y 50°C para Caucho natural con 5mL de Caucho natural (CN) y 5 mL H₂O junto con celulosa y dióxido de titanio.

	Óxido de titanio (g)	Material
13	0,017	n-Heptano
14	0,08	n-Heptano
15	0,04	n-Heptano
16	0,017	CN
17	0,08	CN
18	0,04	CN

3.2 Pruebas de estabilidad mecánica del material compuesto

Con el fin de determinar si el óxido de titanio se inmovilizó en la matriz se hicieron pruebas de estabilidad mecánica de la siguiente forma:

Por cada compuesto obtenido se pasó por el montaje que se muestra en la **figura 6** siendo (4) 50mL de agua desionizada por 1 hora a una velocidad de 30ml/min. Luego cuando se terminó el proceso, se desmontó y calentó el agua a 100°C hasta total sequedad. Como notación, se pesó el vaso precipitado antes y después para observar cuánto se perdió de material y oxido de titanio.

3.3 Pruebas preliminares de evaluación de sulfuros en soluciones acuosas

3.3.1 Preparación de soluciones patrón de Na_2S . En la determinación de sulfuros presentes en una solución primero se preparó la solución patrón deseada. Para esta tesis se utilizó una solución de 20ppm de Na_2S

3.3.2 Determinación de sulfuros en soluciones patrón por volumetría. Para estandarizar la solución patrón de Na_2S se utilizó el método yodimétrico, donde los reactivos presentes se muestran a continuación:

Primero se preparó ácido clorhídrico 6N, para luego formar una suspensión indicadora de almidón que se formó a partir de 2 gramos de almidón con 0.2 gramos de ácido salicílico en 100mL de agua tipo I.

En segundo lugar, se hizo una solución estándar de **tiosulfato de sodio 0.025N**, en la cual se disolvieron 6.205g de tiosulfato de sodio pentahidratado en 200mL de agua tipo I junto con 1.5mL de NaOH 6N en un balón aforado de 1000mL. Se estandarizó la solución con biyodato de potasio 0.0021M siendo el almidón, el indicador.

Acto seguido, se preparó la solución estándar de **yodo 0.025N**: 300mL de agua y 23g de yoduro de potasio junto con 3.2g de yodo sublimado fueron agregados hasta disolución. Luego, se transvasó a balón aforado de 1000mL y se aforó con agua tipo I. Finalmente, la solución fue estandarizada con el tiosulfato de sodio previamente preparado.

3.3.3 Solución de biyodato estándar 0.0021 M. Para valorar la solución de biyodato estándar fue utilizado una solución de $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ 812.4mg/1000mL H_2O .

Se diluyó hasta 150 mL 2g de yoduro de potasio en 100mL H_2O más 1mL de H_2SO_4 6N y 20 mL de solución estándar de biyodato. Se tituló con tiosulfato de sodio y el almidón como

indicador. Se tuvo en cuenta que para que las soluciones fueran equimolares se usó 20mL de solución de tiosulfato de sodio 0.025N.

3.3.4 Determinación de sulfuros por titulación. 50mL de la solución de sulfuro preparada fueron agregados a 1mL de ácido clorhídrico al 37% y 20mL de solución de yodo. Después, vino la titulación con tiosulfato de sodio para finalizar con el cálculo de la concentración de ppm real de la solución.(Gilcreas, 2008). Las titulaciones se hicieron por triplicado por cada montaje realizado.

3.5 Oxidación avanzada de sulfuros catalizada por TiO₂ en luz UV

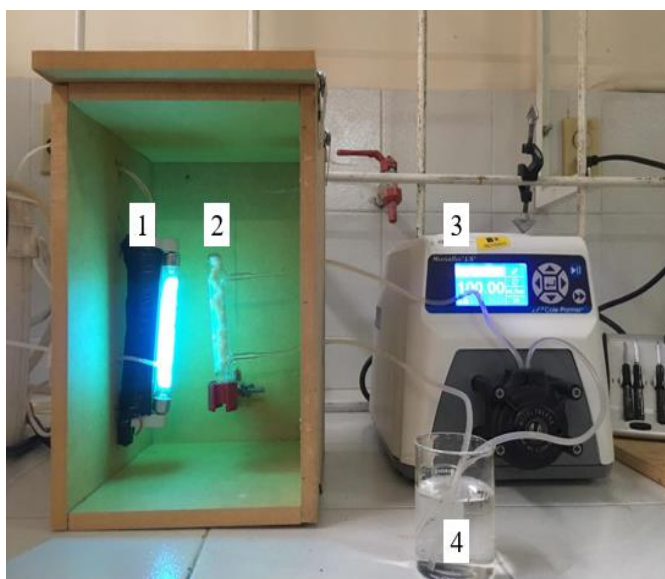
Se tomaron muestras de 20 pm y 30ppm de una solución estándar de sulfuros demarcadas como concentración inicial.

Se realizó el montaje de circulación como se muestra en la **figura 6** utilizando una bomba peristáltica Masterflex L/S para permitir el paso de aire regulado. Posteriormente, se determinó el flujo de aire a usar, el caudal de 30mg/L.

Cabe destacar que se tomó blanco para saber la cantidad exacta de remoción de sulfuros por oxidación avanzada como se observa en la **tabla 6** (1-7). Este resultado se restó con el resultado final producto del montaje para saber cuánto se eliminó de sulfuros y su eficiencia de remoción. Para finalizar, se realizaron las pruebas con los compositos 9,13 y 16 teniendo en cuenta que se variaron los parámetros como el tiempo de exposición, 30, 50, y 120 minutos de la solución patrón en el montaje como la luz a la que fue expuesta de 365nm y 254nm. Para el compuesto que mejor resultados de remoción obtuvo se le hicieron pruebas de re-uso con respecto al tiempo, concentración de sodio y dióxido de titanio. Adicionalmente, para saber cuantitativamente la cantidad de sulfuros presentes en las soluciones se utilizó el método yodimétrico presentado en el índice **8.5.2**.

Tabla 6*Pruebas preliminares de remoción de sulfuros*

Pruebas	Na ₂ S 20ppm	Sin BC	Luz UV
A	x	x	x

Figura 6.*Montaje experimental para la reacción de fotocatalisis heterogénea*

1. Lámpara UV
254nm/365nm.
2. Composito.
3. MasterFlex L/S®
Standard Digital Pump
system modelo 07522-20.
4. Solución patrón de
sulfuro (agua desionizada
para prueba mecánica).

Nota: Experimentos para remoción de sulfuros según los parámetros de tiempo de exposición de la solución en el montaje (30,50,120 min horas), cantidad de óxido de titanio y solución patrón de Na₂S (20ppm/30ppm).

3.6 Caracterización estructural y morfológica del material compuesto

3.6.1 Caracterización estructural y morfológica del composito. La caracterización estructural y morfológica del material preparado fue realizada bajo las técnicas de

Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier BRUKER (FT-IR ATR), software OPUS 7.5 y Origin 8.5, esto con el fin de observar la variación en la superficie y composición de bagazo de caña modificado antes y después de la oxidación

3.6.2 Caracterización morfológica de los compositos de celulosa mediante SEM.



















La morfología de los compositos se evaluó a través del Microscopio Electrónico de Barrido FEG (Field Emission Gun) **QUANTA FEG 650** con Software EDX Genesis. Las muestras se colocaron sobre tubos metálicos con cinta adhesiva de carbón y recubiertas con oro.

4. Resultados y análisis de los resultados

4.1 Síntesis del biocomposito de celulosa de bagazo de caña y TiO_2

Tabla 7

Síntesis de compositos a base de celulosa de BC y óxido de titanio

Compositos			
1		7	
2		8	
3		9	
4		10	
5		11	
6		12	
13		14	
15		16	
17		18	

En la **tabla 7** se pueden observar los resultados obtenidos en la formación de compositos con bagazo de caña y dióxido de titanio. En los ítems del 1 al 6 se puede observar cómo cambian los compositos que se disuelven en n-heptano entre más alta sea la temperatura y más cantidad de disolvente posean. Por ejemplo el composito 3 tiene 15mL de n heptano y fue disuelto a una temperatura de 50°C lo que provocó una forma pastosa y no solida en comparación con el composito 4 que a una temperatura de 80°C y 5 ml de solvente formó un composito fuerte y heterogéneo. Estas primeras muestras nos hicieron comprender que la temperatura ideal para disolver los componentes del composito es a 80°C cuando se tiene como disolvente el n heptano. Y la cantidad de n heptano que produce una muestra más sólida y compacta a simple vista es con 5 mL.

Luego utilizando el caucho natural como puente entre el bagazo de caña acidificado y el óxido de titanio se hicieron pruebas de temperatura y concentración de caucho natural y se encontró que a temperaturas bajas de 50°C y a mayor cantidad de caucho natural las muestras presentaron mayor solidificación, sin embargo, llego un punto entre las figuras 7 y 12 en el que se observó que no era tan conveniente que estuvieran tan solidificadas pues el óxido de titanio estaría recubierto del caucho natural y no sería capaz de interactuar con la luz ultravioleta para el proceso de oxidación. Finalmente, los experimentos del 13 al 18 nos mostraron que al cambiar la concentración de dióxido de titanio los compositos no variaban mucho su forma física, sin embargo, fue más difícil controlar concentraciones de 0,04g y 0,08 g de dióxido de titanio y físicamente se observaba menos presencia de este material en la superficie del composito a medida que disminuía la concentración en los experimentos.

4.2 Pruebas de estabilidad mecánica del composito

Tabla 8

Resultados de la prueba de estabilidad mecánica de los compositos

Composito	% SS	Composito	% SS	Composito	% SS
1	88,00	7	1,88	13	8,29
2	97,86	8	1,65	14	8,35
3	98,13	9	1,23	15	8,40
4	8,34	10	1,42	16	1,87
5	12,77	11	1,37	17	1,86
6	22,77	12	0,89	18	1,88

Para la prueba de estabilidad mecánica se utilizó agua desionizada como la solución que pasaría por el vaso de precipitado en donde se encontraba la solución antes y después de pasarlo por el montaje

Aunque en los datos estadísticos no se puede apreciar en gran medida el por qué quedaba gran cantidad de residuo en la superficie, el tamaño del bagazo de caña influyó de gran manera, entre más pequeño fuera el tamaño de la fibra, más residuo se encontró en el vaso, por lo que había que seleccionar fibras relativamente gruesas del tamaño de un dedo meñique.

Dentro de los resultados que se pueden observar el que presentó mayor resultado de estabilidad mecánica fue la prueba 4 utilizando n-heptano con 8,34% de sólidos suspendidos en solución y la prueba 12 utilizando Caucho natural con 0,89% de sólidos. En primer lugar, cuando se utilizó el Caucho natural, primero se añadió el dióxido de titanio al Caucho natural y luego se mezcló con el bagazo de caña rápidamente.

Dentro de estos resultados se puede apreciar que entre más n-heptano se agregaba a la solución el porcentaje de error aumentaba, como se observa en la prueba 3 y 6 donde con 15mL

de n-heptano la solución se volvía muy líquida a diferentes temperaturas y aunque se filtraba y secaba daban resultados de 98,13% de pérdida de composito y 22,77% respectivamente.

Otro punto importante fue el tiempo en que el bagazo de caña permanecía en remojo en medio ácido. Entre más tiempo pasaba antes de agregar el óxido de titanio más error propagaba, como en el caso de las pruebas 2 y 3. El bagazo de caño duró 2 horas en remojo por lo que se disolvió en gran medida el bagazo de caña al momento de filtrarlo y secarlo, el composito no tenía una muy buena estructura por lo que el error dio tan alto de 97% y 98%.

En el caso del Caucho natural, un aspecto muy importante a recalcar es que cuando se agregaba el Caucho natural, debía de ser de forma rápida y precisa, pues la composición del Caucho natural líquido cambiaba tan pronto como tenía contacto con el bagazo de caña, la cantidad tenía que ser suficiente para el gramo de bagazo de caña que había, no podía quedar menos o más porque el composito se dañaba y presentaba coloraciones distintas como marrón, amarillo y blanco en el mismo composito. Por otra parte, con el Caucho natural se obtuvo resultados excelentes a la hora de observar la pérdida del composito, pues fueron muy bajas, sin embargo, entre más Caucho natural se agregaba no se podía apreciar el dióxido de titanio en el composito y cuando la temperatura aumentaba se tornaba una coloración negra como se observa en la tabla 4 (11 y 12).

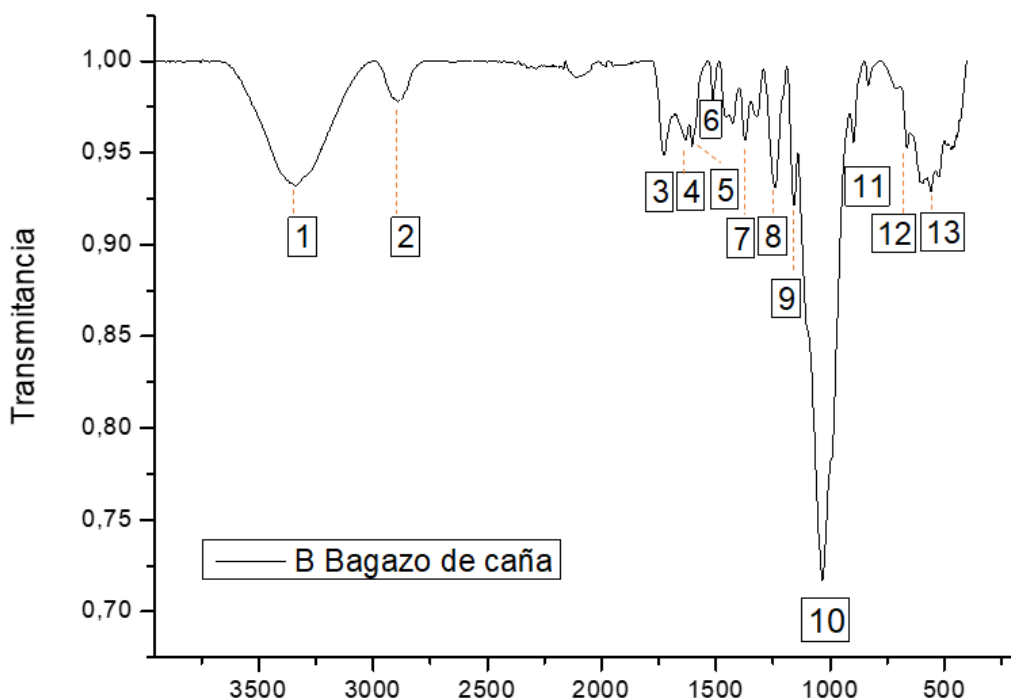
4.3 Caracterización estructural y morfológica del compuesto

4.3.1 Caracterización estructural de los materiales primarios.

4.3.1.1 Bagazo de caña FTIR

Figura 7.

Espectro FTIR bagazo de caña



En el espectro FTIR del bagazo de caña podemos observar que hay un gran número de bandas en donde se superponen las bandas de la celulosa, la hemicelulosa y la lignina, siendo la celulosa el material más abundante. Se observan las bandas características de la celulosa (polímero de glucosa), hemicelulosa y lignina como la banda **1** entre 3500 a 3000 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento del grupo hidroxilo. De igual manera, la banda **8** que está entre 1400 a 1200 cm^{-1} corresponde los estiramientos de los grupos hidroxilo y enlace carbono-oxígeno, presentes en la celulosa, hemicelulosa y lignina. Por último, la banda **10** intensa entre 1100 y 900 cm^{-1} , corresponde al estiramiento de los enlaces carbono-carbono de anillos

aromáticos presentes en la lignina. Las caracterizaciones de todas las bandas se encuentran en la Tabla 9.

Tabla 9

Distribución de señales FTIR del bagazo de caña (BC)

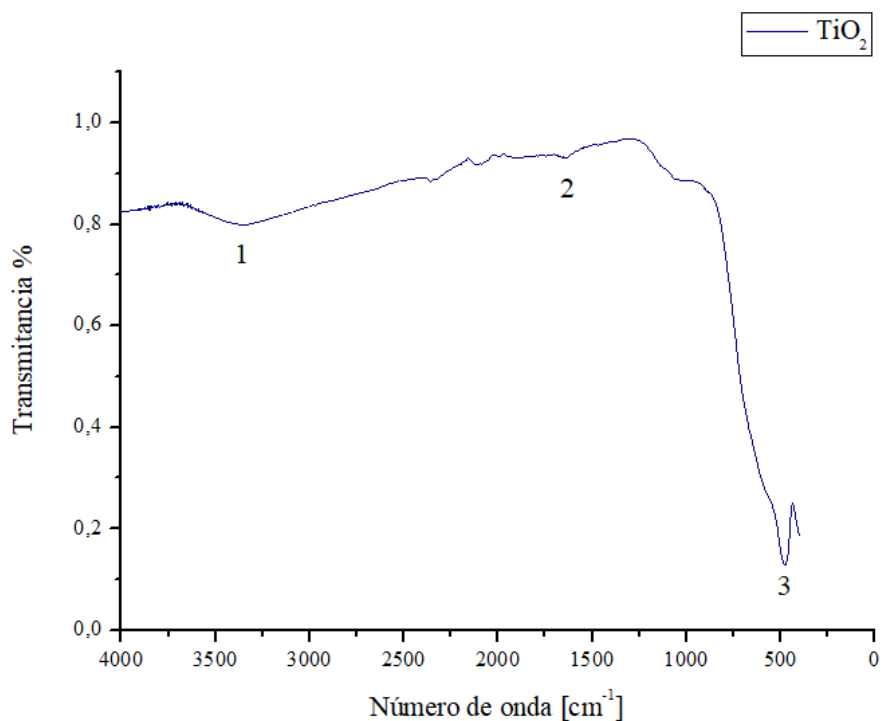
Bagazo de caña		
Ítem	Número de Onda [cm⁻¹]	Asignación posible
1	3341	OH estiramiento
2	2884	CHn (alifático + aromático)
3	1725	CO estiramiento (cetona + carbonilo)
4	1632	C=C benceno estiramiento
5	1607	Modos esqueléticos + aromáticos
6	1513	Modos esqueléticos
7	1454	CH flexión
8	1323	OH, C-C, C-O
9	1239	C-O-C, CO
10	1159	C-C anillo estiramiento
11	1082	C-O-C vibración esquelética
12	896-833	C-H aromático
13	665-463	C-C Elongación

Nota: Tomado de (Bilba & Ouensanga, 1996b; Kumar et al., 2014)

4.3.1.2 TiO₂ FTIR

Figura 8.

Espectro FTIR del dióxido de titanio

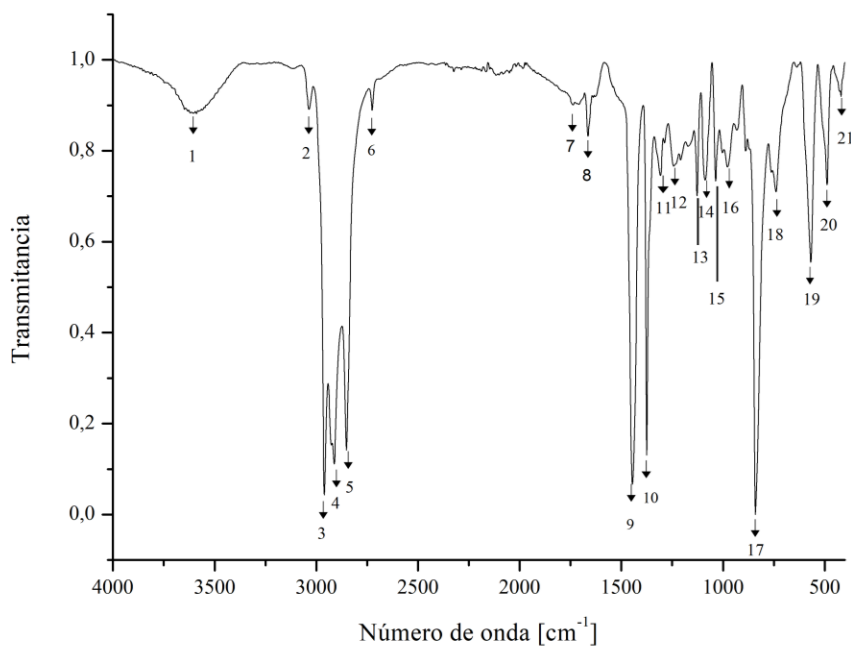


En el espectro FTIR del óxido de titanio se observa 3 bandas características del óxido de titanio. La banda **1** que está entre 3500 a 3000 cm⁻¹, correspondiente al estiramiento del grupo hidroxilo, formado por la interacción de los oxígenos del óxido de titanio con las moléculas de agua en fase de vapor del medio. De igual manera, la banda **2** entre 1700 a 1500 cm⁻¹ corresponde a la vibración del enlace titanio-oxígeno. Por último, La banda **3** intensa entre 600 y 400 cm⁻¹, corresponde a la vibración del enlace titanio-oxígeno-titanio. Esta última banda nos confirma la interacción intermolecular del óxido de titanio con otras moléculas debido a la geometría octaédrica *cis* del átomo de titanio con sus oxígenos. Las caracterizaciones de todas las bandas se encuentran en la Tabla 10.

Tabla 10*Distribución de señales FTIR del óxido de titanio (TiO₂)*

Óxido de titanio		
Ítem	Número de Onda [cm ⁻¹]	Asignación posible
1	3366	OH estiramiento
2	1632	Vibración Ti-O
3	484	Vibración Ti-O-Ti

Nota: Tomado de (Al-Taweel & Saud, 2016)

4.3.1.3 Caucho natural FTIR**Figura 9.***Espectro FTIR del caucho natural*

En el espectro FTIR del caucho natural se observa las bandas características del polímero de isopreno. La banda **1** que está entre 3700 a 3000 cm⁻¹, correspondiente al estiramiento del

grupo hidroxilo. De igual manera, las bandas intensas **3, 4 y 5** entre 3000 a 2700 cm^{-1} corresponden a las vibraciones asimétricas de los grupos CH_3 y CH_2 del polímero de isopreno. Las bandas intensas **9 y 10** que están entre 1500 y 1300 cm^{-1} , corresponden a las deformaciones simétricas de los grupos CH_3 , CH_2 y CH del polímero de isopreno. Por último, La banda **17** que está entre 900 a 800 cm^{-1} corresponde a la torsión fuera del plano del doble enlace $\text{C}=\text{C}-\text{H}$, confirmando la presencia de estos enlaces en el compuesto. Las caracterizaciones de todas las bandas se encuentran en la Tabla 11.

Tabla 11.

Distribución de señales FTIR del caucho natural o látex (CN).

Caucho natural		
Ítem	Número de Onda [cm^{-1}]	Asignación posible
1	3589	Vibración OH estiramiento
2	3039	Vibración asimétrica CH_3
3	2960	Vibración simétrica CH_3
4	2913	Vibración asimétrica CH_2
5	2851	Vibración simétrica CH_2
6	2725	Vibración débil CH
7	1737	Vibración lípido $\text{R1}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{R2}$
8	1664	Vibración simétrica $\text{C}=\text{C}$
9	1445	Deformación simétrica CH_2
10	1375	Deformaciones simétricas $\text{CH}_3 + \text{CH}$
11	1310	Deformación simétrica CH_3
12	1242	Torsión débil CH_2
13	1127	vibración $\text{C}-\text{C}$ + débil CH_2
14	1088	Torsión CH_2
15	1037	Vibración $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$
16	979	Balanceo CH_3
17	840	Torsión por fuera del plano $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ (cis-1,4 adición)
18	739	Torsión débil CH_2
19	568	Vibración oscilante $\text{C}-\text{C}-\text{C}$

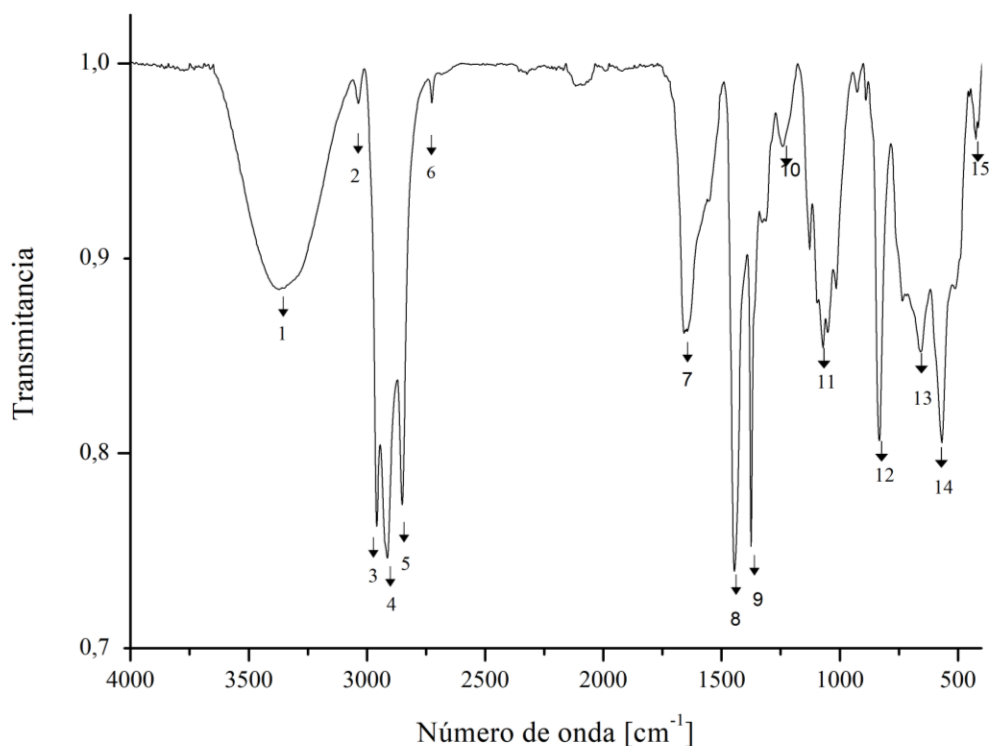
Nota: Tomado de (Agrebi et al., 2019; Rolere et al., 2015)

4.3.2 Caracterización estructural de los compositos.

4.3.2.1 Composito 9

Figura 10.

Espectro FTIR del composito 9 el cual está compuesto de latex, celulosa de bagazo de caña y dióxido de titanio.



En el espectro FTIR del composito 9 se observa algunas bandas características como la banda **1** que está entre 3600 a 3000 cm⁻¹, correspondiente al estiramiento del grupo hidroxilo presente en la celulosa del bagazo de caña y el óxido de titanio superpuestos. De igual manera, las bandas **3, 4 y 5** entre 3000 a 2700 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones asimétricas de los

grupos CH_3 y CH_2 del latex (polímero de isopreno) presente en el composito 9. De manera análoga, la banda **7** entre 1700 a 1600 cm^{-1} corresponde a la vibración simétrica del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ en el composito 9, confirmando la presencia de estos enlaces en el compuesto.

Las bandas **8** y **9** que están entre 1500 y 1300 cm^{-1} , corresponden a las deformaciones simétricas de los grupos CH_3 , CH_2 y CH del látex. La banda **11** que está entre 1200 a 1000 cm^{-1} corresponde al estiramiento de los enlaces carbono-carbono de anillos aromáticos presentes en la lignina del bagazo de caña. confirmando la presencia de estos enlaces en el compuesto.

La banda **12** entre 900 a 800 cm^{-1} corresponde a la torsión fuera del plano del doble enlace $\text{C}=\text{C}-\text{H}$, confirmando la presencia de estos enlaces en el compuesto. Las caracterizaciones de las bandas características se encuentran en la Tabla 12.

Tabla 12

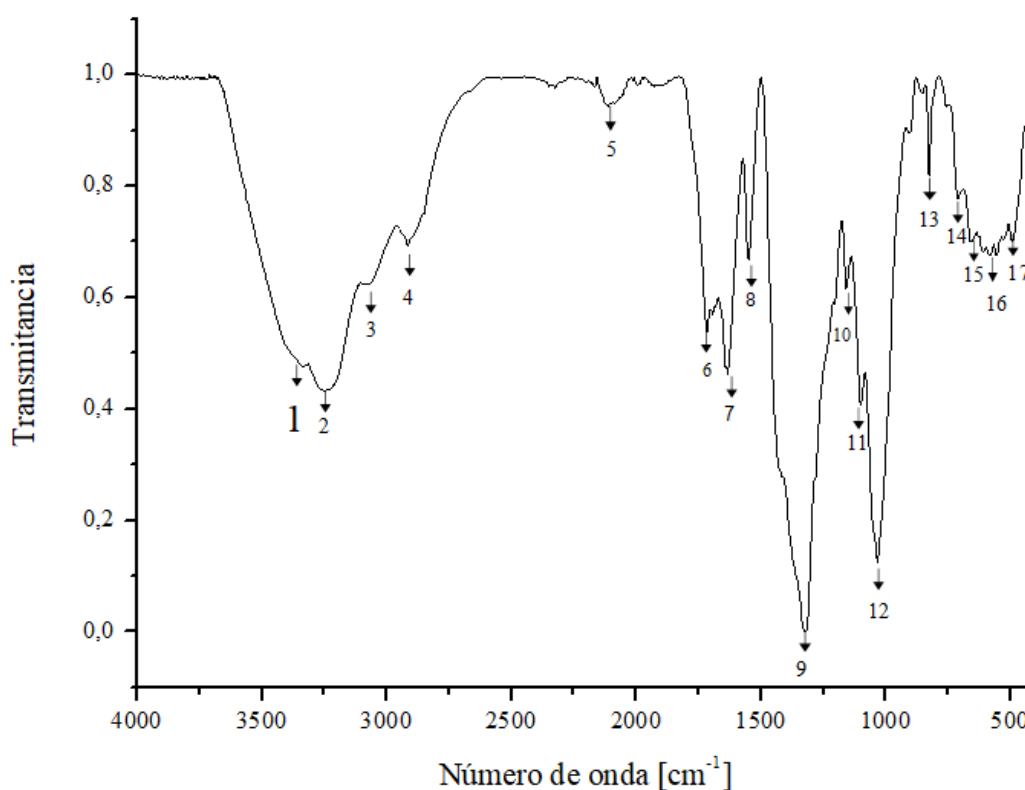
Distribución de señales FTIR del composito 9.

Composito 9		
Ítem	Número de Onda [cm^{-1}]	Asignación posible
1	3354	Vibración OH estiramiento
3	2959	Vibración simétrica CH_3
4	2915	Vibración asimétrica CH_2
5	2851	Vibración simétrica CH_2
7	1659	OH, C-C, C-O
8	1445	Deformación simétrica CH_2
9	1375	Deformaciones simétricas $\text{CH}_3 + \text{CH}$
11	1070	C-C anillo estiramiento
12	831	Torsión por fuera del plano $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ (cis-1,4 adición)

4.3.2.2 Composito 13

Figura 11.

Espectro FTIR del composito 13 el cual contiene celulosa de bagazo de caña, dióxido de titanio.



En el espectro FTIR del composito 13 se observa algunas bandas características como las bandas **1 y 2** que está entre 3500 a 3200 cm⁻¹, las cuales corresponden al estiramiento del grupo hidroxilo presente en la celulosa del bagazo de caña y el óxido de titanio superpuestos. De igual manera, las bandas **6 y 7** entre 1700 a 1500 cm⁻¹ corresponden al estiramiento de los grupos carbonilo y del doble enlace carbono-carbono (C=C) de anillos aromáticos presentes en la lignina y la celulosa. De manera análoga, la banda **9** entre 1500 a 1300 cm⁻¹ corresponde a las vibraciones de los enlaces hidroxilo (OH), carbono-carbono (C-C), y carbono-oxígeno (C-O), confirmando la presencia de estos enlaces en el composito 13.

Las bandas **11** y **12** que están entre 1100 y 900 cm^{-1} , corresponde al estiramiento de los enlaces carbono-carbono (C-C) de anillos aromáticos presentes en la lignina.

Por último, la banda que está entre 700 a 500 cm^{-1} corresponden a elongación del enlace carbono-carbono (C-C) del bagazo de caña y la vibración del enlace titanio-oxígeno-titanio. Las caracterizaciones de las bandas características se encuentran en la Tabla 13.

Tabla 13.

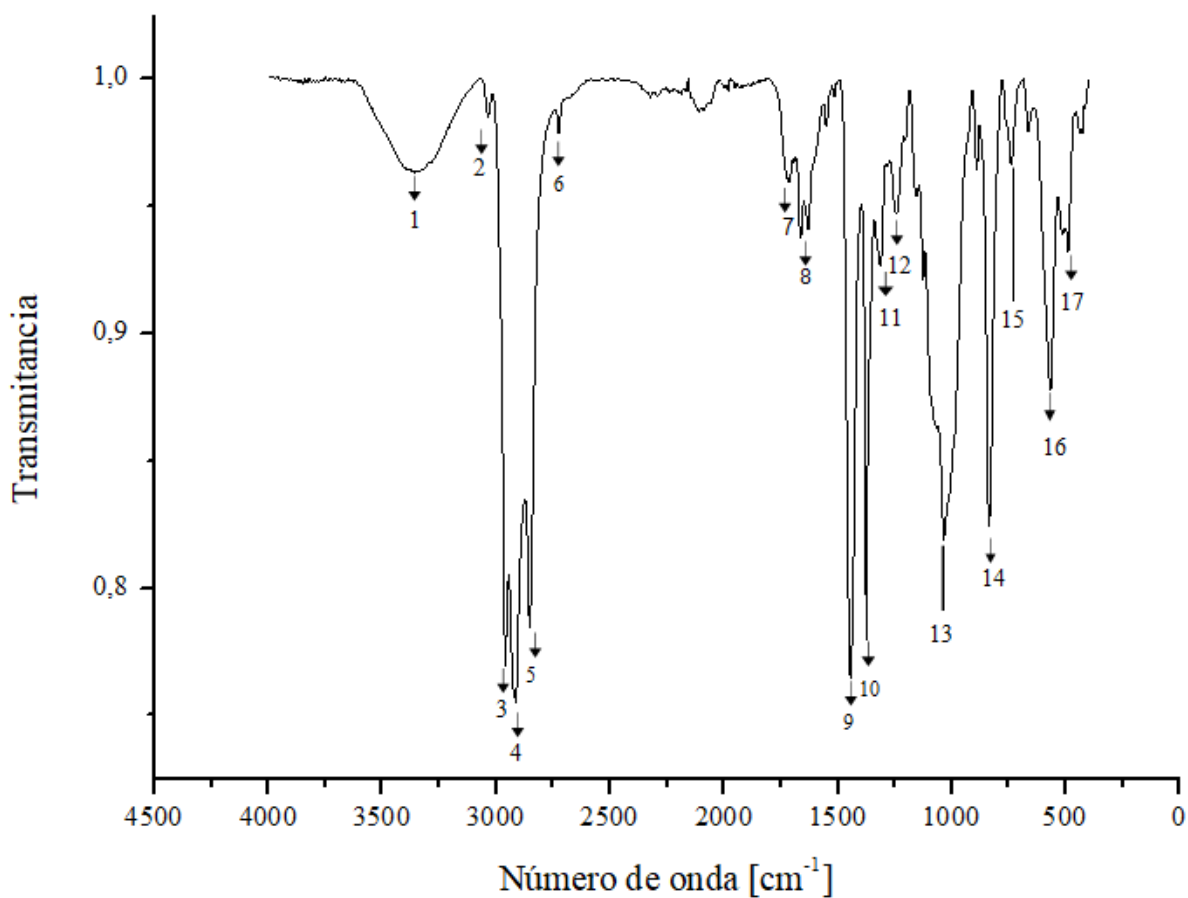
Distribución de señales FTIR del composito 13.

Composito 13		
Ítem	Número de Onda [cm^{-1}]	Asignación posible
1	3353	Vibración OH estiramiento
2	3269	OH estiramiento Ti-O-H
6	1719	CO estiramiento (cetona + carbonilo)
7	1634	C=C benceno estiramiento
9	1328	OH, C-C, C-O
11	1100	C-C de anillos aromáticos
12	1036	C-C de anillos aromáticos
15	665	C-C elongación
16	582	C-C elongación
17	499	Vibración Ti-O-Ti

4.3.2.3 Composito 16

Figura 12.

Espectro FTIR del composito 16 el cual tiene latex, celulosa de bagazo de caña, dióxido de titanio y H₂O.



En el espectro FTIR del composito 16 se observa bandas características de este compuesto como las bandas **1** que está entre 3500 a 3200 cm⁻¹, las cuales corresponden al estiramiento del grupo hidroxilo presente en la celulosa del bagazo de caña y el óxido de titanio superpuestos. De igual manera, las bandas **3, 4 y 5** entre 3000 a 2700 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones asimétricas de los grupos CH₃ y CH₂ del latex (polímero de isopreno) presente en el

composito 16. De manera análoga, la banda **9 y 10** entre 1500 a 1300 cm^{-1} corresponden a las deformaciones simétricas de los grupos CH_3 , CH_2 y CH del polímero de isopreno (latex) y a las vibraciones de los enlaces hidroxilo (OH), carbono-carbono (C-C), y carbono-oxígeno (C-O), confirmando la presencia de estos enlaces en el composito 16. La banda **13** intensa entre 1100 y 900 cm^{-1} , corresponde al estiramiento de los enlaces carbono-carbono de anillos aromáticos presentes en la lignina del bagazo de caña. De manera análoga, la banda **14** que está entre 900 a 800 cm^{-1} corresponde a la torsión fuera del plano del doble enlace $\text{C}=\text{C}-\text{H}$, corresponde al estiramiento de los enlaces carbono-carbono (C-C) de anillos aromáticos presentes en la lignina. Por último, las bandas **16 y 17** que está entre 700 a 500 cm^{-1} corresponden a elongación del enlace carbono-carbono (C-C) del bagazo de caña y la vibración del enlace titanio-oxígeno-titanio. Las caracterizaciones de las bandas características se encuentran en la Tabla 14.

Tabla 14

Distribución de señales FTIR del composito 16

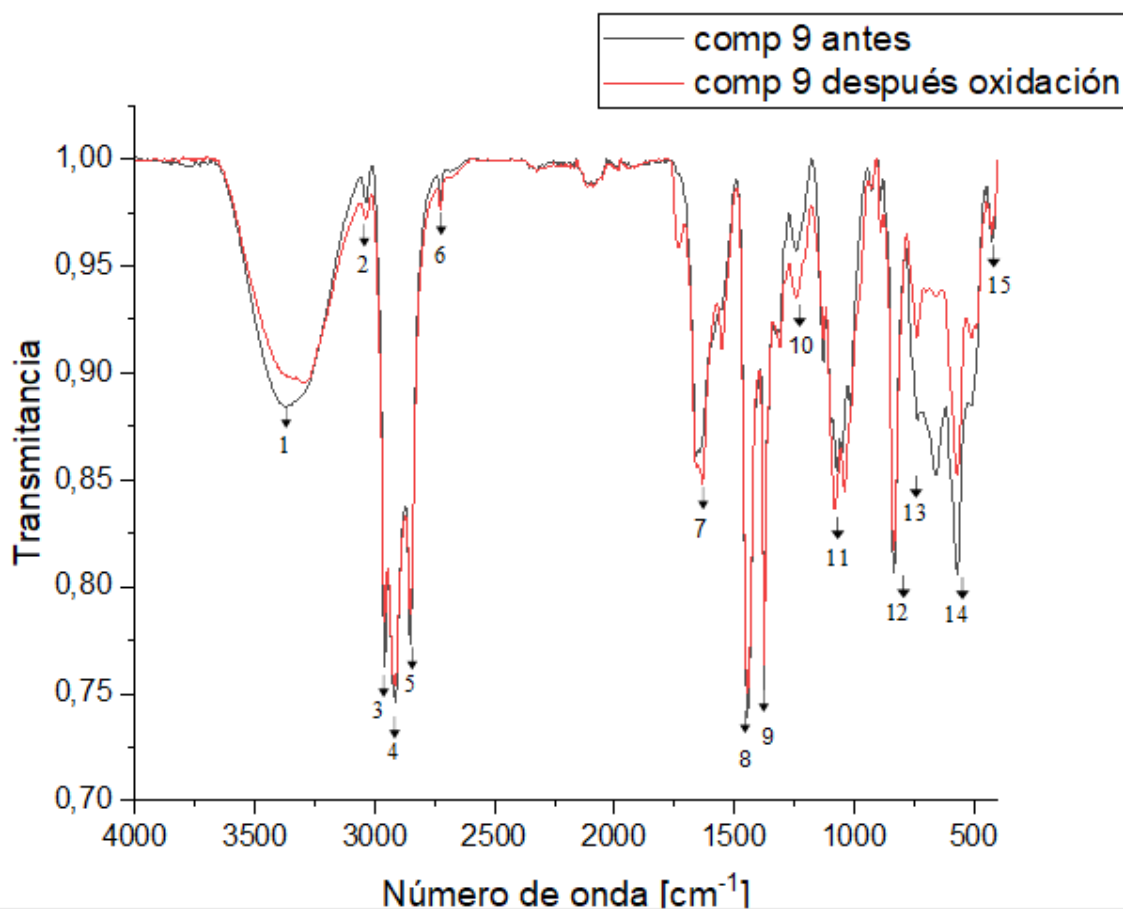
Composito 16		
Ítem	Número de Onda [cm^{-1}]	Asignación posible
1	3353	OH estiramiento, Ti-O-H
3	2960	Vibración simétrica CH_3
4	2917	Vibración asimétrica CH_2
5	2851	Vibración simétrica CH_2
9	1445	Deformación simétrica CH_3 , CH_2 ,
10	1375	OH, C-C, C-O
13	1036	C=C benceno estiramiento
14	835	Torsión por fuera del plano C =C-H (cis-1,4 adición)
15	566	C-C elongación
16	489	Vibración Ti-O-Ti

4.3.3 Caracterización estructural de compositos después de la fotooxidación.

4.3.3.1 Composito 9

Figura 13.

Espectro FTIR del composito 9 antes y después de la oxidación.



En la figura 13 se observa los espectros FTIR del composito 9 antes y después de la fotooxidación, donde se detalla la disminución en la intensidad de la banda **1** que está entre 3500-3200 cm⁻¹ (correspondiente al estiramiento del grupo hidroxilo presente en la celulosa del bagazo de caña y el óxido de titanio superpuestos), la cual disminuyó su intensidad debido al proceso de oxidación como se observa en la figura 13. De manera análoga, las bandas **13** y **14** que están

entre 800 a 500 cm^{-1} (correspondiente a las elongaciones de los enlaces C-H de anillos aromáticos, enlaces carbono-carbono (C-C) y vibración del enlace titanio-oxígeno-titanio), presentaron una disminución de su intensidad después de la oxidación como se observa en la figura 13. Particularmente la banda **14** correspondiente a la vibración del enlace titanio-oxígeno-titanio, presentó la mayor disminución de su transmitancia después de la fotooxidación, esto nos indica que ocurrió una reacción donde disminuyó la cantidad de TiO_2 que había inicialmente en el composito 9. Las caracterizaciones de las bandas más relevantes se encuentran en la Tabla 15.

Tabla 15.

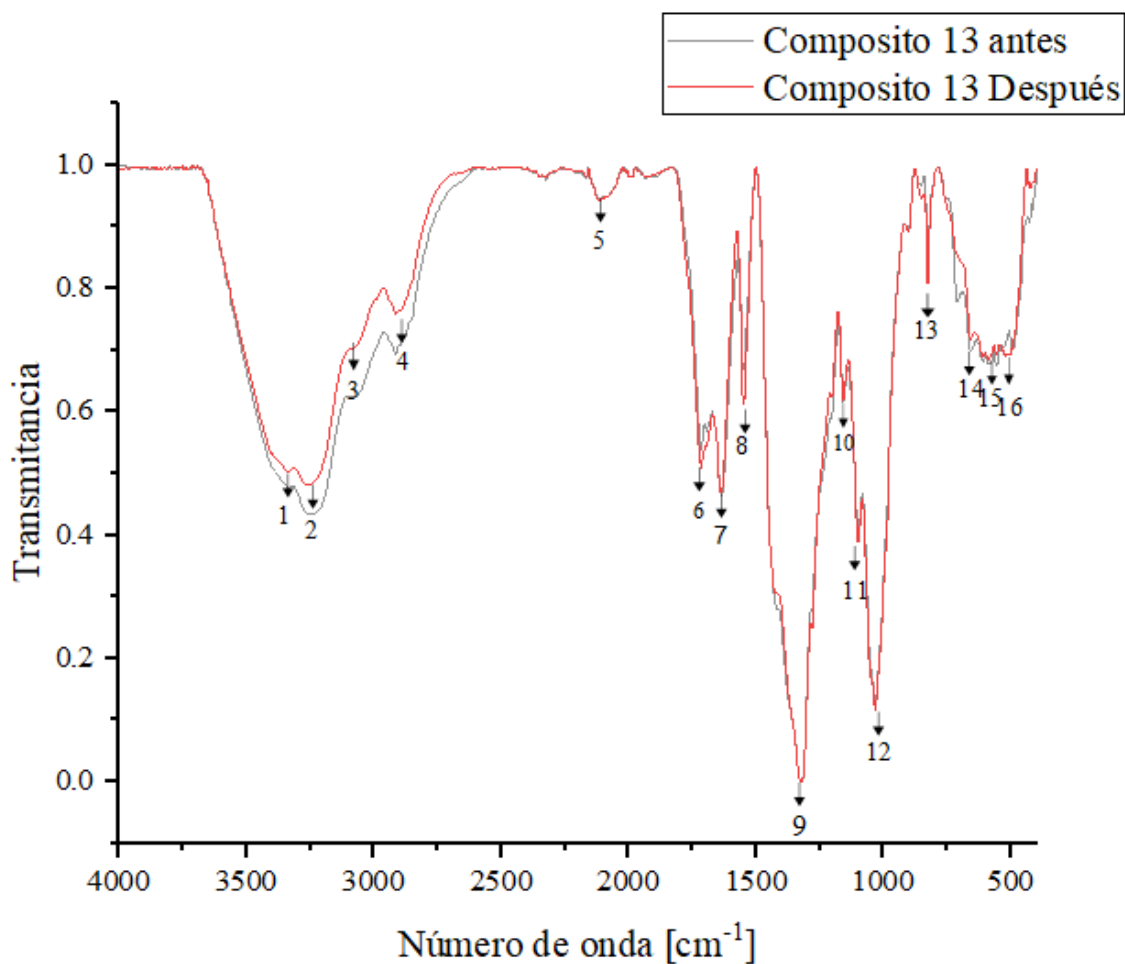
Distribución de señales FTIR del composito 9 después de la oxidación.

Composito 9 después de oxidación		
Ítem	Número de Onda [cm^{-1}]	Asignación posible
1	3361	Vibración OH estiramiento
13	739	C-H aromático
14	569	Vibración Ti-O-Ti

4.3.3.2 Composito 13

Figura 14.

Espectro FTIR del composito 13 antes y después de la oxidación.



En la figura 14 se observa los espectros FTIR del composito 13 antes y después de la fotooxidación, donde se detalla la disminución en la intensidad de la banda **1** que está entre 3500-3200 cm⁻¹ (correspondiente al estiramiento del grupo hidroxilo presente en la celulosa del bagazo de caña y el óxido de titanio superpuestos), la cual disminuyó su intensidad debido al proceso de oxidación como se observa en la figura 14. Las caracterizaciones de las bandas más relevantes se encuentran en la Tabla 16.

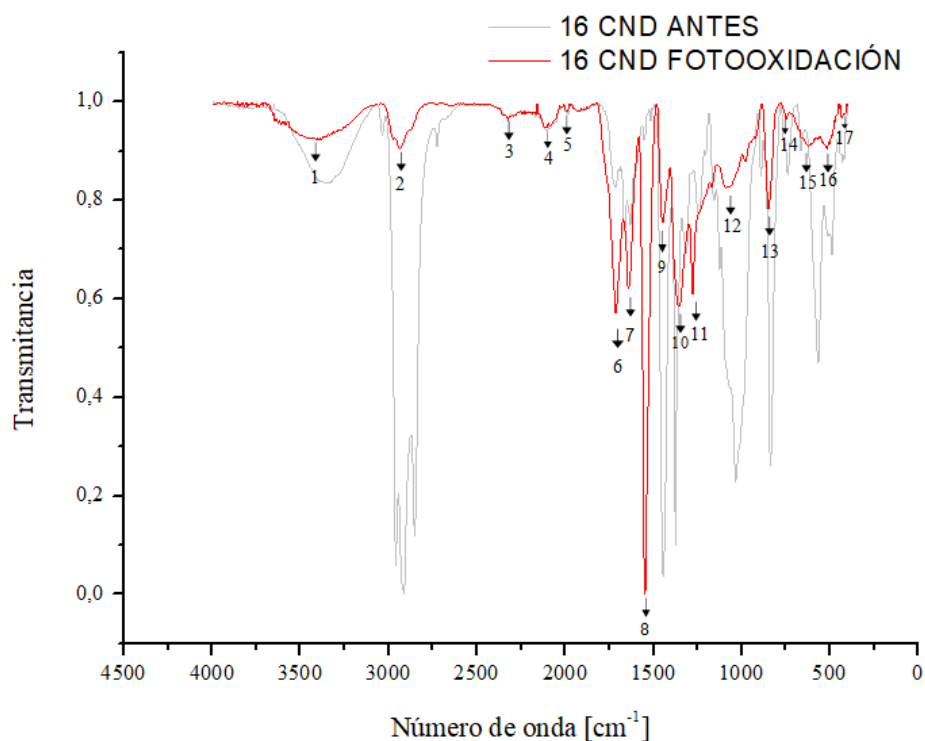
Tabla 16*Distribución de señales FTIR del composito 13 después de la oxidación*

Composito 13 después de oxidación		
Ítem	Número de Onda [cm⁻¹]	Asignación posible
1	3353	Vibración OH estiramiento
2	3269	OH estiramiento
6	1719	CO estiramiento (cetona + carbonilo)
7	1634	C=C benceno estiramiento
9	1328	OH, C-C, C-O
11	1100	C-C de anillos aromáticos
12	1036	C-C de anillos aromáticos
14	661	C-C elongación
15	576	C-C elongación
16	505	Vibración Ti-O-Ti

4.3.3.3 Composito 16

Figura 15.

Espectro FTIR del composito 16 antes y después de la oxidación.



En la figura 15 se observa los espectros FTIR del composito 16 antes y después de la fotooxidación, donde se detalla la disminución en la intensidad de la banda **1** que está entre 3700-3200 cm^{-1} (correspondiente al estiramiento de los grupos hidroxilos y el óxido de titanio superpuestos), disminuyó su intensidad debido al proceso de fotooxidación como se observa en la figura 15. De manera análoga, la banda **2** que está entre 3000 a 2700 cm^{-1} (correspondiente a las vibraciones asimétricas de los grupos CH_3 y CH_2 del polímero de isopreno), presentó una disminución drástica de su transmitancia (paso de 100 % a 10 %). Por lo que, se puede inferir que la fotooxidación disminuye la presencia de los grupos CH_3 y CH_2 presentes en el composito

16. De manera análoga, las bandas **9 y 10** entre 1500 a 1300 cm^{-1} (correspondientes a las deformaciones simétricas de los grupos CH_3 , CH_2 y CH del polímero de isopreno) presentaron una disminución drástica de su transmitancia (paso de 98 % a 20 %).

Así mismo, la banda **12** entre 1100 y 900 cm^{-1} (correspondiente al estiramiento de los enlaces carbono-carbono de anillos aromáticos presentes en la lignina del bagazo de caña), también presentó una disminución considerable de su transmitancia después de la fotooxidación como se observa en la figura 15. De manera análoga, las bandas **13, 15 y 16** que están entre 800 a 500 cm^{-1} (correspondiente a las elongaciones de los enlaces C-H de anillos aromáticos, enlaces carbono-carbono (C-C) y vibración del enlace titanio-oxígeno-titanio), presentaron una disminución de su transmitancia después de la fotooxidación como se observa en la figura 15. Particularmente la banda **16** correspondiente a la vibración del enlace titanio-oxígeno-titanio, presentó menor transmitancia después de la fotooxidación, esto nos indica que ocurrió una reacción donde se disminuyó la cantidad de TiO_2 que había inicialmente en el composito 16.

En contraste, las bandas **6, 7 y 8** que están entre 1800 a 1500 cm^{-1} (correspondientes a los estiramientos de los grupos carbonilo (C=O), del doble enlace (C=C) de anillos aromáticos y deformaciones asimétricas CH_2), aumentaron transmitancia después de la fotooxidación. Esto se debe a que, en los grupos hidroxilos presentes en el composito 16 (celulosa, hemicelulosa y lignina) se oxidaron y se transformaron a grupos carbonilo (aldehídos y cetonas) por la fotooxidación.

Las caracterizaciones de las bandas se encuentran en la Tabla 17.

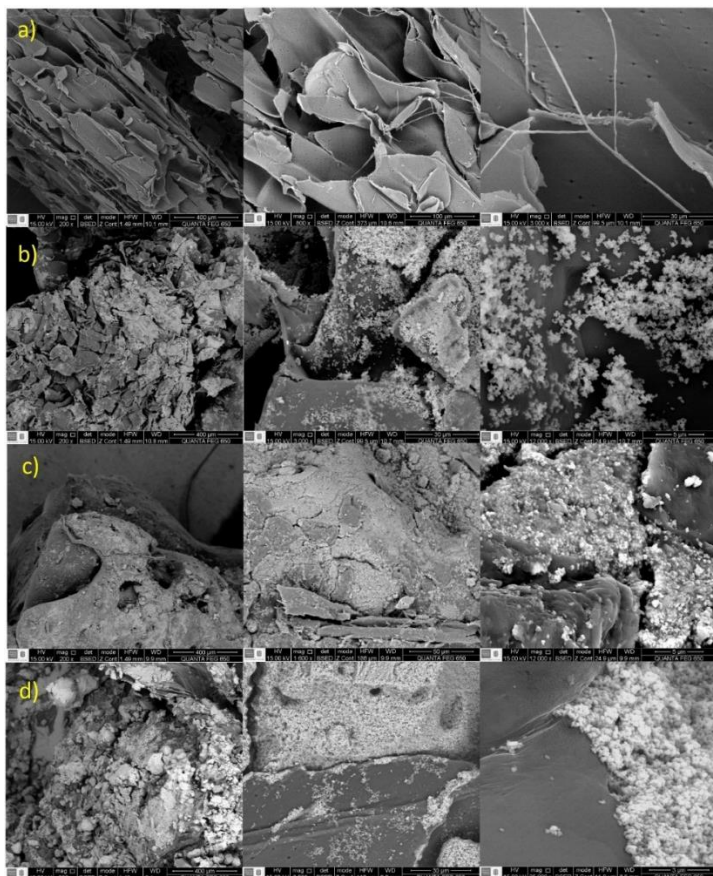
Tabla 17*Distribución de señales FTIR del composito 16 después de la oxidación*

Composito 16 después de oxidación		
Ítem	Número de Onda [cm⁻¹]	Asignación posible
1	3399	Vibración OH estiramiento
2	2935	Vibración simétrica CH ₃ , CH ₂
6	1712	CO estiramiento (cetona + carbonilo)
7	1642	C=C benceno estiramiento
8	1548	Deformación simétrica CH ₂
9	1447	Deformación simétrica CH ₃
10	1358	Deformación simétrica CH
12	1072	C=C benceno estiramiento
13	726	C-H aromático
15	618	C-C Elongación
16	415	Vibración Ti-O-Ti

4.3.4 Análisis SEM de los compositos después de la oxidación

Figura 16.

Análisis SEM de los compositos.



Nota: SEM a) Bagazo de caña 400,100,30 μ m. b) Composito 16 CN H₂O a 400,30,5 μ m. c) Composito 9 CN a 400,50,5 μ m. d) Composito 13 NH a 400,30,3 μ m.

La **figura 16** representa las imágenes SEM del bagazo de caña y los compositos **9**, **13** y **16** respectivamente. Con el propósito de detallar con mayor detalle la estructura superficial de los compositos. la micrografía SEM de bagazo de caña (figura 16 a) revela la apariencia de tiras largas las cuales son celulosas conectadas con ramas de hemicelulosa (Said et al., 2018). Por otro

lado, las imágenes presentes en la figura 16 b, c y d; denotan variaciones en comparación con el bagazo de caña (figura 16 a) como la presencia de pequeñas bolas blancas y grisáceas adheridas a las superficies de estos compositos, los cuales corresponden al dióxido de titanio.

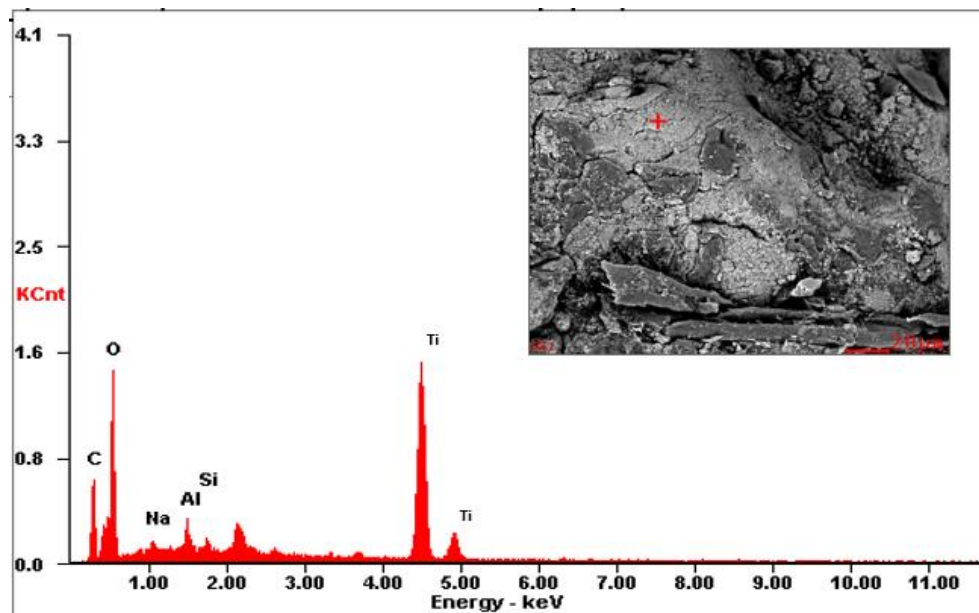
En la **figura 16 b y c**, se observa la presencia de caucho natural en menor y mayor proporción. Además, en las micrografías se evidenció una disminución de las esferas blancas y grisáceas pequeñas (dióxido de titanio) así como un área superficial más delgada (ver figura 16 b) y más gruesa o compacta (ver figura 16 c) lo cual es crítico en los procesos de remoción de sulfuros debido a la interacción del área superficial de composito con el analito a remover. Otro aspecto importante a recalcar es la adherencia entre bagazo de caña y el conductor es heterogénea pues, no se ve una apariencia uniforme entre la unión celulosa-TiO₂-caucho natural como se observa en la **figura 16 b, c y d**. Debido a esto, se esperaría variaciones en la eficacia de remoción de sulfuros.

4.3.5 Análisis elemental de espectroscopía de energía dispersiva por rayos X (EDS) de los compositos.

Se tomaron espectros de emisión elemental de espectroscopía de energía dispersiva por rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) para los tres compositos (Figura 17, 18 y 19). En cada uno de ellos se determinó la presencia de carbono, oxígeno y titanio, confirmando la presencia de dióxido de titanio adherido a la superficie de los compositos, presentando algunas impurezas como aluminio, silicio y sodio, las cuales estaban presentes en la solución de sulfuro de sodio preparada y que posteriormente fue absorbida por los compositos durante los experimentos (Brandes et al., 2018; Martínez-nodal et al., 2017).

Figura 17.

Análisis EDS del composito 9 (caucho natural).

**Figura 18.**

Análisis EDS del composito 13 (disuelto en n-heptano).

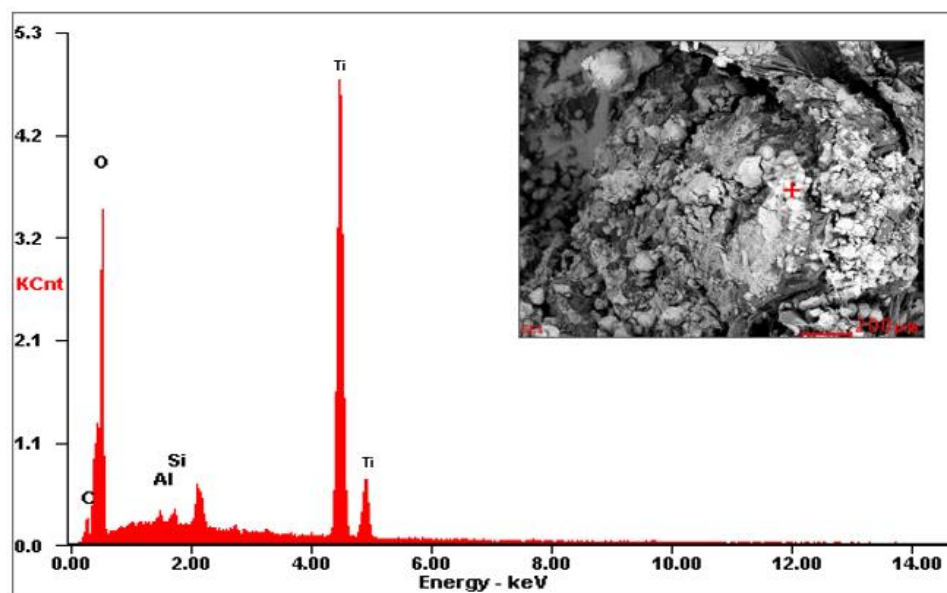
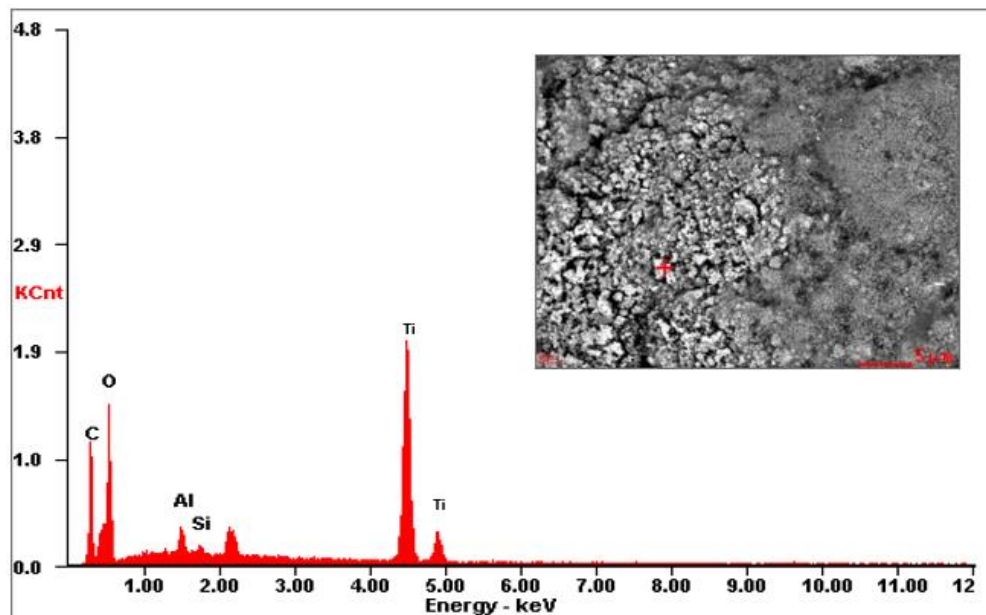


Figura 19.

Análisis EDS del composito 16 (caucho natural disuelto en H₂O).



4.4 Oxidación avanzada de sulfuros catalizada por TiO₂ en luz UV

4.4.1 Proceso de oxidación fotocatalítica del composito 13

En la Tabla 18 se puede observar que el porcentaje de remoción de sulfuros utilizando una lámpara UV (con longitud de onda de 365 nanómetros) en un tiempo de 30 minutos es de aproximadamente un 7 %.

Tabla 18.

Resultados de remoción de sulfuros del composito 13 en función del tiempo.

Tiempo, min	N ₂ S inicial, mg/L	Na ₂ S final mg/L	% remoción
30	23,85	22,21	6,87
60	23,85	18,93	20,67
120	23,85	18,93	20,67

Nota: Condiciones iniciales: 9,9mg Na₂S, 5ml n heptano, 80°C calentamiento, 0,17g TiO₂

Luego, cuando se colocó el composito 13 en exposición a la solución patrón de sulfuro de sodio durante un tiempo de 60 minutos, el porcentaje de remoción de sulfuros fue del 20.67 % bajo las mismas condiciones (de sulfuro de 9,9mg Na₂S, 0,17g TiO₂). En contraste, al colocar el composito 13 en exposición durante 120 minutos, se observa que no hubo variación en el porcentaje de remoción de sulfuros en comparación con los 60 minutos. Por lo tanto, se puede inferir que la mayor remoción de sulfuros del composito 13 ocurre en un tiempo de 60 minutos.

4.4.2 Proceso de oxidación fotocatalítica del composito 9

En la Tabla 19 se puede observar que el porcentaje de remoción de sulfuros del composito 9 utilizando una lámpara UV (con longitud de onda de 365 nanómetros) en un tiempo de 30 minutos es del 3 %.

Tabla 19.

Resultados de remoción del composito 9 según el tiempo y longitud de onda (365 y 254 nm).

Resultados de remoción a 365 nm			
Tiempo, min	S ² -inicial, mg/L	S ² -final mg/L	% remoción
30	26,32	25,5	3,11
60	26,32	23,03	12,5
120	26,32	23,03	12,5
Resultados de remoción a 254 nm			
Tiempo, min	S ² -inicial, mg/L	S ² -final mg/L	% remoción
30	26,32	23,85	9,38

Nota: Condiciones iniciales; 10mg Na₂S, 10mlCaucho, 50°C calentamiento, 0,17g TiO₂

Luego, cuando se colocó el composito 9 en exposición a la solución patrón de sulfuro de sodio durante un tiempo de 60 minutos, el porcentaje de remoción de sulfuros fue del 12.5 %. En

contraste, al colocar el composito 9 en exposición durante 120 minutos, se observa que no hubo variación en el porcentaje de remoción de sulfuros en comparación con los 60 minutos. Por lo tanto, se puede inferir que la mayor remoción de sulfuros del composito 13 ocurre en un tiempo de 60 minutos.

Para comprobar la efectividad en la remoción de sulfuros del composito 9, se cambió a una longitud de onda de 254 nm manteniendo las mismas condiciones iniciales, donde se obtuvo un porcentaje de remoción de sulfuros del 9.38 % durante 30 minutos el cual, es mayor en comparación del 3 % que se obtuvo al utilizar una longitud de onda de 365 nm.

4.4.3 Proceso de oxidación fotocatalítica del composito 16

En la Tabla 20 se puede observar que el porcentaje de remoción de sulfuros del composito 16 utilizando una lámpara UV (con longitud de onda de 365 nanómetros) en un tiempo de 30 minutos es del 10 %.

Tabla 20.

Resultados de remoción del composito 16 según el tiempo y el tipo de luz UV

Resultados de remoción a 365 nm			
Tiempo, min	S ² -inicial, mg/L	S ² -final, mg/L	% remoción
30	32,07	28,78	10,26
60	32,07	24,68	23,05
120	32,07	24,68	23,05
Resultados de remoción a 254 nm			
Tiempo, min	S ² -inicial, mg/L	S ² -final mg/L	% remoción
60	32,07	28,78	10,26
120	32,07	28,78	10,26

Nota: Condiciones iniciales; 0,17g TiO₂, caucho natural diluido, 30 mg Na₂S

Luego, cuando se colocó el composito 16 en exposición a la solución patrón de sulfuro de sodio durante un tiempo de 60 minutos, el porcentaje de remoción de sulfuros fue del 23.05 %. En contraste, al colocar el composito 16 en exposición durante 120 minutos, se observa el porcentaje de remoción de sulfuros en comparación con los 60 minutos es el mismo. Por lo tanto, se puede inferir que la mayor remoción de sulfuros del composito 16 ocurre en un tiempo de 60 minutos.

Para comprobar la efectividad en la remoción de sulfuros del composito 16 a una longitud de onda diferente, se cambió a una longitud a 254 nm manteniendo las mismas condiciones iniciales, donde se obtuvo un porcentaje de remoción de sulfuros aproximado del 10 % durante 30 minutos. En contraste, al colocar el composito 16 en exposición durante 60 minutos, se observa el porcentaje de remoción de sulfuros en comparación con los 30 minutos es el mismo. Por lo tanto, se puede inferir que la mayor remoción de sulfuros del composito 16 ocurre en un tiempo de 60 minutos a una longitud de onda de 365 nm.

Como se observa en la Tablas **18**, **19** y **20** el tiempo de exposición y el tipo de luz UV influye en el porcentaje de remoción de sulfuros del composito. Mientras que la lámpara de UV a 254 nm remueve menos cantidad a 60 y 120 minutos, la lámpara de 365 nm remueve más sulfuros con una diferencia aproximada del 10%, lo que implica que la fotocatalisis heterogénea ocurrió en gran medida bajo una longitud de onda de 365 nm, corroborando lo publicado en la literatura, pues el rango en donde ocurre las reacciones de fotocatalisis heterogénea se encuentra entre 350-400nm. Además, comparando el porcentaje de remoción de los compositos 9, 13 y 16 se infiere, al observar las Tablas **18**, **19** y **20** que el composito 16 remueve con mayor efectividad los sulfuros (23 %) en un tiempo de exposición de 60 minutos.

Así mismo, Esto se corrobora con el espectro antes y después de la fotooxidación (Figura 15) y del SEM (Figura 16b) del composito 16, donde se detalla que este composito después de la fotooxidación, presenta una disminución mayor de bandas características (de grupos hidroxilos, del enlace titanio-oxígeno, entre otros) durante la fotooxidación en comparación con los espectros de los compositos 9 y 13.

También, en las imágenes por SEM, se detalla que el composito 16 presenta un área superficial (unión composito-TiO₂) más delgada en comparación con el área superficial de los compositos 6 y 13 (Figura 16c y 16d). Por lo que, se puede inferir que un área superficial más delgada producto de la unión del composito con el óxido de titanio, presentan los mayores porcentajes de remoción de sulfuros en agua. Esto se puede corroborar comparando los porcentajes de remoción de sulfuros (Tablas **18**, **19** y **20**), donde se determinó que el composito 16 es el que más remueve sulfuros debido a que presenta un área superficial más delgada en comparación con los compositos 9 y 13.

Debido a que el composito 16 presentó la mayor remoción de sulfuros, se realizaron pruebas del contenido de óxido de titanio y del número máximo de veces que se pueda usar sin perder su eficiencia de remoción.

4.5 Evaluación del contenido de óxido de titanio en el composito 16

En la Tabla 21, se puede observar el porcentaje de remoción de sulfuros en función de la cantidad de TiO₂, donde se detalla que aumentar la cantidad de TiO₂ de 0,04 a 0,17 g (aumento de 4 veces la cantidad inicial), no aumenta de manera significativa la remoción de sulfuros.

Tabla 21.

Resultados de remoción de sulfuros según la concentración de TiO₂.

TiO ₂ (g)	S ²⁻ inicial, mg/L	S ²⁻ final mg/L	% remoción
0,04	33,81	26,32	22,15
0,17	32,07	24,68	23,05

Nota: Condiciones iniciales; 365nm, 1hora, 0,17g TiO₂, 30mg Na₂S

4.6 Evaluación de la concentración inicial de sulfuro

En la Tabla 22, se puede observar el porcentaje de remoción de sulfuros de la concentración de Na₂S, donde se observa que a concentraciones menores de Na₂S (11,76 mg/mL) hay una remoción de sulfuros mayor al 50 %. De manera análoga, a concentraciones mayores de Na₂S (32,07 y 39,27 mg/mL) también hay una remoción de sulfuros cercana al 25 %.

Tabla 22.

Resultados de remoción de sulfuro según la concentración de Na₂S

Cantidad Na ₂ S (mg)	S ²⁻ inicial, mg/L	S ²⁻ final mg/L	% remoción
5	11,76	5,04	57,14
10	25,15	28,78	10,26
30	32,07	24,68	23,05
41	39,27	29,61	24,6

Nota: Condición inicial; luz 365 nm, 1hora, 0,17g TiO₂.

4.7 Evaluación del uso del composito 16.

En la Tabla 23, se observa el porcentaje de remoción de sulfuros en función del número de veces que se usa el composito.

Tabla 23.

Resultados de remoción de sulfuros de acuerdo al uso del composito.

uso composito	S²-inicial, mg/L	S²-final mg/L	% remoción
1	11,76	5,04	57,14
2	11,76	7,77	33,93
3	11,76	9,01	23,38

Nota: 365nm por 1 hora utilizando 0,17g TiO₂, 5mg Na₂S.

En la Tabla 23 se detalla que al usar composito 16 por tercera vez el porcentaje de remoción disminuye en gran medida de 57.14% a 23.38% (disminución aproximada a la mitad). Esto se debe a que, el contacto del composito con el agua en movimiento produce una degradación de la celulosa junto con la pérdida del dióxido de titanio debido al flujo y presión del agua por el montaje del sistema, lo que da como resultado que solo se pueda remover el 59.38% de sulfuros con respecto a la remoción inicial.

5. Conclusiones

Se logró inmovilizar TiO_2 en matrices de celulosa a partir de bagazo de caña de azúcar activado y caracterizarlo de manera estructural y morfológica mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y SEM, sin embargo, lo más aconsejable es usar el material 16 dos veces, ya que el porcentaje de remoción de sulfuros disminuye un 59.38% en el segundo intento.

Se sintetizaron varios biocompositos con TiO_2 inmovilizado, y se establecieron que los parámetros de remoción de sulfuros por fotooxidación más significativos fueron: El tiempo de exposición de 60 minutos, uso de luz UV con longitud de onda de 365 nm, composición morfológica del biocomposito- TiO_2 con un área superficial delgada y, composición estructural del composito sea principalmente de latex, celulosa de bagazo de caña, dióxido de titanio y H_2O . Se evaluó y determinó la eficiencia de remoción de sulfuros de manera cuantitativa de 3 biocompositos prometedores (9, 13 y 16) por yodometría, donde el biocomposito 16 mostró el mayor porcentaje de remoción de sulfuros en aguas, el cual fue del 57.14 % con 5mg de Na_2S en comparación con los demás. Esto es debido a su composición estructural y morfológica biocomposito- TiO_2 , pues al presentar un área superficial más delgada y porosa, aumentaba las interacciones del TiO_2 de la superficie del biocomposito con los grupos sulfuros presentes en el agua.

Referencias Bibliográficas

- Afanador, J., Gaitán, M., & Duque, M. (2012). *Sulfuro en agua por volumetría*.
- Agrebi, F., Ghorbel, N., Bresson, S., Abbas, O., & Kallel, A. (2019). Study of nanocomposites based on cellulose nanoparticles and natural rubber latex by ATR/FTIR spectroscopy: The impact of reinforcement. *Polymer Composites*, *40*(5), 2076–2087.
- Águila, L., Rejo, V., & Vieira, R. (2003). EL TRATAMIENTO DE AGUAS INDUSTRIALES CONTAMINADAS CON SULFUROS. *Residuos: Revista Técnica*, 64–71.
- Al-Taweel, S., & Saud, H. (2016). *New route for synthesis of pure anatase TiO₂ nanoparticles via ultrasound-assisted sol-gel method*. *8*, 620–626.
- Austigard, Å. D., Svendsen, K., & Heldal, K. K. (2018). Hydrogen sulphide exposure in waste water treatment. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, *13*(1), 1–11. <https://doi.org/10.1186/s12995-018-0191-z>
- Benmami, M., Chhor, K., & Kanaev, A. V. (2005). Supported nanometric titanium oxide sols as a new efficient photocatalyst. *Journal of Physical Chemistry B*, *109*(42), 19766–19771. <https://doi.org/10.1021/jp051396+>
- Bilba, K., & Ouensanga, A. (1996a). Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugar cane bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *38*(1–2), 61–73. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(96\)00952-7](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(96)00952-7)
- Bilba, K., & Ouensanga, A. (1996b). Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugar cane bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis - J ANAL APPL PYROL*, *38*, 61–73. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(96\)00952-7](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(96)00952-7)

- Brandes, R., Trindade, E. C. A., Vanin, D. F., Vargas, V. M. M., Carminatti, C. A., Al-Qureshi, H. A., & Recouvreux, D. O. S. (2018). Spherical Bacterial Cellulose/TiO₂ Nanocomposite with Potential Application in Contaminants Removal from Wastewater by Photocatalysis. *Fibers and Polymers*, 19(9), 1861–1868. <https://doi.org/10.1007/s12221-018-7798-7>
- Candal, R. J., & Bilmes, S. A. (2011). Semiconductores Con Actividad Fotocatalítica. *Sol. Safe Water*, 9, 79–101.
- Candal, R. J., Bilmes, S. A., & Blesa, M. A. (2001). Semiconductores con actividad fotocatalítica. *Eliminación de Contaminantes Por Fotocatálisis Heterogénea*. Editor: Miguel Blesa, Red CYTED VIII-G, 79–101.
- Chang, R., & Overby, J. (2007). GENERAL CHEMISTRY: The Essential Concepts. In *Development*. <https://doi.org/10.1038/159590b0>
- Cohuo, S. C. P. (2018). *Obtención y modificación de nanocristales de celulosa de residuos de Agave tequilana Weber para la producción de nanorefuerzos para Poli(ácido láctico)*.
- Corredor-rojas, L. M. (2011). *Review of Photocatalytic Materials for Hydrogen Production from H₂S*. 15(1), 171–195.
- Domínguez-Domínguez, M. M., Álvarez-Castillo, A., Granados-Baeza, M., & Hernández-Campos, F. (2012). Estudio de la cinética del pretatramiento e hidrólisis ácida del bagazo de caña de azúcar. *Iberoamericana de Polimeros*, 13(4), 200–211.
- Elias, M. M. C., Ferreira, G. M. D., de Almeida, F. T. R., Rosa, N. C. M., Silva, I. A., Filgueiras, J. G., de Azevedo, E. R., da Silva, L. H. M., Melo, T. M. S., Gil, L. F., & Gurgel, L. V. A. (2019). Synthesis and application of sugarcane bagasse cellulose mixed esters. Part I: Removal of Co²⁺ and Ni²⁺ from single spiked aqueous solutions in batch mode using

- sugarcane bagasse cellulose succinate phthalate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 533, 678–691. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.109>
- Fishman, M. J., & Friedman, L. C. (1985). Sulfide, titrimetric, iodometric. *Methods for the Determination of Inorganic Substances in Water and Fluvial Sediments*, 5, Chapter A1.
- Gao, H., Du, J., & Liao, Y. (2019). Removal of chromium(VI) and orange II from aqueous solution using magnetic polyetherimide/sugarcane bagasse. *Cellulose*, 26(5), 3285–3297. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02301-7>
- Gilcreas, F. W. (2008). Standard methods for the examination of water and waste water. *American Journal of Public Health and the Nations Health*. <https://doi.org/10.2105/ajph.56.3.387>
- Hamad, H., Bailón-García, E., Morales-Torres, S., Carrasco-Marín, F., Pérez-Cadenas, A. F., & Maldonado-Hódar, F. J. (2018). Physicochemical properties of new cellulose-TiO₂ composites for the removal of water pollutants: Developing specific interactions and performances by cellulose functionalization. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 5032–5041. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.043>
- Haolat, J. O., George, A., Issa Suleiman, M., Berthod, M., & Wang, K. (2018). UV-TiO₂ treatment of the cooling water of an oil refinery. *Journal of Water Process Engineering*, 26(October), 176–181. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.10.013>
- Harding, S. E., & Adams, G. G. (2002). *An Introduction to Polysaccharide Biotechnology*. Taylor & Francis.
- Harris, D. C., & Navarro, V. B. (2007). *Análisis químico cuantitativo*. Reverté.
- Hordon, R. M. (2018). Water. *Salem Press Encyclopedia of Science*.

- Kumar, A., Negi, Y. S., Choudhary, V., & Bhardwaj, N. K. (2014). Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste. *Journal of Materials Physics and Chemistry*, 2(1), 1–8. <https://doi.org/10.12691/jmpc-2-1-1>
- Lee, S. M. (1989). *Dictionary of composite materials technology*. Technomic Pub. Co.
- Lejeune, A., & Deprez, T. (2010). *Cellulose: Structure and Properties, Derivatives and Industrial Uses*. Nova Science Publishers, Incorporated.
- Linsebigler, A. L., Lu, Guangquan., & Yates, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, 95(3), 735–758. <https://doi.org/10.1021/cr00035a013>
- Martínez-nodal, P. D. C., Rosa-domínguez, E., Rodrigué-rico, I., & Leiva-mas, J. (2017). Caracterización físico química del bagazo de caña natural utilizado como biosorbente en la remoción de hidrocarburos en agua. *ICIDCA. Sobre Los Derivados de La Caña de Azúcar*, 51(2), 35–39.
- Mills, A., Crow, M., Wang, J., Parkin, I. P., & Boscher, N. (2007). Photocatalytic oxidation of deposited sulfur and gaseous sulfur dioxide by TiO₂ films. *Journal of Physical Chemistry C*, 111(14), 5520–5525. <https://doi.org/10.1021/jp070947o>
- Ohno, T., Sarukawa, K., Tokieda, K., & Matsumura, M. (2001). *Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa , P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases*. 86, 82–86. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3316>
- Pangamol, P., Malee, W., Yujaroen, R., Sae-Oui, P., & Siriwong, C. (2018). Utilization of Bagasse Ash as a Filler in Natural Rubber and Styrene–Butadiene Rubber Composites.

- Arabian Journal for Science and Engineering*, 43(1), 221–227.
<https://doi.org/10.1007/s13369-017-2859-6>
- Peng, H., Li, J., Li, S. S., & Xia, J. B. (2008). First-principles study of the electronic structures and magnetic properties of 3d transition metal-doped anatase TiO₂. *Journal of Physics Condensed Matter*, 20(12). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/12/125207>
- Pinilla, A. (2011). *Effect of chitosan on ageing resistance of biopolymer films based on cassava starch reinforced with modified clay*. Universidad Industrial de Santander.
- Portela-Rodríguez, R. (2008). *Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A*. Universidad de Santiago de Compostela.
- Preedy, V. R. (2015). *Calcium: Chemistry, Analysis, Function and Effects*. Royal Society of Chemistry.
- Rodríguez, R. P. (2009). *Eliminación fotocatalítica de H₂S en aire mediante TiO₂ soportado sobre sustratos transparentes en el UV-A*. Editorial CIEMAT.
- Rodríguez-Díaz, J. M., García, J. O. P., Sánchez, L. R. B., da Silva, M. G. C., da Silva, V. L., & Arteaga-Pérez, L. E. (2015). Comprehensive Characterization of Sugarcane Bagasse Ash for Its Use as an Adsorbent. *Bioenergy Research*, 8(4), 1885–1895.
<https://doi.org/10.1007/s12155-015-9646-6>
- Rolere, S., Liengprayoon, S., Vaysse, L., Sainte-Beuve, J., & Bonfils, F. (2015). Investigating natural rubber composition with Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy: A rapid and non-destructive method to determine both protein and lipid contents simultaneously. *Polymer Testing*, 43, 83–93.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.02.011>

- Said, A. E. A. A., Aly, A. A. M., Goda, M. N., Abd El-Aal, M., & Abdelazim, M. (2018). Modified Sugarcane Bagasse with Tartaric Acid for Removal of Diazonium Blue from Aqueous Solutions. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(6), 2424–2433. <https://doi.org/10.1007/s10924-017-1136-9>
- Salas, G. (2005). *Eliminación de sulfuros por oxidación en el tratamiento residual de una curtiembre* (Vol. 8). Universidad Nacional Mayor de San Marcos.
- Shimolin, A. J., Sobina, A. V., & Zyskin, V. M. (2017). Potassium iodate purity determination by high precision coulometric titration: New measurement procedure implementation. *Proceedings - 2017 2nd International Ural Conference on Measurements, UralCon 2017, 2017-Novem*, 311–315. <https://doi.org/10.1109/URALCON.2017.8120729>
- Stanier, R. Y., & Villanueva, J. R. (1996). *Microbiología*. Reverté.
- Tasakorn, P., & Amatyakul, W. (2008). Photochemical reduction of molecular weight and number of double bonds in natural rubber film. In *Korean J. Chem. Eng* (Vol. 25, Issue 6).
- Thiruvengkatachari, R., Vigneswaran, S., & Moon, I. S. (2008). *JOURNAL REVIEW A review on UV/ TiO₂ photocatalytic oxidation process*. 25(1), 64–72.
- Umbarila-ortega, M. F., Prado-rodríguez, J. S., & Agudelo-valencia, R. N. (2019). *Remoción de sulfuro empleando ozono como agente oxidante en aguas residuales de curtiembres*. 28(51), 25–38.
- van der Maarel, J. R. C. (2007). *Introduction to Biopolymer Physics*. World Scientific.
- Villamil, S. (2017). *Análisis del estado actual que presenta el transporte fluvial de carga en los principales ríos de Colombia*. Universidad Nacional Abierta y a Distancia.
- Wen, B., Hao, Q., Yin, W. J., Zhang, L., Wang, Z., Wang, T., Zhou, C., Selloni, A., Yang, X., & Liu, L. M. (2018). Electronic structure and photoabsorption of Ti³⁺ ions in reduced anatase

and rutile TiO₂. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(26), 17658–17665.
<https://doi.org/10.1039/c8cp02648c>

Zhang, Y. C., Yang, M., Zhang, G., & Dionysiou, D. D. (2013). HNO₃-involved one-step low temperature solvothermal synthesis of N-doped TiO₂ nanocrystals for efficient photocatalytic reduction of Cr(VI) in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142–143, 249–258. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.05.023>