



Alternativas ambientales para la remoción de cromo hexavalente en residuos líquidos de los laboratorios especializados de la Universidad de Nariño

**Gloria Sandra Espinosa Narvárez
Genny Alejandra Mera Córdoba**

Universidad de Manizales
Facultad de Ciencias Contables, Económicas y Administrativas
Maestría en Desarrollo Sostenible y Medio Ambiente
Manizales, Colombia

2015

Alternativas ambientales para la remoción de cromo hexavalente en residuos líquidos de los laboratorios especializados de la Universidad de Nariño

Gloria Sandra Espinosa Narváz
Geny Alejandra Mera Córdoba

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Desarrollo Sostenible y Medio Ambiente

Director:

Dr. Walter Murillo Arango

Línea de Investigación:

Biosistemas Integrados

Universidad de Manizales

Facultad de Ciencias Contables, Económicas y Administrativas

Maestría en Desarrollo Sostenible y Medio Ambiente

Manizales, Colombia

2015

Dedicado a:

Dios, padre del cielo.

*A mis padres y hermana, por su compañía y apoyo
en esta etapa de mi formación.*

Genny Mera

*La memoria de mi padre y la presencia constante y
fortalecedora de mi familia.*

Sandra Espinosa

Agradecimientos

Dr. Walter Murillo Arango, Director del trabajo de investigación.

Dr. Jhon Fredy Betancur, Director de Línea Biosistemas Integrados.

M.Sc. Alvaro Edmundo Burbano Montenegro, Asesor estadístico.

M.Sc. Víctor Jaramillo, Investigador Centro de Estudios de Desarrollo Regional y Empresarial, Universidad de Nariño.

M.Sc. German Chaves Jurado, Jefe de Laboratorios Universidad de Nariño.

M.Sc. Carlos Córdoba Barahona, Director Grupo de Investigación en Materiales Universidad de Nariño.

Tecnóloga Química María del Rosario Carreño Castellanos, Coordinadora Laboratorio de Suelos e Insumos Agrícolas Universidad de Nariño.

M.Sc. Jesús Romo, Docente Departamento de Química Universidad de Nariño.

Dr. Jesús Castillo, Docente Departamento de Recursos Naturales y Sistemas Agroforestales Universidad de Nariño.

Jhon Burbano, estudiante de Química Universidad de Nariño, pasante del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional Cinvestav, Unidad Querétaro, México.

Jonathan Borja, estudiante de Química Universidad de Nariño, joven investigador.

Técnico Andrés Quintero Ceballos, Laboratorios Universidad de Nariño.

Resumen

Los residuos peligrosos poseen características corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas, inflamables, infecciosas o radioactivas que representan un riesgo para la salud y el medio ambiente, y su adecuado manejo debe ser responsabilidad de quien los produce. En los Laboratorios Especializados de la Universidad de Nariño se generan residuos de cromo hexavalente, compuesto altamente cancerígeno y de importancia ambiental que requiere un manejo especial para su eliminación. Actualmente, no se ha implementado un método alternativo para su tratamiento sin el impacto del proceso químico convencional. En esta investigación, se evaluaron dos alternativas ambientales para la remoción de cromo hexavalente en residuos líquidos de laboratorio, la fotocatalisis heterogénea empleando TiO_2 como catalizador y la bioadsorción utilizando cáscara de plátano verde como bioadsorbente. Se utilizó un diseño factorial 2^3 con niveles alto y bajo, para optimizar las variables pH (1,5), cantidad fotocatalizador (0,5 g) y tiempo de irradiación (60 minutos) para el proceso de fotocatalisis y pH (1,5), cantidad de bioadsorbente (1 g) y tiempo de contacto (60 minutos) para la bioadsorción. Se obtuvieron porcentajes de remoción del $96,07 \pm 0,65$ % para fotocatalisis y del $99,94\% \pm 0,01$ para el proceso de bioadsorción, partiendo de una concentración de 1.634 mg/L de Cr(VI) en los residuos líquidos, obteniendo un mejor desempeño la bioadsorción con un nivel de confianza del 95%. De igual forma, esta alternativa presentó la mejor viabilidad técnica y ambiental con un 89% comparada con un 62% de la fotocatalisis, así como los menores costos. Ambos procesos se presentan como una opción ambientalmente sostenible para la eliminación de Cr(VI) dentro de la gestión de residuos peligrosos.

Palabras clave: fotocatalisis, bioadsorción, cromo hexavalente.

Abstract

Hazardous wastes have corrosive, reactive, explosive, toxic, flammable, infectious or radioactive characteristics that represent a risk to health and the environment, and its appropriate management must be the responsibility of those who produce them. In the Specialized Laboratories at the Universidad de Nariño, hexavalent chromium wastes are generated, being a highly carcinogenic and environmentally significant compound that requires special handling for disposal. Currently, it has not been implemented an alternative method for treatment without the impact of conventional chemical process. In this research, two environmental alternatives for removal of hexavalent chromium in laboratory liquid wastes were evaluated, heterogeneous photocatalysis using TiO_2 as catalyst and biosorption using green banana peel as bioadsorbent. It was used a 2^3 factorial design with high and low levels to optimize the variables pH (1.5), photocatalyst amount (0,5g) and irradiation time (60 minutes) for photocatalysis process and pH (1,5), bioadsorbent amount (1 g) and contact time (60 minutes) for biosorption. Removal percentages of $96,07 \pm 0,65\%$ for photocatalysis and $99,94\% \pm 0,01$ for the biosorption process were obtained, with an initial concentration of 1.634 mg / L of Cr (VI) in the liquid waste, the biosorption obtained a better performance with a level of confidence of 95%. Similarly, this alternative presented the best technical and environmental viability with 89% compared with 62% of photocatalysis and the lower costs. Both processes are presented as an environmentally sustainable option for the removal of Cr (VI) in the management of hazardous wastes.

Keywords: biosorption, photocatalysis, hexavalent chromium.

Contenido

Pág.

Resumen V

Lista de figuras.....X

Lista de tablas.....XI

Lista de Símbolos y abreviaturas.....XII

Introducción 14

1. Marco teórico..... 17

1.1 Políticas ambientales para la gestión de residuos químicos y vertimientos..... 17

1.2 Residuos peligrosos..... 19

1.3 Residuos de cromo hexavalente 19

1.4 Alternativas en la remoción de cromo hexavalente 20

1.5 Alternativas ambientales 21

1.5.1 Fotocatálisis heterogénea 21

1.5.2 Bioadsorción..... 25

1.6 Métodos analíticos..... 30

1.6.1 Difracción de rayos X (DRX)..... 30

1.6.2 Espectrofotometría de absorción Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) 30

1.6.3 Espectrofotometría de absorción atómica (EAA)..... 31

1.6.4 Espectrofotometría de absorción ultravioleta visible (UV/VIS) 31

2. Antecedentes investigativos 32

2.1 Desarrollo investigativo sobre fotocatalisis heterogénea 32

2.2 Desarrollo investigativo sobre bioadsorción..... 35

3. Abordaje metodológico 42

3.1 Cuantificación de Cr(VI) y cromo total 42

3.2 Caracterización de los residuos líquidos generados en los laboratorios 42

3.3 Fotocatálisis heterogénea 42

3.3.1 Selección y caracterización del fotocatalizador 42

3.3.2 Optimización de variables en la reducción fotoquímica de Cr(VI)..... 42

3.3.3 Evaluación del fotocatalizador comercial en la reducción del cromo hexavalente en los residuos de laboratorio..... 43

3.3.4 Recuperación del fotocatalizador comercial..... 43

3.4	Bioadsorción	43
3.4.1	Selección del biomaterial adsorbente	43
3.4.2	Caracterización del biomaterial	44
3.4.3	Optimización de variables en la bioadsorción de cromo hexavalente	44
3.4.4	Evaluación del bioadsorbente en la remoción del cromo hexavalente en los residuos de laboratorio.....	44
3.5	Diseño experimental y análisis estadístico	44
3.5.1	Diseño factorial	44
3.5.2	Comparación de los dos métodos.....	46
3.6	Viabilidad técnica y ambiental de los métodos de remoción de cromo hexavalente .	47
4.	Resultados y discusión	48
4.1	Curva patrón de Cr(VI)	48
4.2	Caracterización de los residuos líquidos de cromo generados en los laboratorios.....	48
4.3	Fotocatálisis heterogénea.....	49
4.3.1	Caracterización por difracción de rayos X.....	49
4.3.2	Optimización de variables en la reducción fotoquímica de Cr(VI).....	50
4.3.3	Evaluación del fotocatalizador comercial en la reducción del cromo hexavalente en los residuos de laboratorio.....	53
4.3.4	Recuperación del fotocatalizador comercial.....	53
4.4	Bioadsorción	53
4.4.1	Selección del biomaterial adsorbente	53
4.4.2	Caracterización del bioadsorbente CPV.....	55
4.4.3	Optimización de variables en la bioadsorción de cromo hexavalente	56
4.4.5	Evaluación del bioadsorbente CPV en la remoción del cromo hexavalente en los residuos de laboratorio	60
4.5	Viabilidad técnica y ambiental de los métodos de remoción de cromo hexavalente .	61
4.5.1	Prueba t para comparación de medias	61
4.5.2	Matriz de viabilidad técnica y ambiental	61
4.5.3	Costos.....	63
5.	Conclusiones y recomendaciones	68
5.1	Conclusiones	68
5.2	Recomendaciones.....	69
A.	Anexo: Curva patrón Cr (VI), método colorimétrico No. 22 3500-Cr B de la Apha (Rice, Baird, Eaton & Clesceri, 2012)	70
B.	Anexo: Análisis de varianza de la curva patrón de Cr (VI)	71
C.	Anexo: Optimización de variables en la fotocatalisis heterogénea.....	72
D.	Anexo: Análisis de varianza para % de reducción de Cr (VI) por Fotocatálisis heterogénea	73
E.	Anexo: Reducción de Cr(VI) en residuos líquidos por fotocatalisis heterogénea	74
F.	Anexo: Análisis estadístico para % de reducción de Cr (VI) en la selección del biomaterial	75
G.	Anexo: Matriz de diseño para optimización de variables en la bioadsorción	76

H. Anexo: Análisis de varianza para % reducción de Cr(VI) bioadsorción	77
I. Anexo: Remoción de Cr(VI) en residuos líquidos por bioadsorción	78
J. Anexo: Comparación de medias bioadsorción y fotocátalisis.....	79
K. Anexo: Criterios de calificación para cada ítem de evaluación de la viabilidad técnica y ambiental.....	80
Bibliografía.	83

Lista de figuras

Pág.

Figura 1-1: Reacciones del Cr(VI) y Cr(III) (Hawley, <i>et al.</i> , 2004).	21
Figura 1-2: Representación gráfica de fotocatalisis heterogénea (Blanco, <i>et al.</i> , 2001).	22
Figura 1-3: Estructuras cristalinas del dióxido de titanio (a) anatasa, (b) rutilo y (c) brokita (Acosta, 2013).	24
Figura 1-4: Proceso de bioadsorción (Shafique, <i>et al.</i> , 2011).	27
Figura 4-1: Residuos de cromo generados en los Laboratorios Especializados de la Universidad de Nariño.	49
Figura 4-2: Patrón de difracción de rayos X de óxido de titanio (TiO ₂) comercial.....	50
Figura 4-3: Optimización de variables para la reducción de Cr(VI) por Fotocatalisis heterogénea.	51
Figura 4-4: Análisis de superficie de respuesta para Fotocatalisis heterogénea.....	51
Figura 4-5: Residuos orgánicos de CPV, CPM, PM, PA y CN.....	54
Figura 4-6: Selección del bioadsorbente.....	54
Figura 4-7: Curva de análisis granulométrico del bioadsorbente CPV.....	55
Figura 4-8: Análisis granulométrico del bioadsorbente CPV.	55
Figura 4-9: Caracterización por IR de la biomasa CPV.	56
Figura 4-10: Proceso de bioadsorción de Cr(VI) con CPV.	57
Figura 4-11: Análisis de superficie de respuesta para bioadsorción.....	57
Figura 4-12: Caracterización por IR de la biomasa CPV antes y después del proceso de adsorción.	59

Lista de tablas

Pág.	
	Tabla 1-1: Generalidades de los residuos de Cr(VI). 20
	Tabla 4-1: Caracterización de los residuos de cromo. 49
	Tabla 4-2: Optimización de variables en fotocatalisis..... 51
	Tabla 4-3: Porcentaje de remoción de Cr(VI) con cada bioadsorbente 54
	Tabla 4-4: Optimización de variables en la remoción de Cr(VI)..... 57
	Tabla 4-5: Puntajes para calificación de los ítems. 61
	Tabla 4-6: Matriz de calificación de los ítems de evaluación para las alternativas ambientales fotocatalisis y bioadsorción..... 62
	Tabla 4-7: Inversión fotocatalisis. 64
	Tabla 4-8: Costos fotocatalisis..... 65
	Tabla 4-9: Inversión bioadsorción..... 65
	Tabla 4-10: Costos bioadsorción..... 66

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
X_1	Factor pH	Unidades de pH	Ec. 3-1
X_2	Factor cantidad de fotocatalizador	g	Ec. 3-1
X_3	Factor tiempo de irradiación	s	Ec. 3.1
X_1	Factor pH	Unidades de pH	Ec. 3-2
X_2	Factor cantidad de bioadsorbente	g	Ec. 3-2
X_3	Factor tiempo de contacto	s	Ec. 3-2
y	Variable respuesta	mg/L	Ec. 3-1, 3-2
$h^+(BV)$	Huecos de la Banda de Valencia	1	Ec. 1-1
$e^-(BC)$	Electrones de la Banda de Conducción	1	Ec. 1-1
A	Aceptor de electrones	1	Ec. 1-2
D	Donador de electrones	1	Ec. 1-3
$h\nu$	Energía	1	Ec. 1-1
pzc	Punto isoeléctrico	1	Ec. 4-3

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
β_j	Coeficiente de regresión para cada factor	1	Ec. 3-1, 3-2
ε	Componente del error	1	Ec. 3-1, 3-2
μ	Promedio de la remoción de cromo	%	Ec. 3-3, 3-4

Superíndices

Superíndice	Término
k	Exponente, factores en diseño factorial

Abreviaturas

Abreviatura	Término
CN	Cáscara de Naranja
CPM	Cáscara de Plátano Maduro
CPV	Cáscara de Plátano Verde
DRX	Difracción de Rayos X

Abreviatura	Término
<i>FTIR</i>	Espectroscopía Infrarrojo con Transformada de Fourier
<i>ICDD</i>	International Centre for Diffraction Data
<i>PA</i>	Pepa de Aguacate
<i>PM</i>	Pepa de Mango
<i>ppb</i>	Partes por billón
<i>UV</i>	Ultravioleta

Introducción

Uno de los campos que preocupa al desarrollo humano y su relación con el ambiente es la generación de residuos y su adecuado tratamiento, debido a que toda actividad del hombre los produce, impactando negativamente sobre el ambiente. Algunos de estos residuos son clasificados como peligrosos y pueden afectar el ecosistema, por lo que los generadores tienen la responsabilidad de realizar las acciones necesarias para que no ocasionen daños a su entorno (Gómez, 2012).

Un residuo peligroso posee propiedades corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas, inflamables, infecciosas o radiactivas que pueden causar riesgos, daños o efectos no deseados, directos o indirectos, a la salud humana y el ambiente (Ley 1252, 2008). Según el diagnóstico nacional de generación de residuos peligrosos en el sector educativo, de investigación y laboratorios se evidencia poca información disponible, los residuos generados no son identificados ni cuantificados y tampoco se cuenta con sistemas de tratamiento (Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo, 2005). Sin embargo, algunas instituciones tienen estudios para el diseño de soluciones a estos problemas, comprendiendo desde el diagnóstico y la caracterización hasta opciones de tratamiento, presentados en planes de gestión integral de residuos peligrosos (Guarín, Rueda & Pérez, 2010), manuales de procedimientos (Díez, 2012) y publicaciones (Berrio, Beltrán, Agudelo & Cardona, 2012).

La Sección de Laboratorios de la Universidad de Nariño ofrece a través de los Laboratorios Especializados, la prestación de servicios de análisis de suelos agrícolas, aguas y bromatológicos, entre otros. Estos servicios son de gran impacto en la región por su trayectoria a lo largo de más de 30 años, la confiabilidad de sus resultados respaldada en un sistema de gestión de calidad, la recertificación de los tres laboratorios y la acreditación de algunos parámetros. Los procesos analíticos desarrollados en los Laboratorios no son ajenos a la generación de residuos peligrosos,

dentro de éstos, los residuos de cromo hexavalente son de interés especial por su asociación con la generación de cáncer en humanos y animales y su toxicidad para el medio acuático (IARC, 2012). Se hace evidente que la búsqueda de alternativas para eliminar los compuestos altamente tóxicos de los desechos constituye un especial interés para los investigadores en esta área.

En los Laboratorios de la Universidad de Nariño no está implementado un procedimiento para el tratamiento de estos residuos. Se han hecho algunos ensayos de reducción de cromo hexavalente por métodos químicos y posterior precipitación como hidróxido, generando una reacción exotérmica que libera gases tóxicos (Mañunga, 2010), que se constituyen en un problema ambiental adicional. La falta de un método adecuado para el tratamiento de residuos de cromo hexavalente conlleva a una acumulación de los volúmenes generados. Se suma a esto, que en la región no existe ninguna empresa que ofrezca el servicio de desactivación y tratamiento de residuos químicos de laboratorio.

En este sentido, la fotocatalisis heterogénea se presenta como una alternativa para el tratamiento de aguas contaminadas con productos no biodegradables como el cromo; constituyendo una tecnología limpia al transformarlos en otras especies de menor toxicidad (Hidalgo, 2000). Este método ambiental involucra el uso de fotocatalizadores ideales, capaces de dar lugar a reacciones más eficientes y selectivas, que permiten eliminar subproductos y otros compuestos de desecho de las reacciones convencionales y que pueden ser recuperados del medio de reacción para ser reutilizados (Pey, 2008).

Se ha venido incrementando el número de publicaciones, en las que se destaca el empleo del TiO_2 , semiconductor que cumple con las características de un fotocatalizador ideal y los principios de la química verde. El TiO_2 es un semiconductor inocuo que opera a temperatura ambiente en condiciones suaves y con bajo consumo energético; actúa bajo la acción de luz ultravioleta que puede ser luz solar, de manera limpia, y no agota su fotoactividad tras una única utilización por lo que puede ser reutilizado durante un largo periodo de tiempo (Peiró, 2013).

Otra de las alternativas a los métodos convencionales que se plantea en este estudio es la bioadsorción, una biotecnología promisoría para la remoción de contaminantes en solución,

debido a su eficiencia, simplicidad y disponibilidad de biomasa (Gadd, 2009) basada en las propiedades de captación de metales pesados de ciertos materiales naturales de origen biológico (Volesky, 1990), o subproductos de la industria, utilizados como adsorbentes de bajo costo (Bailey, Olin, Bricka & Adrian, 1999).

Como una contribución al manejo de los residuos líquidos de cromo hexavalente en los Laboratorios Especializados de la Universidad de Nariño, con una visión de gestión del riesgo en el marco del desarrollo sostenible, en esta investigación se evaluaron dos alternativas de tecnologías limpias para la remoción de este metal. Se optimizaron las condiciones experimentales por fotocatalisis heterogénea y por bioadsorción y se determinó la influencia de las variables de seguimiento en la reducción y bioadsorción del cromo hexavalente; así mismo, se estableció la viabilidad técnica y ambiental y los costos de las dos tecnologías a escala de laboratorio.

1. Marco teórico

1.1 Políticas ambientales para la gestión de residuos químicos y vertimientos

A nivel mundial y por iniciativas surgidas desde la Conferencia de las Naciones Unidas sobre el Medio Ambiente, con las Cumbres de la Tierra en Estocolmo 1972, Rio de Janeiro 1992, Johannesburgo 2002 y Nueva York 2005, se han venido estableciendo marcos de acción para que los países generen políticas encaminadas a una gestión racional de los productos químicos tóxicos peligrosos y la prevención de su tráfico internacional. Estas Cumbres dieron origen al Enfoque Estratégico para la Gestión Internacional de Sustancias Químicas, el cual se formalizó en la Conferencia Internacional sobre la Gestión de Productos Químicos en el 2006 (López, Suárez, Hoyos & Montes, 2012).

Durante estos años, se han establecido convenios internacionales para la gestión de sustancias químicas, como los de Estocolmo sobre compuestos orgánicos persistentes, Rotterdam sobre el procedimiento de consentimiento fundamentado previo; Viena para la protección de la capa de ozono y Basilea sobre control de movimientos transfronterizos de desechos peligrosos (López, *et al.*, 2012).

En Colombia, el manejo y protección de los recursos naturales y el medio ambiente, se ha caracterizado por la evolución de la legislación ambiental, la cual ha sido parcialmente influenciada por la política internacional. Los elementos de la política ambiental que orientan el marco de acción en el país, se encuentran consagrados en la Constitución de 1991, la cual estableció la función ecológica de la propiedad, señaló los deberes ambientales del Estado, los derechos ambientales de los ciudadanos, ordenó la formulación de políticas ambientales como parte del Plan Nacional de

Desarrollo e introdujo la noción de desarrollo sostenible como meta para la sociedad (Sánchez, 2002). Las políticas ambientales establecidas desde el Plan Nacional de Desarrollo, se renuevan cada cuatro años, plantean objetivos como promover una producción limpia, desarrollar una gestión ambiental sostenible y orientar comportamientos poblacionales (Red de Desarrollo Sostenible, 2013).

No obstante, Colombia cuenta con referentes históricos desde 1974, en relación con la normatividad ambiental y control de vertimientos, expidiendo el Código Nacional de los Recursos Naturales Renovables y de Protección al Medio Ambiente en 1974, la Ley 9 de 1979 o Código Sanitario Nacional, la Ley 99 de 1993 que establece normas generales sobre protección al medio ambiente, así como el Decreto 1594 de 1984 que contempla en el Capítulo VI, Del vertimiento de los residuos líquidos, Artículo 84, que los residuos líquidos de laboratorios deben ser sometidos a tratamiento especial (Código Nacional de Recursos Naturales Renovables y de Protección al Medio Ambiente, 2002). La Ley 1252 (2008) *Por la cual se dictan normas prohibitivas en materia ambiental, referentes a los residuos y desechos peligrosos y se dictan otras disposiciones*, Capítulo 2, Artículo 7 Responsabilidad del Generador, establece que: *“El generador será responsable de los residuos peligrosos que él genere”*.

En el año 2010, el entonces Ministerio de Ambiente y Desarrollo Territorial expidió el Decreto 3930, que reglamenta parcialmente la Ley 9 de 1979 y el Decreto-Ley 2811 de 1974 en cuanto a usos del agua y residuos líquidos y promueve mecanismos para la reconversión a tecnologías limpias en la gestión de vertimientos. En relación con la gestión de sustancias químicas, el Perfil Nacional de Sustancias Químicas es un instrumento de enfoque estratégico para este fin, integrándolas al medio ambiente y la salud humana (López, *et al.*, 2012); este documento plantea la preocupación por el uso y disposición de sustancias químicas en Colombia.

En el año 2013, el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible divulgó el Plan de Acción Nacional para la gestión de sustancias químicas en Colombia 2013-2020, de acuerdo con las principales problemáticas nacionales identificadas: gobernanza, creación de cooperación y capacidad técnica, conocimiento e información y reducción de los riesgos. El Plan se orienta a cumplir los compromisos enunciados en la Declaración de Dubái sobre gestión de productos químicos a nivel internacional y el objetivo establecido en el Plan de Aplicación de las Decisiones de la Cumbre Mundial sobre el

Desarrollo Sostenible, el cual plantea que para 2020 los productos químicos se utilicen y produzcan reduciendo al mínimo los efectos adversos de importancia en la salud humana y el medio ambiente.

En marzo de este año, el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible presentó el decreto 631 que busca reducir y controlar las sustancias contaminantes que llegan a los cuerpos de agua naturales o artificiales de agua dulce y al sistema de alcantarillado público, para mejorar la calidad del agua y trabajar en la recuperación ambiental de las arterias fluviales del país (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2015).

1.2 Residuos peligrosos

En el decreto 4741 del 30 de diciembre de 2005 (Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial, 2005) *por el cual se reglamenta parcialmente la prevención y manejo de los residuos o desechos peligrosos generados en el marco de la gestión integral*, se define un Residuo o Desecho Peligroso como aquel que por sus características corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas, inflamables, infecciosas o radiactivas puede causar riesgo o daño para la salud humana y el ambiente.

Desde el año 2007 se está organizando la información sobre residuos peligrosos en Colombia. En relación con la generación y gestión de estos residuos, en el año 2010 se reportaron en el país 104,7 toneladas de desechos con compuestos de cromo hexavalente, de los cuales 61,5 se llevaron a disposición final, esto refleja que no se han implementado suficientes alternativas de manejo y disposición final de estos residuos (López, *et al.*, 2012).

1.3 Residuos de cromo hexavalente

La presencia de metales pesados en cuerpos acuáticos constituye un problema grave de contaminación. La mayor fuente de estos metales es la descarga inadecuada de aguas de desecho industrial. Para el caso del cromo hexavalente, estos efluentes se deben tratar con el fin de minimizar su concentración, considerando el gran impacto ambiental que generan, aunque los métodos disponibles para su remoción no son tan eficientes (Gil, Cabrera & Jaramillo, 2003). En la tabla 1-1 se relacionan las características, fuentes e impactos sobre la salud y el medio ambiente del Cr(VI).

Tabla 1-1: Generalidades de los residuos de Cr(VI).

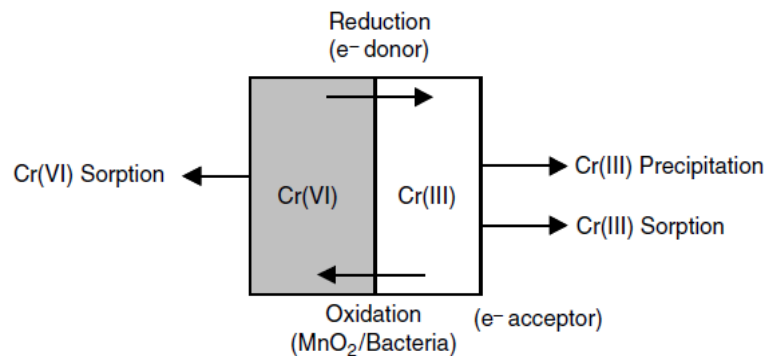
Residuos de Cr(VI)	
Características	Segundo estado de oxidación más estable del cromo (IARC, 2012); se encuentra generalmente bajo la forma de aniones cromato o dicromato solubles, los cuales son muy tóxicos debido a su alto poder oxidante (Gil, <i>et al.</i> , 2003).
Fuentes	Contaminante ampliamente difundido en el ambiente proveniente de industrias metalúrgicas, de cromado y químicas principalmente (Gil, <i>et al.</i> , 2003).
Efectos en la salud	Puede ocasionar cáncer de pulmón y nasal, daños en la membrana de la mucosa nasal, perforación del tabique nasal y asma, dermatitis, reacciones de hipersensibilidad, eczema, y daños en el hígado o riñón. Además es mutagénico y tóxico para el desarrollo (Occupational Safety and Health Administration Osha, 2009 & Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2012).
Efectos sobre medio ambiente	Persistencia ambiental y habilidad para inducir una variedad de efectos adversos en los sistemas biológicos; asociado con la presencia de anomalías en varios peces a niveles fisiológico, histológico, bioquímico, enzimático y genético (Velma, Vutukuru & Tchounwou, 2009).

1.4 Alternativas en la remoción de cromo hexavalente

Los tratamientos para la remoción del cromo involucran transformaciones químicas (oxidación-reducción, adsorción y precipitación) y biológicas (reacciones de oxidación-reducción enzimáticas llevadas a cabo por micro organismos y fitorremediación) o procesos de remediación físicos. Estos últimos separan el Cr(VI) del medio contaminado usando resinas de intercambio iónico o carbón activado granular, y/o aislando la contaminación usando barreras físicas (Hawley, Deeb, Kavanaugh & Jacobs, 2004).

El Cr(VI) es más móvil que el Cr(III) y más difícil de remover de soluciones acuosas. Las reacciones que ocurren en la oxidación y reducción del cromo se presentan en la figura 1-1, las que en asociación con procesos de sorción y precipitación son la base para los tratamientos químicos y biológicos utilizados para influir en el balance entre el Cr(III) y el Cr(VI) como estrategias de remediación del cromo (Hawley, *et al.*, 2004).

Figura 1-1: Reacciones del Cr(VI) y Cr(III) (Hawley, *et al.*, 2004).



Se han empleado diferentes técnicas para la purificación de aguas residuales que contienen cromo, incluyendo tratamientos fisicoquímicos, ósmosis inversa, evaporación e intercambio iónico. Entre estas técnicas, el tratamiento fisicoquímico es el más aplicado y se considera también como el más económico. Este método involucra dos etapas: en primer lugar la reducción química del Cr(VI) a Cr(III) utilizando generalmente metabisulfito de sodio como agente reductor, y en segundo lugar el Cr(III) se precipita como hidróxido de cromo, generando una gran cantidad de lodos que requieren un tratamiento posterior (Ayuso, García-Sánchez & Querol, 2006). Otra alternativa es el método electroquímico en el cual se da la descomposición de sustancias químicas en solución conductoras de la corriente eléctrica a través de reacciones de óxido-reducción, en este caso el cátodo cede electrones y genera la reducción del metal (Gil, 2012).

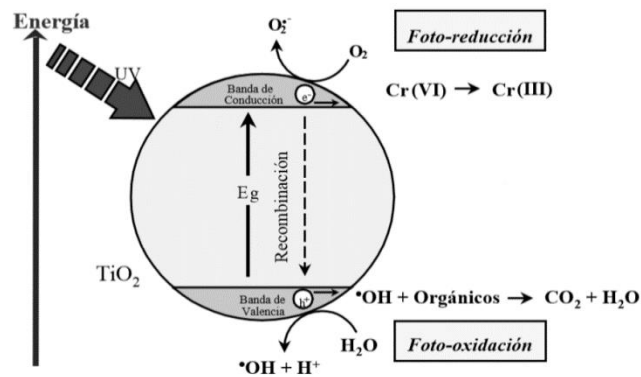
1.5 Alternativas ambientales

1.5.1 Fotocatálisis heterogénea

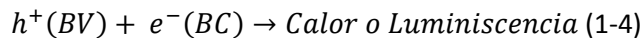
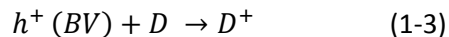
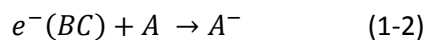
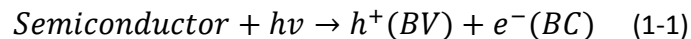
Es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante visible o ultravioleta, por un sólido fotocatalizador heterogéneo que normalmente es un semiconductor de banda ancha. En la región interfacial entre el sólido excitado y la solución tienen lugar reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes sin que el catalizador sufra cambios químicos. La fuerza impulsora de este proceso de transferencia electrónica en la interfaz es la diferencia de energía entre los niveles del semiconductor y el potencial redox de las especies adsorbidas (Doménech, Jardim & Litter, 1998).

La iluminación de un sólido semiconductor con luz de energía mayor o igual a la diferencia de energía (band gap) entre la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC), permite la generación de una población de electrones en la BC y consecuentemente un defecto o “huecos positivos” en la BV. Este par hueco-electrón puede interactuar con las especies presentes en el medio acuoso produciendo reacciones de oxidación por sustracción de electrones por parte de los huecos positivos, y reacciones de reducción por medio de los electrones fotogenerados en la banda de conducción de acuerdo con la figura 1-2 (Blanco, *et al.*, 2001).

Figura 1-2: Representación gráfica de fotocatalisis heterogénea (Blanco, *et al.*, 2001).



Las etapas del proceso fotocatalítico pueden ser representadas por la siguiente secuencia de reacciones:



De acuerdo con Khalil, Mourad & Rophael (1998) y Lin, Wei & Rajeshwar (1993) en la reacción 1-1 se produce la excitación fotónica del catalizador generándose el par hueco electrón; en la reacción 1-2, A corresponde a una especie aceptora de electrones que en este caso particular se refiere al Cr(VI) que se puede reducir a Cr^{+3} y en la reacción 1-3, D corresponde a una especie donadora de electrones que se pueda oxidar por cesión electrónica hacia los huecos. En general esta especie D

puede ser algún compuesto orgánico o inorgánico que esté presente simultáneamente con el cromo hexavalente. Finalmente, y como un procesos no deseado, está la recombinación (reacción 1-4) del par hueco-electrón el que de acuerdo con el mecanismo de relajación puede producir calor o luminiscencia.

La reacción fotocatalítica de cromo hexavalente procede con más facilidad a pH bajo porque la reacción neta consume protones; de otra parte, el uso de condiciones neutras o alcalinas favorece la precipitación e inmovilización del Cr (III) como hidróxido, permitiendo separar fácilmente el Cr (III) del catalizador. La fotocatalisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar distintos tipos de contaminantes, incluso mezclas de estos (Doménech, *et al.*, 1998).

▪ Factores que influyen en la actividad fotocatalítica

Existen múltiples factores que afectan la actividad del fotocatalizador. En primer lugar, el valor de la energía del *band gap* del semiconductor, que determina la menor longitud de onda a partir de la cual éste absorbe la luz; así mismo, la intensidad de la luz incidente y la velocidad de difusión de las especies redox del seno de la disolución a la superficie del semiconductor. Además, diversas muestras de un mismo tipo de material semiconductor pueden exhibir diferentes actividades fotocatalíticas. Esto se atribuye a variaciones en morfología, fases cristalinas presentes, tamaño de partícula, área superficial específica, propiedades ácido-base superficiales y porosidad (Hidalgo, 2000).

El tamaño de los agregados de partículas juega un papel importante en la fotoactividad. Por un lado, un mayor tamaño de partícula facilita la separación posterior del catalizador del medio. Así mismo, el área superficial específica del catalizador también será un parámetro importante, ya que como se ha expuesto, la fotocatalisis es un proceso de superficie. Por lo tanto serán deseables altas áreas superficiales para que el sustrato pueda tener acceso al máximo número de centros activos (Hoffman, *et al.*, 1995).

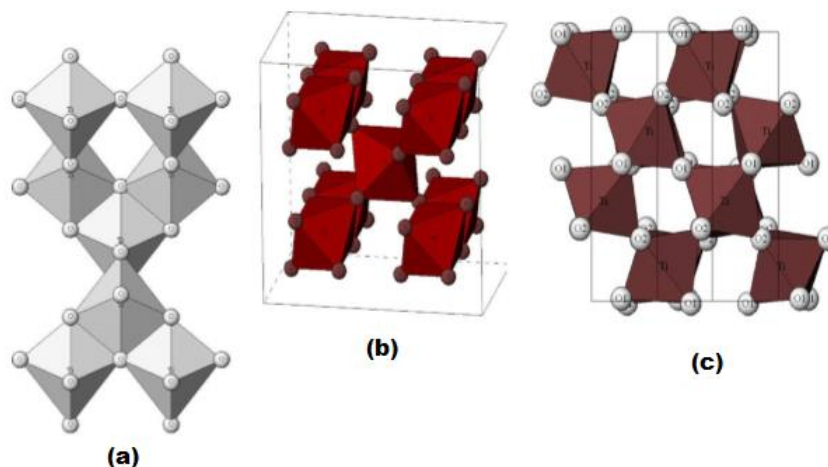
▪ Ventajas de la fotocatalisis heterogénea

Doménech *et al.* (1998) y Cámara (2012) mencionan que la fotocatalisis heterogénea tiene ciertas ventajas sobre otros métodos convencionales para la eliminación de contaminantes: es capaz de transformar químicamente el contaminante y conseguir su mineralización completa; usualmente no genera lodos que a la vez requieren de un proceso de tratamiento y/o disposición; sirve para tratar contaminantes a bajas concentraciones (ppb); no se forman subproductos de reacción o se forman en baja concentración; en muchos casos, consume mucha menos energía que otros métodos y permite transformar contaminantes refractarios en productos tratables posteriormente por procesos más económicos como el tratamiento biológico.

▪ Fotocatalisis empleando dióxido de titanio TiO_2 como catalizador

El TiO_2 existe como tres estructuras polimorfas; anatasa, rutilo y brokita (Figura 1-3) (Nolan, Seery & Pillai, 2009). La fuente principal y la más estable es el rutilo. Aun cuando la anatasa y brokita pueden transformarse en rutilo, tales reacciones no ocurren de manera espontánea a temperaturas y presiones ambientales. La entalpía de la transformación anatasa y brokita a rutilo es baja, puesto que cinéticamente son estables (Ardila & Zarate, 2009).

Figura 1-3: Estructuras cristalinas del dióxido de titanio (a) anatasa, (b) rutilo y (c) brokita (Acosta, 2013).



Las diferencias estructurales confieren tanto a la anatasa como al rutilo propiedades fisicoquímicas distintas (como la densidad, el área superficial, la disponibilidad de sitios activos en la superficie

para dar lugar al proceso de adsorción, la energía libre de Gibbs y la energía de band gap, E_g) que influyen de manera directa en su desempeño como fotocatalizadores. Por esta razón, la determinación de las características particulares del catalizador mediante técnicas como el análisis de área superficial BET o Difracción de Rayos X (DRX) para materiales cristalinos constituye un punto de gran relevancia en la evaluación y análisis de la eficiencia de degradación de contaminantes en un proceso de fotocatalisis heterogénea (Ardila & Zarate, 2009).

El TiO_2 es el fotocatalizador más estudiado debido a su alta fotoactividad, bajo costo, baja toxicidad y buena estabilidad química y térmica (Wang, *et al.*, 2009).

1.5.2 Bioadsorción

En primer lugar es importante considerar la adsorción, definida por Kurniawan & Babel (2003) como un proceso de separación mediante el cual ciertos componentes de una fase fluida, líquida o gaseosa, son transferidos hacia un sustrato sólido, quedando física o químicamente enlazados a la superficie del adsorbente. La sustancia adsorbida es el adsorbato y el material que adsorbe, el adsorbente, las propiedades de ambos son bastante específicas y dependen de sus constituyentes (Khatti & Singh, 2009).

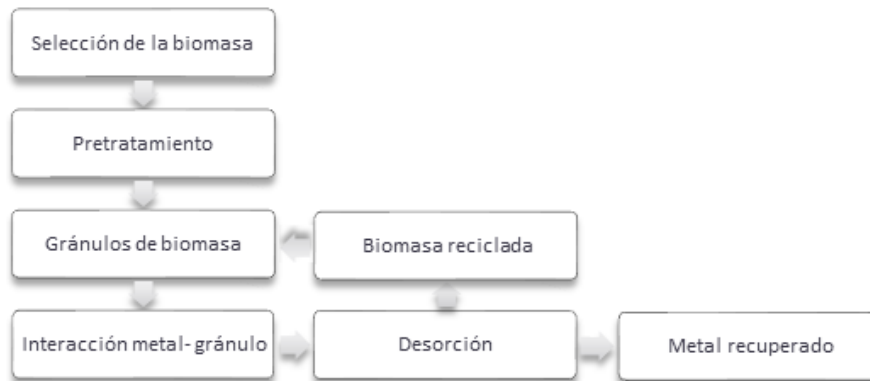
Si la interacción entre la superficie del sólido y las moléculas adsorbidas es de naturaleza física, el proceso se llama fisiosorción; en este caso las atracciones de interacción son fuerzas de Van Der Waals relativamente débiles, por lo que el proceso es reversible (Grassi, Kaykioglu, Belgiorno & Lofrano, 2012); también se ha demostrado que las fuerzas de atracción electrostática son responsables de la adsorción de algunos metales como el cobre (Sharma, 2012). Estos adsorbentes se caracterizan principalmente por propiedades de superficie como su área superficial y polaridad; el ion se adsorbe en función de la carga relativa adsorbato – adsorbente (Martín Lara, 2008).

De otra parte, si las fuerzas de atracción entre las moléculas adsorbidas y la superficie del sólido se deben a una unión química, el proceso se denomina quimiosorción. Contrario a la fisiosorción, la quimiosorción se presenta como una monocapa y las sustancias quimiosorbidas sobre la superficie del sólido se remueven difícilmente debido a las fuertes fuerzas involucradas (Grassi, *et al.*, 2012). Este proceso depende de la temperatura, la naturaleza química del adsorbente y la concentración

de la especie a adsorber (Martín Lara, 2008). Bajo condiciones favorables, ambos procesos pueden ocurrir simultánea o alternadamente. La adsorción física se acompaña por una disminución en la energía libre y en la entropía del sistema de adsorción y por lo tanto, el proceso es exotérmico (Grassi, *et al.*, 2012).

En estos momentos, en los que hay un aumento en la conciencia ecológica y se han impuesto más restricciones legales a la descarga de efluentes, es necesario desarrollar tecnologías costo efectivas para solucionar la contaminación por metales pesados (Shafique, Anwar & Anzano, 2011). En este sentido, la bioadsorción se constituye en un proceso alternativo para remover iones de metales pesados de aguas residuales al capturarlos de las soluciones acuosas utilizando materiales biológicos (Hucun, Kemal, Kaya & Cakici, 2002). Este proceso ocurre a través de una combinación de mecanismos fisicoquímicos como intercambio iónico, complejación, quelación por coordinación, adsorción física y microprecipitación (Marandi, 2011).

La bioadsorción mostrada en la figura 1-4, hace referencia a la captación pasiva de iones metálicos, basado en la propiedad que tiene ciertos tipos de biomasa inactivas o muertas para ligar estos contaminantes por diferentes mecanismos (Vegliò & Beolchini, 1997) (Barakat, 2011). Por la afinidad del adsorbente (fase sólida) hacia las especies del sorbato (fase líquida), este último es atraído hacia el sólido y enlazado, hasta que se establece un equilibrio entre el sorbato disuelto y el sorbato enlazado al adsorbente (Martín-Lara, 2008). En los últimos años se han evaluado diferentes tipos de biomasa como potenciales bioadsorbentes para metales pesados, como se referencia en los antecedentes investigativos, entre los bioadsorbentes utilizados se encuentran residuos y subproductos lignocelulósicos, cortezas, bagazos y materiales ricos en taninos (Abdolai, *et al.*, 2014) (Fu & Wang, 2011) (Hubbe, Hassan & Ducoste, 2011).

Figura 1-4: Proceso de bioadsorción (Shafique, *et al.*, 2011).

Según Farooq, Kosinsky, Khan & Athar (2010) la remoción de metales por biomasa muerta (bioadsorción) tiene ciertas ventajas sobre la realizada por materiales vivos (bioacumulación), destacándose que no es necesario realizar un cultivo ni utilizar un medio para este fin, el proceso es independiente de las restricciones fisiológicas de las células vivas, es rápido debido a que las células no vivas se comportan como resinas de intercambio iónico, es reversible y el metal se puede desorber fácilmente, se minimiza el lodo químico o biológico y los biomateriales están disponibles como residuos o subproductos.

La remoción de cromo de las aguas por bioadsorbentes consta de dos pasos principales: las especies de Cr(VI) se remueven por adsorción sobre la superficie del adsorbente y la forma hexavalente se reduce a la trivalente y se adsorbe en la superficie externa. Los principales factores que influyen en la adsorción de este metal son: pH, grado de agitación, cantidad de adsorbente, concentración inicial de cromo, temperatura, tamaño de partícula y naturaleza del adsorbente (Shafique, *et al.*, 2011).

Los biomateriales pueden someterse a un pretratamiento ácido o básico antes del secado y la granulación. Después de preparadas, las partículas de bioadsorbente se pueden empacar en columnas, las cuales son dispositivos efectivos para la remoción de metales pesados. Cuando la capacidad de adsorción del metal por el bioadsorbente se ha agotado, se puede regenerar con soluciones adecuadas de ácidos o álcalis (Shafique, *et al.*, 2011).

▪ Factores que afectan la adsorción

Martín-Lara (2008) menciona que entre los factores que afectan el proceso de adsorción y que generalmente se consideran como los más importantes en la eliminación de metales pesados se encuentran:

Tiempo de equilibrio: Se considera como el tiempo a partir del cual se satura el bioadsorbente sin aumentar la cantidad de metal eliminado. Es necesario evaluar el efecto del tiempo de contacto antes del estudio de la cinética de bioadsorción de metales pesados, debido a que contribuye a determinar, en la mayoría de los casos, la naturaleza del proceso. En un gran número de investigaciones se establece que este es un proceso rápido, con tiempos de operación entre quince y treinta minutos para remoción de un porcentaje considerable del metal.

Temperatura: Este es uno de los factores que más influye en los procesos de adsorción, con diferentes comportamientos dependiendo del metal y del bioadsorbente utilizados. En términos generales, el efecto de ésta variable sobre la bioadsorción depende de la termodinámica del proceso, asociada al calor de adsorción o cambio de entalpía. Cuando el calor de adsorción es negativo, la reacción es exotérmica y se favorece a bajas temperaturas. En estudios prácticos de bioadsorción, es frecuente utilizar un rango estrecho de temperatura, para que su influencia sea pequeña comparada con otros factores que intervienen en el proceso.

pH: Es el factor más importante tanto en la bioadsorción de cationes como de aniones, con un efecto diferente en cada caso. La bioadsorción de cationes se favorece a valores de pH superiores a 4,5 y la adsorción de aniones se favorece a pH bajos, entre 1,5 y 4. En estudios de bioadsorción de cromo hexavalente con musgo de turba (Sharma y Forster citados por Martín-Lara, 2008) y mazorca de maíz (Bosinco y col., citados por Martín-Lara, 2008), se encontró que mientras una parte del Cr(VI) se adsorbía en la biomasa, otra parte se reducía a Cr(III) hasta alcanzar un equilibrio, además, el valor óptimo del pH para la remoción máxima de Cr(VI) y Cr(III) estaba comprendido entre 1,5 y 2,5. Se considera que el pH puede incidir de tres formas en la bioadsorción del metal: afectando el estado químico del sitio activo; dañando la estructura del biomaterial a valores extremos de pH, como los empleados en la regeneración del adsorbente y modificando la especiación del metal en solución.

Fuerza iónica: El medio en el que se encuentra la disolución del metal, es un factor importante a considerar porque la presencia de otras especies orgánicas e inorgánicas en disolución puede interferir en la separación del metal. El incremento en la fuerza iónica hace descender la adsorción del metal debido al incremento de la carga electrostática. Un cambio en la fuerza iónica (la concentración del electrolito en solución) influye en la adsorción afectando la actividad de los iones del electrolito y su competencia con los aniones adsorbentes por los sitios disponibles para la adsorción.

Presencia de otros iones de metales pesados: Hasta el momento, no se sabe con certeza porque unos metales pesados tienen mayor afinidad por el material bioadsorbente que otros. Se considera que algunas propiedades químicas de los iones como el radio iónico, la carga eléctrica y el potencial iónico, son factores que influyen en la selectividad del material por uno u otros iones metálicos. Sin embargo, la superficie irregular y heterogénea de la mayoría de los bioadsorbentes, dificulta la comprensión y modelación de los mecanismos.

▪ **Pretratamiento del bioadsorbente**

En muchos casos, se necesita algún tratamiento previo del bioadsorbente como el secado y molienda, para obtener un tamaño adecuado de partícula. En otros casos, es necesario una etapa de carbonización u oxidación para incrementar la capacidad de bioadsorción. En general, se pueden realizar dos clases de pre tratamiento: físico como lavado, molienda, tamizado o químico al hacer reaccionar el bioadsorbente con un agente químico, en este último es necesario un lavado posterior para retirar los restos del químico empleado. La presencia de determinados grupos en la superficie del bioadsorbente afecta su interacción con los metales o con otros compuestos, de esta forma, se puede aumentar el carácter hidrófilo adicionando grupos funcionales polares (Martín-Lara, 2008).

▪ **Caracterización de los bioadsorbentes**

Se han identificado diversos grupos químicos que pueden contribuir al proceso de bioadsorción, entre estos: hidroxilo, carbonilo, carboxilo, sulfhidrilo, tioéter, sulfonato, amina, imina, amida, imidazol y fosfodiéster. Para que cualquiera de estos grupos funcionales participe en el proceso de bioadsorción de un metal por un determinado bioadsorbente, deben tenerse en cuenta factores

relacionados con los sitios activos del material bioadsorbente: número, accesibilidad, estado químico y afinidad entre el sitio y el metal, es decir, la fuerza del enlace (Vieira & Volesky, 2000).

1.6 Métodos analíticos

A continuación se mencionan los principios de los métodos analíticos utilizados en el trabajo experimental tanto para la caracterización del fotocatalizador y del biomaterial, como para la cuantificación del Cr(VI) y del cromo total.

1.6.1 Difracción de rayos X (DRX)

Es útil para determinar la estructura cristalográfica de los materiales. Los rayos X son generados cuando un rayo electrónico acelerado y focalizado en un campo de alta tensión, bombardea un objetivo estacionario o rotacional. En el momento en que los electrones entran en colisión con los átomos del objetivo, estos últimos difractan las ondas si los átomos están arreglados de una manera periódica, como el caso de un cristal. Las ondas difractadas constituyen un patrón de interferencia con máximos (picos) característicos para cada fase cristalina, que se conoce como difractograma. Con este análisis se puede comparar el patrón de difracción obtenido para la muestra de partida con los patrones de fases conocidas con fines de identificación cualitativa o cuantitativa (Herra, 2008).

1.6.2 Espectrofotometría de absorción Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

La absorción de radiación en la región del IR, brinda información sobre la naturaleza de los compuestos, grupos funcionales y estructura de las moléculas: es una de las herramientas más importantes de la química para identificar y establecer la estructura de especies orgánicas, inorgánicas y bioquímicas. Con excepción de las moléculas diatómicas mononucleares como O₂, Cl₂ y N₂, todas las moléculas orgánicas e inorgánicas absorben en la región infrarroja. La absorción molecular de esta radiación conduce a una serie de transiciones entre los niveles de energía de vibración de los estados energéticos electrónicos con la más baja excitación (Skoog, West, Holler & Crouch, 2001).

1.6.3 Espectrofotometría de absorción atómica (EAA)

La absorción de la luz por medio de átomos brinda una herramienta analítica poderosa para los análisis cualitativos y cuantitativos. La espectroscopia de absorción atómica, se basa en el principio de que los átomos libres en estado fundamental pueden absorber luz a una cierta longitud de onda. La absorción es específica, por lo que cada elemento absorbe a longitudes de onda características; es una técnica analítica aplicable al análisis de trazas de elementos metálicos en minerales, muestras biológicas, metalúrgicas, farmacéuticas, aguas, alimentos y de medio ambiente (García, 2011).

1.6.4 Espectrofotometría de absorción ultravioleta visible (UV/VIS)

La espectrofotometría UV-VIS es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en solución. El fundamento de la espectroscopia se debe a la capacidad de las moléculas para absorber radiaciones, entre ellas las radiaciones dentro del espectro UV/VIS. Las longitudes de onda de las radiaciones que una molécula puede absorber y la eficiencia con las que se absorben dependen de la estructura atómica y de las condiciones del medio (pH, temperatura, fuerza iónica, constante dieléctrica), por lo que esta técnica constituye un valioso instrumento para la determinación y caracterización de compuestos (Herra, 2008).

2. Antecedentes investigativos

2.1 Desarrollo investigativo sobre fotocátalisis heterogénea

La primera publicación sobre el tratamiento de contaminantes orgánicos en aguas residuales mediante fotocátalisis heterogénea lo realizaron Carey, Lawrence & Tosine (1974). Desde entonces, un análisis histórico de la evolución del desarrollo del proceso fotocatalítico para la purificación de aguas permite identificar cuatro etapas claramente diferenciadas. En una primera etapa con escasas publicaciones, aproximadamente entre 1976 y 1985, sólo unos pocos grupos científicos trabajan en el tema; no se vislumbra todavía una aplicación concreta.

La segunda etapa, comprendida desde mediados de la década de los 80 hasta los primeros años de la década de los 90, coincide con una creciente preocupación e inquietud de la comunidad científica internacional sobre temas medioambientales; en ella se plantea la posibilidad de aplicar este proceso al tratamiento de contaminantes en agua (Alekabi & Serpone, 1988) (Hussain & Serpone, 1988) (Serpone, *et al.*, 1986). El éxito de las primeras experiencias da lugar a una masiva incorporación de grupos de investigación al estudio del tema. De este modo, a finales de los 80, producto de extrapolaciones muy optimistas de los resultados obtenidos hasta entonces, llegó a considerarse al proceso fotocatalítico como un posible método universal para la degradación de contaminantes orgánicos (Serpone, *et al.*, 1986).

En la tercera etapa, que se puede enmarcar entre mediados y finales de la década de los 90 el número de publicaciones crece de forma espectacular, entre ellas se destaca el trabajo de Domenech & Muñoz (1990) que estudiaron la fotorreducción de cromo hexavalente utilizando óxido de cinc como fotocatalizador, en presencia de algunas especies como Cd(II), Ni(II), Ca(II), CH_3CO_2^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , S^{2-} y NH_3 las cuales se encuentran junto al cromo hexavalente en muchos desechos industriales. Se concluyó que estas especies previenen la alcalinización de la solución durante la irradiación lo cual incrementa la fotorreducción del cromo. Sobre estos estudios, también se referencian los trabajos de Ollis (1991), Prairie, Evans, Stange & Martínez (1993), Blake, Link & Eber (1995), Hoffmann *et al.* (1995) y Khalil, Mourad & Rophael (1998).

La cuarta etapa que comprende el año 2000 hasta la actualidad, se caracteriza por una visión más conservadora y realista de las posibilidades de la tecnología asociada, enfocada en aquellas aplicaciones específicas y concretas cuyo método resulta viable y competitivo. Los trabajos más destacados se relacionan a continuación:

Hidalgo (2000) sintetizó y caracterizó los semiconductores de TiO_2 , ZrO_2 y Fe/ZrO_2 por el proceso sol gel. Posteriormente, evaluó sus propiedades catalíticas en la reducción de cromo hexavalente y en la oxidación de 3-nitrofenol provenientes de residuos industriales. Como resultado principal de la investigación, se determinó que el óxido de titanio permitió incrementar a un 99% las velocidades de reducción de Cr(VI) y a un 57% la oxidación de 3-nitrofenol en comparación a los otros semiconductores sintetizados.

Tapia, Freer, Mansilla, Bruhn & Basualto (2002) analizaron la cinética de reducción de cromo hexavalente presente en efluentes de curtiembre sin tratamiento previo, en presencia de óxido de titanio como fotocatalizador. Encontraron que las condiciones óptimas para reducir 50 ml de Cr(VI) de 100 mg/L, se obtuvieron a pH 2, con un tiempo de irradiación de 20 minutos y 40,0 mg de TiO_2 , logrando para el sistema modelo un 97,8 % de reducción de Cr(VI) y para el efluente de curtiembre un 81,3 %.

Gil *et al.* (2003) estudiaron la foto reducción y oxidación de cromo hexavalente y 4-clorofenol, contaminantes altamente tóxicos de desechos industriales, por medio de fotocatalisis heterogénea en un foto-reactor Cilindro Parabólico Compuesto (CPC) a escala piloto utilizando para ello el semiconductor óxido de titanio como catalizador, logrando porcentajes de reducción de cromo hexavalente del 97,3% y de oxidación de 4- clorofenol del 94,9%.

Wang, Pehkonen & Ray (2004) analizaron la cinética de reducción de cromo hexavalente a su forma menos tóxica Cr(III) , usando como fotocatalizador TiO_2 en presencia de luz ultravioleta. En esta investigación se logró un porcentaje de reducción de Cr(VI) del 94% a pH 3 y a una hora de exposición. Así mismo determinaron que la cantidad óptima de catalizador es de 2g por litro de agua contaminada. Otra contribución importante es la precipitación de la solución reducida con hidróxido de hierro III logrando con ello incrementar el porcentaje de reducción. Se destaca

también el estudio de reducción de Cr(III) a Cr(0) utilizando ZnS como catalizador logrando un porcentaje del 85% en 5 horas.

Tuprakay & Liengcharernsit (2005) analizaron la cinética de reducción de cromo hexavalente en su forma de dicromato de potasio en presencia de TiO₂ a pH 3 y luz ultravioleta. Se logró un buen porcentaje de reducción de Cr(VI), aproximadamente del 90%. Mediante isoterma de adsorción determinaron que la vida útil del catalizador fue de 14 horas y que este recuperaba su efectividad con la adición de hidróxido de sodio 3M.

Rengarajn *et al.* (2007) prepararon, caracterizaron y aplicaron el catalizador Nd-TiO₂ en la fotocatalisis de reducción de cromo hexavalente en presencia de luz ultravioleta. Como método de síntesis emplearon el proceso sol gel y como agente reductor ácido fórmico. Se demostró que Cr(VI) fue efectivamente degradado con un porcentaje de reducción del 99% en un tiempo de 180 minutos.

Jun Kim, Lee & Lee (2008) y Yoon, Shim & Hyunku (2009) emplearon un electrodo de óxido de titanio inmovilizado como fotocatalizador en la reducción de Cr(VI) a Cr (III) en presencia de oxígeno. Con esta técnica se obtuvo un porcentaje de reducción del 98% en 30 minutos.

Delgado *et al.* (2010) evaluaron el semiconductor ZnO como fotocatalizador en la reducción de cromo hexavalente en los residuos provenientes de laboratorios de investigación. Se obtuvo un porcentaje de remoción de cromo hexavalente del 83% a las 6 horas de irradiación con luz UV y a pH 7. Por otro lado un 65% de remoción de Cr(VI) se alcanzó a pH 5 y un 75% a pH 9, lo que demuestra que el pH tiene una gran influencia en la remoción del Cr(VI).

Lima, Sandoval, García & Teniente (2011) estudiaron la reducción fotocatalítica de cromo hexavalente en agua utilizando catalizadores de óxido de titanio modificados con iones sulfato. Los mejores resultados se presentaron con la relación SO₄/TiO₂ del 12%, logrando una conversión del 93,71 %, mayor que la determinada por el catalizador comercial óxido de titanio Degussa P25 que fue del 90,32%, en 210 min de reacción. Se logró además la degradación de fenol con un porcentaje del 75%.

Assadi, Hadi, Rastkari, Nasserri & Hossein (2012) analizaron la fotorreducción de cromo hexavalente en aguas contaminadas utilizando para ello óxido de cinc como catalizador y peróxido de hidrogeno como agente reductor. Los resultados mostraron que por el proceso fotocatalítico UV/ZnO la reducción de Cr (VI) fue más eficaz a un pH en el rango de 4 a 5, lográndose una conversión máxima del 70%.

Testa (2012) analizó las propiedades catalíticas de los óxidos semiconductores TiO₂, Fe/TiO₂ y Pt/TiO₂ sintetizados por el método sol y gel e impregnación, en la reacción de reducción de cromo hexavalente presente en aguas residuales. Como conclusión principal de este trabajo, determinó que los semiconductores de óxido de titanio dopados con hierro al igual que las muestras platinizadas preparadas por el método de impregnación, resultaron más eficientes en el proceso fotocatalítico que las sintetizadas por el método sol gel. Sin embargo, el óxido de titanio sintetizado por los dos métodos, logró un porcentaje de reducción mayor que los óxidos dopados.

Qiu *et al.* (2012) investigaron la incorporación del polímero semiconductor PFT al semiconductor óxido de titanio con lo que se logró un incremento en la velocidad de reducción de cromo y de degradación de fenol. Los resultados proporcionan un método rentable para eliminar los contaminantes orgánicos e inorgánicos de forma simultánea en el complejo de aguas residuales.

Ghorab, Djellabi & Messadi (2013) determinaron las condiciones óptimas para la reducción del cromo hexavalente en agua mediante el sistema de TiO₂/UV. Los resultados muestran que la eficacia de este sistema fue significativamente mayor en comparación a la fotólisis directa. Así mismo, estudiaron la influencia de parámetros tales como cantidad de fotocatalizador y la concentración inicial de contaminante.

2.2 Desarrollo investigativo sobre bioadsorción

Los primeros intentos en el campo de la bioadsorción se atribuyen a Adams & Holmes (1935) quienes analizaron la eliminación de iones Ca²⁺ y Mg²⁺ por resinas de tanino como bioadsorbentes. Sin embargo sólo desde hace dos décadas y por razones fundamentalmente de tipo económico y ambiental, las investigaciones desarrolladas se han centrado principalmente en el empleo de esta técnica para la eliminación de especies metálicas presentes en efluentes líquidos, utilizando

materiales bioadsorbentes de bajo costo (Pinzón & Vera, 2009). A continuación se mencionan algunas investigaciones en la remoción de cromo hexavalente.

Sarin & Pant (2006) utilizaron biomateriales de bajo costo como bagazo de caña, cáscara de arroz carbonizado, carbón activado y corteza de eucalipto para la remoción de cromo hexavalente en aguas residuales a escala de laboratorio. En este trabajo se investigó la influencia de parámetros fisicoquímicos como el pH, concentración de cromo hexavalente, cantidad de catalizador y tiempo de contacto; encontrándose que la capacidad de adsorción de Cr(VI) es de 45 mg/g de adsorbente en una muestra que contiene 250 mg de Cr(VI) por litro. Como resultado importante se destaca la evaluación de la corteza de eucalipto en una muestra de agua industrial que contenía Cr⁺⁶, Cr⁺³, Mg⁺² y Ca⁺² mostrando una eliminación satisfactoria de estos metales.

Ahalya, Kanamadi & Ramachandra (2007) investigaron la cáscara de guandul (*Cajanus cajan*) como un nuevo bioadsorbente para la remoción de Cr(VI) y Fe(III) en soluciones acuosas. La capacidad de adsorción (q_{max}) calculada a partir de la isoterma de Langmuir, fue de 96,05 mg de Cr(VI)/g de adsorbente a un pH inicial de 2,0 y 66,65 mg/g a pH 2,5. Los espectros infrarrojo de la biomasa revelaron que los grupos funcionales hidroxilo, carboxilo y amida están implicados en la absorción de Cr(VI) y los iones de Fe(III). Como conclusión importante se determinó que la cáscara de *Cajanus cajan* es un material excelente para el tratamiento de aguas residuales con baja concentración de iones metálicos.

Campos (2008) propone a la adsorción química, como una opción viable en el tratamiento de aguas residuales que contienen iones metálicos disueltos, específicamente aborda el estudio del cromo hexavalente en contacto con el biomaterial de ectodermis de *Opuntia sp.* Cabe resaltar que en esta investigación se calcularon las isotermas de adsorción en los modelos de Langmuir y Freundlich. Los resultados mostraron que el biomaterial sin un tratamiento químico de acidificación muestra una adsorción máxima del 50% del ion metálico.

Sánchez (2008) evaluó la capacidad de bioadsorción de seis materiales biológicos, que fueron previamente seleccionados con base a su capacidad de remoción de cromo hexavalente. Se encontró que el material que exhibió las mejores características de bioadsorción de este metal (alta

capacidad y velocidad de remoción) fue la semilla de litchi (*Litchi chinensis*). La capacidad máxima de bioadsorción de cromo en la semilla de litchi predicha por el modelo de Langmuir (174 mg/g) fue semejante a la obtenida experimentalmente (170 mg/g). Los estudios de elución de cromo sugieren que el cromo retenido en la semilla se encuentra en forma hexavalente y trivalente. El ácido oxálico fue el eluyente que exhibió las mejores características de desorción ya que fue posible la recuperación del 60% del material bioadsorbido.

Vinodhini & Nilanjana (2009) investigaron la adsorción de cromo hexavalente sobre aserrín de madera en polvo, semilla de mango en polvo, cáscara de trigo, bagazo de caña y cáscara de naranja. La influencia del pH, cantidad de adsorbente y tiempo de contacto fueron evaluadas en la reacción, encontrándose que el mejor adsorbente fue el aserrín en polvo con una capacidad de adsorción de 58,82 mg/g a pH 2.

Higuera, Flórez & Arroyave (2009) proponen como alternativa el empleo de biomasa de hojas de café para la remoción de metales pesados como el cromo de las aguas residuales de la industria del cuero y de electro recubrimientos de piezas metálicas (galvanoplastia). Se determina que a condiciones de pH de la disolución de 4, grado de agitación 0 rpm, tamaño de partícula de la biomasa de 0,149 mm de diámetro y relación masa de biomasa / volumen de disolución de 0,85 g/ml, se obtuvieron eficiencias en la remoción de cromo, con la hoja de café (*Coffea arabica*) variedad Castillo, del 82% para disoluciones preparadas de 1.000 mg/L.

Sutrasno, Ali, Utami & Manik (2009) estudiaron las hojas y frutos de guayaba (*Psidium guajava*) como bioadsorbentes en la remoción de cromo hexavalente en solución acuosa a escala de laboratorio controlando parámetros como tiempo de contacto, pH, temperatura y cantidad del bioadsorbente. Como resultado principal se resalta un porcentaje de remoción de Cr(VI) del 99% a los 90 minutos de contacto con las hojas de guayaba y del 99% a los 240 minutos de adsorción con los frutos de este biomaterial. Los resultados experimentales también mostraron que la capacidad de adsorción de los bioadsorbentes disminuyó con el aumento de la temperatura.

Vinodhini, Anabarasu & Nilanjana (2010) proponen utilizar columnas de adsorción con residuos biológicos de paja de arroz, fibra de palma de coco, hoja de maíz y corona de la piña para la

remoción de Cr(VI) en aguas residuales de galvanoplastia controlando las variables pH, tiempo de contacto y concentración del contaminante. La adsorción de Cr(VI) aumentó notablemente con la disminución del pH; a pH 2 se logró un 73,6% de remoción de cromo hexavalente con la hoja de maíz, 45,7 % con la fibra de palma de coco, 31,7% con la corona de la piña y del 26,8% con la paja de arroz constituyéndose como una buena opción para la purificación de aguas. Los resultados indicaron también que el porcentaje de eliminación de Cr(VI) se incrementó con el aumento en la cantidad de adsorbente lográndose un 79,9 % de eliminación con una cantidad de 5g de adsorbente de hoja de maíz por litro de contaminante.

Netzahuatl, Pineda, Barragan & Cristiani (2010) analizaron el potencial de la cáscara del aguacate variedad *Hass* para remover cromo hexavalente Cr(VI) y cromo total de soluciones acuosas. Se establece que este biomaterial disminuyó rápidamente las concentraciones de Cr(VI) y cromo total en las primeras 24 h de contacto. En este estudio, las capacidades de remoción de Cr(VI) y cromo total más altas se alcanzaron a las 120 h de contacto, con valores de 101,81 y 63,88 mg/L, respectivamente. Con base en los resultados los autores concluyeron que la cáscara del aguacate variedad *Hass* podría ser potencialmente útil para remover Cr(VI) y cromo total de soluciones acuosas.

Netzahuatl, Cristiani & Cristiani (2010) estudiaron la cinética de remoción de cromo hexavalente y de cromo total por la corteza del árbol de pirul (*Schinus molle*) encontrando que en las primeras 24 horas de contacto, las concentraciones de Cr(VI) y de cromo total disminuyeron desde 102 mg/L hasta 26 y 41,83 mg/L, respectivamente. Como resultado se destaca la presencia de Cr(III) en la solución acuosa, indicando que la corteza del árbol de pirul fue capaz de transformar parte del Cr (VI) a Cr (III) por dos mecanismos diferentes: bioadsorción de cromo y reducción.

Singha, Kumar, Bhattacharya & Das (2011) evaluaron la capacidad de adsorbentes naturales (paja de arroz, salvado de arroz, cáscara de arroz, raíces de jacinto, aserrín de madera, corteza de neem, hojas de neem y cáscara de coco) en la eliminación de cromo hexavalente en disoluciones acuosas. Se analizaron parámetros fisicoquímicos como pH, concentración inicial de iones de metal, nivel de dosis del adsorbente y tiempo de contacto de la muestra de cromo. Se destaca también la caracterización por espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) de los

bioadsorbentes identificándose grupos funcionales como hidroxilo, alquenos, nitro aromático, anión carboxilato, óxido de silicio y ácido sulfónico, responsables de la adsorción química de cromo hexavalente.

Eggs, Salvarezza, Azariol, Fernández & García (2012) analizaron los factores cinéticos que afectan la adsorción de cromo (VI) en solución empleando como bioadsorbente la cáscara de arroz modificada químicamente, con hidróxido de potasio 1% o con ácido fosfórico 1M, encontrándose que el tratamiento químico del biomaterial aumenta la capacidad de adsorción del contaminante a pH inferiores a 2 que alcanza los 3 mg Cr(VI)/g, aproximadamente.

Torres, Cárdenas, Moctezuma, Martínez & Acosta (2012) describen los resultados obtenidos de la implementación del método de bioadsorción para la remoción de cromo hexavalente en solución acuosa, utilizando como material residual la cáscara de plátano. Se encontró que la mayor eliminación del metal (50 mg/L) ocurre a los 60 minutos a pH 1,0 y 28°C con producción simultánea de Cr(III), por lo que los autores concluyen que este bioadsorbente puede utilizarse para remover Cr (VI) de aguas industriales.

Acosta *et al.* (2012) evaluaron la capacidad de remoción de Cr(VI) en solución acuosa mediante residuos de cáscara de mamey, encontrando que la remoción total del metal (100 mg/L) ocurre a los 50 minutos, a pH 1,0 y 28°C. Se destaca que en las concentraciones de Cr(VI) analizadas, la cáscara de mamey mostró gran capacidad de remoción; además elimina eficientemente el metal *in situ*, (95 % de remoción, 7 días de incubación, 5 g de biomasa) y después de 1h de incubación, la biomasa estudiada disminuye 1,0 g de Cr(VI) con la producción simultánea de Cr(III).

Osasona, Adebayo & Ajayi (2013) describen los resultados del proceso de adsorción de cromo hexavalente utilizando como bioadsorbente polvo de casco de vaca, controlando variables como pH, tiempo de agitación y masa de adsorbente por 50 mL de solución contaminante. Como resultados importantes se referencian 89,5 % de eliminación de Cr(VI) con 1 gramo de adsorbente a pH 2 y con un tiempo de agitación de 30 minutos.

Mandina, Chigondo, Shumba, Nyamunda & Sebeta (2013) analizaron la remoción de cromo hexavalente en aguas residuales por adsorción en cáscara de naranja modificada químicamente con hidróxido de sodio. La caracterización por infrarrojo de la biomasa de cáscara de naranja sugirió la posible contribución de los grupos carboxilo e hidroxilo a la bioadsorción del metal. Esta investigación evidencia que la cáscara de naranja, material agrícola de bajo costo puede ser utilizado como un bioadsorbente eficaz para la eliminación de Cr(VI) en soluciones acuosas y la modificación química con hidróxido de sodio mejora de la capacidad de adsorción (139,0 mg/g) en comparación a la cáscara de naranja sin modificar (97,07 mg/g).

Pandharipande & Kalnake (2013) en su investigación referencian el método de adsorción como una alternativa viable y económica para la remoción de iones metálicos como el Cr(VI) y Ni(II) utilizando como adsorbente la cáscara del fruto de tamarindo. La eliminación de Ni(II) y Cr(VI) en soluciones acuosas aumentó con el incremento de la cantidad de adsorbente con variaciones entre 50 y 85,36 % y 22 y 90,35%, respectivamente.

Mutongo, Kuipa & Kuipa (2014) estudiaron residuos industriales de cáscara de papa en la remoción de cromo hexavalente, encontrando que una dosificación de adsorbente de 4 g/L fue eficaz en la eliminación completa del ion metálico a pH 2,5 en 48 minutos con un porcentaje de eliminación del 74,84% y de 87,79% a partir de concentraciones de 100 mg/L y 60 mg/L de Cr(VI) respectivamente.

Diversos autores como Abdolai *et al.* (2014), Miretzky & Fernández (2010), Sud, Mahajan & Kaur (2008) plantean que los subproductos de la agricultura, particularmente los que contienen celulosa y lignina, son potenciales adsorbentes de bajo costo y adecuados para la remoción de cromo en aguas residuales.

Poojari, Maind & Bhalerao (2015) evaluaron cáscara de naranja en la remoción de cromo hexavalente controlando parámetros como pH de la solución, dosis de bioadsorbente, concentración inicial de Cr (VI), tiempo de contacto y temperatura. Encontraron que a pH 2,0 se consigue una eliminación del 71,01% del metal y con una dosis de adsorbente 5mg/ml una

eliminación del 73,91% a los 150 minutos de contacto a partir de una solución de 250 mg/L de Cr(VI) y a 25°C.

Es importante mencionar que es difícil comparar las propiedades adsorptivas de diversos adsorbentes, debido a considerables diferencias en la presentación de los datos y en las condiciones experimentales, materiales y metodologías, tales como concentración inicial del metal, pH, temperatura, cantidad de adsorbente y tamaño de partícula (Abdolai, *et al.*, 2014) (Gautam, Mudhoo, Lofrano & Chattopadhyaya, 2014) (Wang & Chen, 2009).

3. Abordaje metodológico

Esta investigación se llevó a cabo en los Laboratorios Especializados de la Universidad de Nariño, Pasto, Colombia.

3.1 Cuantificación de Cr(VI) y cromo total

Para cuantificar el Cr(VI) en los residuos líquidos y para calcular los porcentajes de remoción de cromo hexavalente en los métodos de fotocátalisis heterogénea y bioadsorción, se elaboró una curva patrón de acuerdo con el método colorimétrico No. 22 3500-Cr B de la Apha (Rice, Baird, Eaton & Clesceri, 2012). El cromo total se determinó por espectrofotometría de absorción atómica de llama, método de la Apha No. 22 3111-Cr B (Rice, *et al.*, 2012).

3.2 Caracterización de los residuos líquidos generados en los laboratorios

Se determinó en una muestra representativa de los residuos de cromo, la concentración de cromo total y cromo hexavalente corriendo cuatro réplicas, así como el pH de acuerdo con el método Electrométrico 4500-H + -B (Rice, *et al.*, 2012).

3.3 Fotocatálisis heterogénea

3.3.1 Selección y caracterización del fotocatalizador

El catalizador que se empleó para el proceso fotocatalítico fue el dióxido de titanio (TiO₂) comercial PS 25, el cual se caracterizó por Difracción de rayos X utilizando un Difractómetro de Polvo de doble círculo multipropósito Rigaku Dmax2100, con colaboración del Centro de Investigaciones Cinvestav, Unidad Querétaro, México.

3.3.2 Optimización de variables en la reducción fotoquímica de Cr(VI)

Para determinar las condiciones experimentales que maximicen la reducción del Cr(VI) en presencia del fotocatalizador comercial y empleando luz ultra violeta, se evaluaron tres variables a

niveles bajo (+) y alto (-) de la siguiente forma: pH (1,5 y 3,5), cantidad de fotocatalizador (0,5 y 1 g) y tiempo de irradiación (60 y 120 min); con un diseño factorial 2^3 para un total de 8 ensayos corridos con dos réplicas; así mismo se evaluaron seis veces los valores centrales de las variables (pH 2,5, cantidad de fotocatalizador 0,75 g y tiempo de irradiación 90 min). Estas determinaciones se hicieron con 50 mL de una solución de 100 mg/L de Cr(VI) de acuerdo con Tapia *et al.* (2002). Se utilizó el paquete estadístico Statgraphics Centurion XVI.II para obtener la matriz de diseño.

3.3.3 Evaluación del fotocatalizador comercial en la reducción del cromo hexavalente en los residuos de laboratorio

Una vez optimizadas las variables objeto de estudio, se evaluó el efecto del TiO₂ comercial en la reducción del Cr(VI) en los residuos de laboratorio, utilizando como agente reductor etanol comercial, realizando veinte determinaciones.

3.3.4 Recuperación del fotocatalizador comercial

De acuerdo con la metodología planteada por Rodríguez (2011), se filtró el semiconductor después de utilizarlo en la reducción fotocatalítica del Cr(VI), se secó a 200°C por 12 horas y se calcinó en mufla a 600°C. El semiconductor regenerado, se evaluó nuevamente en la reacción de reducción de cromo hexavalente de los residuos líquidos de laboratorio.

3.4 Bioadsorción

3.4.1 Selección del biomaterial adsorbente

Para escoger el biomaterial a evaluar se estudiaron los residuos orgánicos Cáscara de Plátano Verde CPV, Cáscara de Plátano Maduro CPM, Pepa de Mango PM, Pepa de Aguacate PA y Cáscara de Naranja CN generados en las cafeterías de la Universidad de Nariño sede Torobajo como bioadsorbentes en la remoción de Cr(VI). Inicialmente se limpiaron los biomateriales para separar cualquier material extraño y se secaron a 60 ± 5 °C por 48 horas. Seguidamente se molieron y tamizaron por malla de 1mm para incrementar el área superficial; se clasificaron granulométricamente para trabajar con un tamaño de partícula de 75 µm. Los biomateriales se pusieron en contacto con una solución de dicromato de potasio de 100 mg/L a pH 1,5 por 4 horas

(López, 2013), transcurrido este tiempo se cuantificó el Cr(VI) para elegir el ensayo con la mayor eliminación del metal.

3.4.2 Caracterización del biomaterial

El bioadsorbente seleccionado se caracterizó por análisis granulométrico utilizando un tamizador con un juego de tamices A.S.T.M (NTC 4467, 1998) y por espectrofotometría de absorción Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) en el Laboratorio de Análisis Instrumental de la Universidad del Quindío.

3.4.3 Optimización de variables en la bioadsorción de cromo hexavalente

Para determinar las mejores condiciones experimentales de bioadsorción de cromo hexavalente, se evaluaron tres variables a niveles bajo (+) y alto (-): pH (1,5 y 3,5), cantidad de bioadsorbente (0,1 y 1 g) y tiempo de contacto (60 y 180 min), con un diseño factorial 2^3 para un total de 8 ensayos corridos con dos réplicas; de igual forma se corrieron seis veces los valores centrales de las variables evaluadas (pH 2,5, cantidad de bioadsorbente 0,55 g y tiempo de contacto 120 min). Estas determinaciones se hicieron con 50 mL de una solución de 100 mg/L de Cr(VI) tomando como referente a Tapia *et al.* (2002). Se utilizó el paquete estadístico Statgraphics Centurion XVI.II para obtener la matriz de diseño.

3.4.4 Evaluación del bioadsorbente en la remoción del cromo hexavalente en los residuos de laboratorio

Una vez optimizadas las variables involucradas, se estudió el efecto del biomaterial en la adsorción del Cr(VI) en los residuos de laboratorio, realizando veinte determinaciones.

3.5 Diseño experimental y análisis estadístico

3.5.1 Diseño factorial

Se utilizó un diseño factorial 2^k para encontrar el punto óptimo de operación en la zona experimental (Montgomery, 2003).

Para la Fotocatálisis heterogénea se utilizó el diseño factorial 2^3 , cada uno de los factores corresponden a: tiempo de irradiación, pH y cantidad de fotocatalizador. Los niveles alto y bajo se seleccionaron teniendo en cuenta en un primer momento a Tapia *et al.* (2002), Gil *et al.* (2003), Lima *et al.* (2011) y Testa (2012), y se ajustaron en el pre ensayo, de la siguiente forma:

Factor 1: pH. Con dos niveles de estudio: Nivel 1: Alto (3,5) y Nivel 2: Bajo (1,5)

Factor 2: cantidad de fotocatalizador. Con dos niveles de estudio: Nivel 1: Alto (1 g) y Nivel 2: Bajo (0,5 g)

Factor 3: tiempo de irradiación. Con dos niveles de estudio: Nivel 1: Alto (180 minutos) y Nivel 2: Bajo (60 minutos)

Para expresar los resultados del experimento, se utilizó el modelo de regresión por ser más natural e intuitivo (Montgomery, 2003), el cual está dado por:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \varepsilon \quad (3-1)$$

En donde:

Y representa la variable respuesta porcentaje de reducción de cromo hexavalente

X_i es una variable codificada que representa a cada factor, X_1 pH, X_2 cantidad de fotocatalizador y X_3 tiempo de irradiación.

β_j representa los coeficientes de regresión para cada factor.

ε es el componente del error.

Para la Bioadsorción se utilizó el diseño factorial 2^3 , cada uno de los factores corresponden a: pH, cantidad de bioadsorbente y tiempo de contacto. Los niveles alto y bajo se seleccionaron teniendo como referentes iniciales a Mandina *et al.* (2013), Torres *et al.* (2012), Acosta *et al.* (2012) y Logeswari *et al.* (2013) y se ajustaron en el pre ensayo de la siguiente forma:

Factor 1: pH. Con dos niveles de estudio: Nivel 1: Alto (3,5) y Nivel 2: Bajo (1,5)

Factor 2: cantidad de bioadsorbente. Con dos niveles de estudio: Nivel 1: Alto (1 g) y Nivel 2: Bajo (0,1 g)

Factor 3: tiempo de contacto. Con dos niveles de estudio: Nivel 1: Alto (180 minutos) y Nivel 2: Bajo (60 minutos)

Para expresar los resultados del experimento, se utilizó el modelo de regresión dado por:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + +\beta_3 X_3 + \varepsilon \quad (3-2)$$

En donde:

Y representa la variable respuesta porcentaje de bioadsorción de cromo hexavalente

X_i es una variable codificada que representa a cada factor, X_1 pH, X_2 cantidad de bioadsorbente, y X_3 tiempo de contacto

β_j representa los coeficientes de regresión para cada factor

ε es el componente del error

Para el análisis estadístico de los datos experimentales se utilizó el paquete estadístico Statgraphics Centurion XVI.II.

3.5.2 Comparación de los dos métodos

Se utilizó la prueba de hipótesis e intervalos de confianza (Montgomery, 2003) para comparar las medias de los porcentajes de remoción de Cr(VI) por los métodos de fotocátalisis heterogénea y bioadsorción. Se plantearon las siguientes hipótesis:

Hipótesis nula: Con los dos métodos evaluados se obtiene el mismo porcentaje de remoción de cromo hexavalente

$$H_0 : \mu_1 = \mu_2 \quad (3-3)$$

Hipótesis alterna: Con los dos métodos evaluados se obtiene diferente porcentaje de remoción de cromo hexavalente

$$H_1 : \mu_1 \neq \mu_2 \quad (3-4)$$

μ_1 representa el promedio de remoción de Cr(VI) por el método de fotocátalisis heterogénea

μ_2 representa el promedio de remoción de Cr(VI) por el método el método de bioadsorción

3.6 Viabilidad técnica y ambiental de los métodos de remoción de cromo hexavalente

Se evaluó la eficiencia de los dos métodos por comparación de medias, realizando veinte ensayos por cada método. Para la valoración de la viabilidad técnica y ambiental en la remoción de cromo hexavalente de los dos métodos, se elaboraron matrices teniendo en cuenta los recursos necesarios, el desempeño de los procesos y los impactos ambientales. Se ponderó cada aspecto de evaluación y se asignó la puntuación con criterios de calificación preestablecidos (Ardila, *et al.*, 2009). Así mismo, se establecieron los costos de cada alternativa.

4. Resultados y discusión

4.1 Curva patrón de Cr(VI)

La ecuación 4-1 de la curva patrón (Anexo A) obtenida experimentalmente, explica en un 99,97% la variabilidad de la absorbancia, con un nivel de confianza del 95%. Dado que el valor-P en la tabla ANOVA (Anexo B) es menor que 0,05 hay una relación estadísticamente significativa entre Absorbancia y Concentración, con un nivel de confianza del 95,0%.

$$\text{Absorbancia} = 0,000340393 + 0,674314 \times \text{Concentración} \quad (4-1)$$

Los límites de detección ($LD = 3,29 \times S_0$) y de cuantificación ($LC = 10 \times S_0$), calculados de acuerdo con la Guía Técnica No.1 (Instituto de Salud Pública de Chile, 2010) son 0,002 y 0,005 mg/L respectivamente e indican la concentración mínima del cromo (VI) que puede detectarse y cuantificarse confiablemente por el método.

4.2 Caracterización de los residuos líquidos de cromo generados en los laboratorios

De acuerdo con la Tabla 4-1, los residuos de cromo generados en los Laboratorios Especializados de la Universidad de Nariño (Figura 4-1), son de carácter fuertemente ácido, con una concentración de cromo total de 2.116 mg/L y de Cr(VI) de 1.634 mg/L, características que los convierten en residuos peligrosos para la salud y el medio ambiente (Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo, 2005). El decreto 631 del 17 de marzo del 2015 del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, establece como límite máximo permisible para vertimientos puntuales en actividades asociadas con servicios, una concentración de cromo de 0,5 mg/L y un pH entre 6 y 9. Estas propiedades representan un reto a nivel de gestión de residuos químicos peligrosos y de adopción de tecnologías limpias para su manejo en la Universidad de Nariño.

Tabla 4-1: Caracterización de los residuos de cromo.

<i>Parámetro</i>	<i>Unidad</i>	<i>Valor</i>
<i>pH</i>	Unidades de pH	-0,26
<i>Cr total</i>	mg/L	2.116
<i>Cr(VI)</i>	mg/L	1.634

Figura 4-1: Residuos de cromo generados en los Laboratorios Especializados de la Universidad de Nariño.

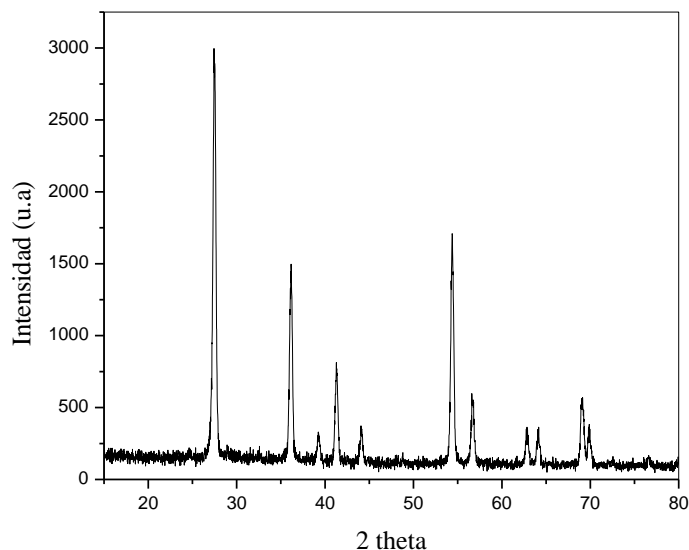


4.3 Fotocatálisis heterogénea

4.3.1 Caracterización por difracción de rayos X

El patrón de difracción de rayos X del fotocatalizador TiO_2 que se muestra en la Figura 4-2 se analizó cualitativamente mediante la comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos del fichero PDF2. ICDD (*International Centre for Diffraction Data*); se observa una mezcla de fases cristalinas que fueron identificadas como anatasa (JCPDS 21-1272) y rutilo (JCPDS 21-1276). Los perfiles analizados concuerdan con lo reportado por Tuprakay *et al.* (2005) y Tapia *et al.* (2002) para el fotocatalizador empleado.

Figura 4-2: Patrón de difracción de rayos X de óxido de titanio (TiO₂) comercial.



4.3.2 Optimización de variables en la reducción fotoquímica de Cr(VI)

Los resultados experimentales del proceso fotocatalítico (figura 4-3) se presentan en el Anexo C. La reducción del 100% del Cr(VI) se obtuvo en doce de los treinta ensayos evaluados. De acuerdo con el análisis de varianza (Anexo D), cinco efectos son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%. De acuerdo con el estadístico R-Cuadrado, el modelo ajustado explica el 94,89% de la variabilidad en el % de remoción de Cr(VI). La ecuación (4-2) del modelo ajustado indica que el aumento del pH incide negativamente en la reducción del Cr(VI).

$$\begin{aligned} \text{Reducción Cr} = & 82,3833 - 19,2979 \times \text{pH} + 2,23042 \times \text{Tiempo irradiación} + 4,32458 \times \\ & \text{Fotocatalizador} + 2,23042 \times \text{pH} \times \text{Tiempo irradiación} + 4,32458 \times \text{pH} \times \\ & \text{Fotocatalizador} - 0,11375 \times \text{Tiempo irradiación} \times \text{Fotocatalizador} - 0,11375 \times \text{pH} \times \\ & \text{Tiempo irradiación} \times \text{Fotocatalizador} \quad (4-2) \end{aligned}$$

En la tabla 4-2 y figura 4-4 se presenta la combinación de los niveles de los factores que maximiza el % de reducción de Cr (VI) o punto óptimo: pH bajo (1,5), tiempo de irradiación bajo (60 min) y cantidad de fotocatalizador baja (0,5 g), condiciones que se utilizaron para la reducción de cromo hexavalente en los residuos líquidos de laboratorio.

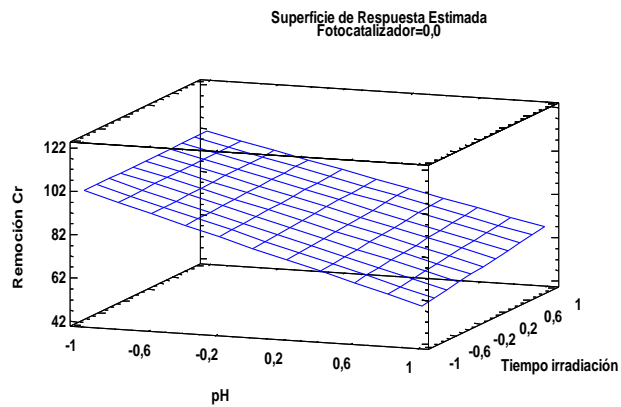
Figura 4-3: Optimización de variables para la reducción de Cr(VI) por Fotocatálisis heterogénea.



Tabla 4-2: Optimización de variables en fotocatalisis.

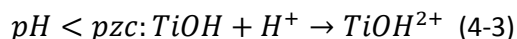
Factor	Bajo	Alto	Óptimo
pH	-1,0	1,0	-1,0
Tiempo de irradiación	-1,0	1,0	-1,0
Fotocatalizador	-1,0	1,0	-1,0

Figura 4-4: Análisis de superficie de respuesta para Fotocatálisis heterogénea.



Experimentalmente se comprobó que la degradación de los contaminantes inorgánicos se incrementa con la disminución de pH. Ghorab *et al.* (2013) y Acosta, López, Coronado, Cárdenas &

Martínez (2010) plantean que para valores de pH más bajos que el punto isoeléctrico (pzc) del dióxido de titanio (pzc rutilo = 6,3; pzc anatasa =2), la superficie se carga positivamente; como se presenta en el siguiente equilibrio (4-3):



Las especies aniónicas CrO_4^{-2} y $Cr_2O_7^{-2}$ se adsorben sobre superficies de TiO_2 cargadas positivamente, lo cual ocurre a bajos valores de pH. De esta forma, los electrones fotogenerados en la banda de conducción del TiO_2 pueden ser capturados por los protones adsorbidos y reducir el Cr(VI) (Prairie, *et al.*, 1993) (Wu, Zhao, Qin, Wang, Tong & Xue, 2013).

Los resultados obtenidos coinciden con reportes investigativos en los que los mayores porcentajes de reducción en los modelos se obtuvieron a pH bajo; Wu *et al.* (2013) lograron un 99,5% de reducción a pH 2, Tapia *et al.* (2002) obtuvieron un % de reducción de Cr(VI) del 97,8% a pH 2 y Gil *et al.* (2003) obtuvieron un 97% de reducción a pH 1. Khalil *et al.* (1998) mencionan que la reacción fotocatalítica de cromo hexavalente procede con más facilidad a pH bajo, por el consumo de protones en la reacción neta, lo cual se corroboró con los resultados obtenidos. Por otro lado, Assadi *et al.* (2012) reportan una reducción del 70% a un pH de 4 a 5 evaluados durante 60 min., lo que pone de manifiesto que los pH con una acidez intermedia no son eficientes para la fotocatalisis.

En relación con la cantidad de fotocatalizador, Wu *et al.* (2013), Narváez & Cohen (2012), Joshi & Shrivastava (2011), Chakrabarti, Chaudhuri, Bhattacharjee, Ray & Dutta (2009) y Garcés, Mejía & Santamaría (2004) plantean que un incremento en su concentración aumenta la opacidad de la solución, con la consecuente disminución de la penetración del flujo de fotones y por lo tanto la disminución del porcentaje de reducción.

De acuerdo con Blanco *et al.* (2001) el tiempo de residencia requerido debe ser al menos igual al necesario para que el proceso fotocatalítico se lleve a cabo, por lo que se puede inferir que un tiempo de contacto de 60 minutos es adecuado para este propósito y representa menos costos en el proceso. En este sentido, Wu *et al.* (2013) obtuvieron un % de reducción del 99,5% a pH 2 y 60 minutos de iluminación de luz UV; por otro lado, Joshi *et al.* (2011) lograron 99% de reducción de

Cr(VI) a 180 minutos y Lima *et al.* (2011) obtuvieron una reducción del 93,73% de Cr(VI) a pH 2 en 210 min., variables con valores mayores a los obtenidos como óptimos en esta investigación.

4.3.3 Evaluación del fotocatalizador comercial en la reducción del cromo hexavalente en los residuos de laboratorio

De acuerdo con la caracterización de los residuos, se partió de una concentración inicial de 1.634 mg/L de Cr(VI), se obtuvo una reducción promedio del $96,07 \pm 0,65$ % (Anexo E), estos resultados claramente evidencian la efectividad del proceso fotocatalítico, con reducciones superiores a las reportados por Tapia *et al.* (2002) quienes evaluaron TiO₂ comercial en efluentes de curtiembre, logrando una reducción del 81,3%.

Es importante destacar que la mayoría de los procesos fotocatalíticos empleando TiO₂ se han hecho partiendo de concentraciones de Cr(VI) inferiores a 150 mg/L; así las concentraciones de Cr(VI) y % de remoción son en su orden para Tapia *et al.* (2002) de 50 mg/L y 81,3%; Wang, Pehkonen & Ray (2004) de 30 ppm y 86%; Lima *et al.* (2011) de 30 ppm y 90,32%; Assadi *et al.* (2012) de 150 mg/L y 97% y Ming, Shuen & Hsiang (2012) de 20 mg/L y 80% por lo que los resultados de esta investigación se constituyen en una opción eficiente para el tratamiento de residuos con concentraciones de hasta 1.634 mg/L.

4.3.4 Recuperación del fotocatalizador comercial

Al reutilizar el fotocatalizador recuperado en los residuos de laboratorio se obtuvo una reducción del $81,46 \pm 0,53$ %, valor que viabiliza su reutilización, aunque es necesario considerar el costo energético de su recuperación.

4.4 Bioadsorción

4.4.1 Selección del biomaterial adsorbente

De los residuos orgánicos evaluados (Figura 4-5), la menor remoción de Cr(VI) se obtuvo con la CN, con los demás bioadsorbentes se obtuvieron remociones superiores al 99% (Tabla 4-3); de acuerdo con el análisis de varianza (Anexo F), existe una diferencia estadísticamente significativa entre la media de remoción de Cr(VI) de los bioadsorbentes, con un nivel de confianza del 95,0%. La prueba

de Rangos Múltiples (Anexo F) permitió establecer que la media de remoción de Cr(VI) de la CN es diferente de las demás. Teniendo en cuenta estos resultados y la mayor disponibilidad del bioadsorbente en la Universidad, se seleccionó la CPV (Figura 4-6).

Figura 4-5: Residuos orgánicos de CPV, CPM, PM, PA y CN.



Tabla 4-3: Porcentaje de remoción de Cr(VI) con cada bioadsorbente.

Bioadsorbente	% remoción Cr(VI)
PM	99,35 ± 0,21
PA	99,80 ± 0,00
CPV	99,90 ± 0,14
CPA	99,65 ± 0,21
CN	94.66 ± 0,43

Figura 4-6: Selección del bioadsorbente.



4.4.2 Caracterización del bioadsorbente CPV

▪ Granulometría

De acuerdo con la figura 4-7, el tamaño de partícula retenido en el tamiz de 125 μm fue el que se obtuvo en mayor cantidad, con un 32,84%. En la evaluación del bioadsorbente CPV, se seleccionó el tamaño de partícula retenido en el tamiz de 75 μm para garantizar una mayor superficie de adsorción. En la figura 4-8 se presenta el análisis granulométrico.

Figura 4-7: Curva de análisis granulométrico del bioadsorbente CPV.

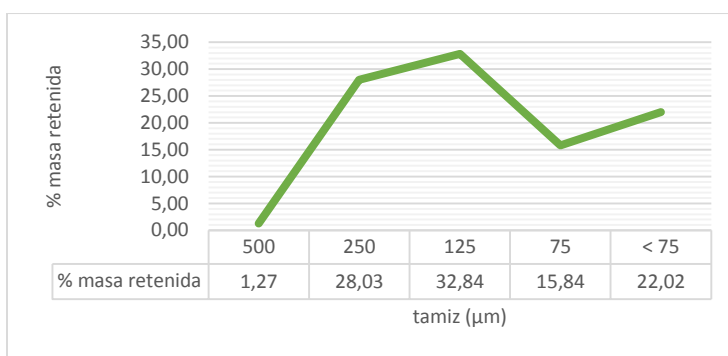


Figura 4-8: Análisis granulométrico del bioadsorbente CPV.

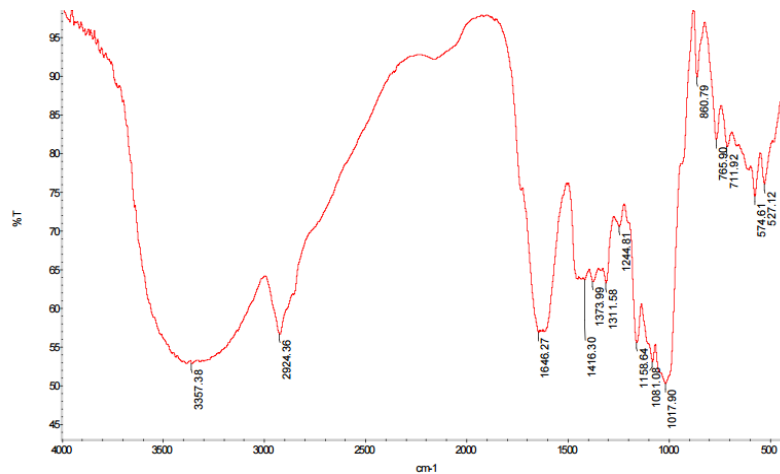


▪ Infrarrojo

En el espectro IR del bioadsorbente CPV (figura 4-9) se puede evidenciar una banda entre los 3500 – 3300 cm^{-1} correspondiente a los grupos -OH característica de los componentes de celulosa, pectina, hemicelulosa y lignina; entre los 3000 – 2900 cm^{-1} se identifica el grupo CH de los grupos metilo, metileno y metoxi; el pico observado entre los 1800 – 1700 cm^{-1} se atribuye a la vibración de estiramiento de grupos carboxilo no iónicos (-COOH, -COOCH₃) de los ácidos carboxílicos o sus

ésteres. Los picos entre los 1760 y 1500 cm^{-1} pueden deberse a las vibraciones asimétricas y simétricas de estiramiento de los grupos carbonilo en grupos carboxílicos iónicos respectivamente. Los picos entre 1400 y 1200 cm^{-1} pueden ser atribuidos al estiramiento simétrico de $-\text{COO}-$ de pectina y el pico a 1060 cm^{-1} a la vibración de estiramiento de C-OH de los alcoholes y ácidos carboxílicos. Estos resultados concuerdan con la caracterización por IR de cáscara de plátano reportado por Tejada, Tejada, Marimón & Villabona (2014).

Figura 4-9: Caracterización por IR de la biomasa CPV.



4.4.3 Optimización de variables en la bioadsorción de cromo hexavalente

Los resultados experimentales del proceso de bioadsorción (figura 4-10) se presentan en el Anexo G. Se obtuvieron porcentajes de remoción de Cr(VI) del 100% en seis de los treinta ensayos. De acuerdo con el análisis de varianza (Anexo H), cinco efectos fueron significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%. El estadístico R-2 indica que el modelo ajustado explica el 98,87% de la variabilidad en el % de remoción de Cr(VI) . En la ecuación (4-4) del modelo ajustado se puede evidenciar que la remoción del Cr(VI) se ve favorecida por una mayor cantidad de bioadsorbente y disminuida por el aumento del pH.

$$\text{Remoción Cr} = 61,6513 - 16,1475 \times \text{pH} + 25,3233 \times \text{Bioadsorbente} + 2,13 \times \text{Tiempo} + 1,955 \times \text{pH} \times \text{Bioadsorbente} + 0,138333 \times \text{pH} \times \text{Tiempo} + 0,214167 \times \text{Bioadsorbente} \times \text{Tiempo} + 2,20583 \times \text{pH} \times \text{Bioadsorbente} \times \text{Tiempo} \quad (4-4)$$

Figura 4-10: Proceso de bioadsorción de Cr(VI) con CPV.

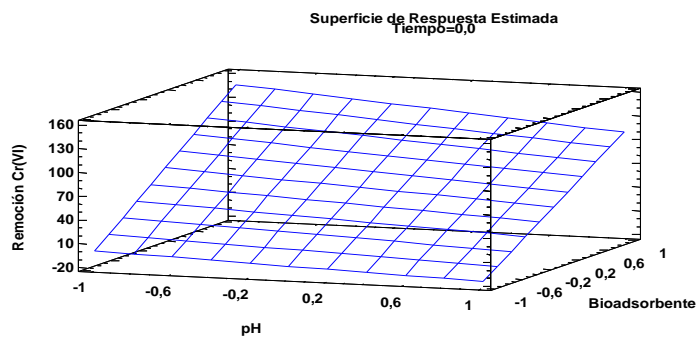


En la tabla 4-4 y figura 4-11 se presenta la combinación de los niveles de los factores que maximiza el % de remoción de Cr (VI). Los porcentajes óptimos de remoción de Cr(VI) se obtienen a pH bajo de 1,5, cantidad de bioadsorbente alta de 1 g y tiempo de contacto bajo de 60 minutos.

Tabla 4-4: Optimización de variables en la remoción de Cr(VI).

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
pH	-1,0	1,0	-1,0
Bioadsorbente	-1,0	1,0	1,0
Tiempo	-1,0	1,0	-1,0

Figura 4-11: Análisis de superficie de respuesta para bioadsorción.



Los resultados obtenidos muestran que la remoción de Cr(VI) aumenta con una mayor cantidad de bioadsorbente, lo cual coincide con los planteamientos de diversos investigadores como Vinodhini *et al.* (2009), Pinzón & Cardona (2010), Tejada *et al.* (2014), Torres *et al.* (2012) y Nguyen *et al.* (2013), en cuyos estudios la cantidad de metal adsorbido se incrementa con el aumento de la

relación sólido-líquido, atribuyendo este comportamiento a un mayor número de sitios disponibles de adsorción. En este estudio la relación óptima fue de 1 g/ 50 mL de solución.

Sarín *et al.* (2006) reportaron un tiempo óptimo de 3 h para la remoción de Cromo (VI) utilizando corteza de eucalipto, al igual que Tejada *et al.* (2014) con la cáscara de plátano, tiempo superior al de la optimización bajo las condiciones evaluadas en esta investigación. Para las biomásas naturales, la mayoría de los autores reportan un pH óptimo de 2,0 como en las semillas de tamarindo (Agarwal, Kumar & Chaudari, 2006), la corteza de eucalipto (Sarín, *et al.*, 2006); bagazo y pulpa de caña de azúcar (Sharma & Foster, 1994), fibras de coco (Huang & Wu, 1977) y lana (Dakiki, Khamis, Manassra & Mereb, 2002), y un pH de 3,0 para la cáscara de tamarindo tratada con ácido oxálico (Popuri, Jammala, Naga & Abuburi, 2007), valores superiores al óptimo obtenido en este trabajo.

De acuerdo con Farooq *et al.* (2010), el pH no solo influye en la especiación del metal sino en la carga de los sitios de adsorción de la biomasa, por lo que es necesario considerar el estado iónico de los grupos funcionales del bioadsorbente tanto como la química del metal en solución a diferentes valores de pH. Una disminución en el pH causa la protonación de la superficie del adsorbente, lo que induce una fuerte atracción por los iones Cromo (VI) de la solución cargados negativamente, por lo que la bioadsorción se incrementa al aumentar la acidez de la solución, resultados corroborados al evaluar el nivel más bajo de pH (1,5). De igual forma, Sud, Mahajan y Kaur (2008) plantean que la bioadsorción de cromo ocurre a pH ácidos, específicamente a pH 2. Por el contrario, cuando el pH aumenta se incrementa la concentración de iones OH⁻, induciendo cambios en la superficie del adsorbente, lo que impide la bioadsorción de los iones Cromo (VI) cargados negativamente, disminuyendo la adsorción del metal a esos valores de pH (Acosta, *et al.*, 2010) (Miretsky & Fernandez, 2010).

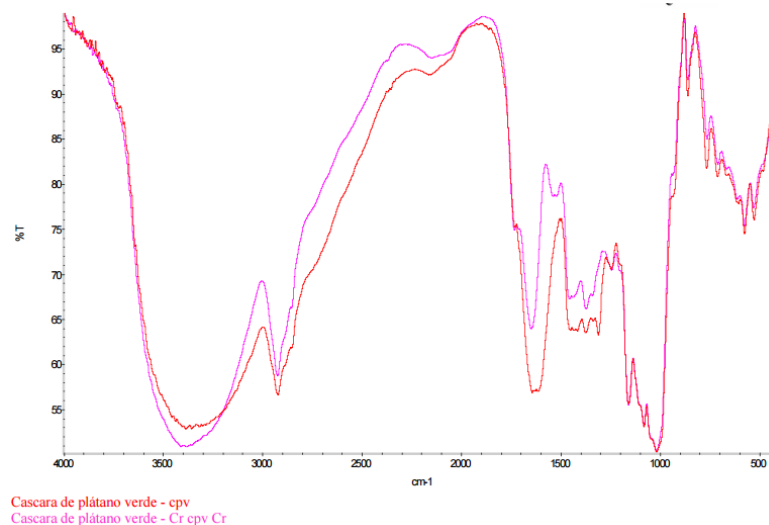
Así mismo, Miretzky & Fernandez (2010) mencionan que actualmente la reacción de adsorción acoplada a reducción, es ampliamente aceptada como el mecanismo real de bioadsorción de Cr(VI) por biomateriales naturales bajo condiciones ácidas. Con base en esta argumentación, para determinar si en las condiciones óptimas hubo reducción a Cr(III) y/o adsorción, en primer lugar se removió el bioadsorbente por filtración, posteriormente se cuantificó el cromo total y el Cr(VI)

residuales después del proceso de bioadsorción y por diferencia se calculó el Cr(III), de acuerdo con lo reportado por Park, Rin, Sang & Moon (2007).

Se obtuvo una bioadsorción de $18,48 \pm 3,31$ % y una reducción de $81,46 \pm 3,31$ %. Se puede inferir que se presentó simultáneamente bioadsorción y reducción a Cr(III). Los resultados obtenidos en esta investigación confirman los planteamientos de los autores citados basados en el análisis de diferentes especies de cromo en fases acuosas y sólidas, los cuales mostraron que el principal mecanismo para la remoción de Cr(VI) por diferentes biomateriales fue la reducción de Cr(VI) a Cr(III).

Para establecer si se presentaron cambios en el biomaterial después de la bioadsorción, se compararon los espectro IR antes y después del proceso (figura 4-12); se presentaron desplazamientos leves en la intensidad y ancho de las bandas entre 3300 y 1300 cm^{-1} . Dupont & Guillon (2003), citados por Park *et al.* (2007) estudiaron el mecanismo de remoción de Cr(VI) por sustratos lignocelulósicos y reportaron que la oxidación de moléculas de lignina se da simultáneamente con la reducción de Cr(VI).

Figura 4-12: Caracterización por IR de la biomasa CPV antes y después del proceso de adsorción.



4.4.5 Evaluación del bioadsorbente CPV en la remoción del cromo hexavalente en los residuos de laboratorio

Se partió de una concentración inicial de 1.634 mg/L de Cr(VI) en los residuos de cromo hexavalente de los laboratorios y se obtuvo una remoción promedio de Cr(VI) del $99,94 \pm 0,01$ % (Anexo I), lo cual la convierte en una alternativa ambiental viable para su implementación.

Es importante destacar que la bioadsorción generalmente se recomienda para tratar aguas residuales con bajas concentraciones de metales pesados (Gautam, Mudhoo, Lofrano & Chattopadhyaya, 2014) (Fu & Wang, 2011) (Wang & Chen, 2009). Se han referenciado concentraciones iniciales de Cr(VI) y % de remoción con: cáscara de tamarindo, de 100 mg/L y 94,65% (Acosta, López, Coronado, Cárdenas & Martínez, 2010); material lignocelulósico modificado, 100 mg/L y 98% (Tejada, *et al.*, 2014); hojas de café, 1000 mg/L y 88% (Higuera, *et al.*, 2009); hojas y frutos de guayaba (*Psidium guajava*), 50mg/L y 99% (Sutrasno, *et al.*, 2009); cáscara de plátano, 50 mg/L y 100% (Torres, *et al.*, 2012) y partiendo de una solución de 100 mg/L, la hoja de maíz presentó un 73,6% de remoción de cromo hexavalente, la fibra de palma de coco un 45,7 %, la corona de la piña un 31,7% y la paja de arroz un 26,8% (Vinodhini, *et al.*, 2010).

De acuerdo con Abdolai *et al.* (2014) y Park *et al.* (2007) el Cr(VI) se puede remover de sistemas acuosos por mecanismos de reducción directa e indirecta. En el primero, el Cr(VI) se reduce directamente a Cr(III) en la fase acuosa por contacto con los grupos donadores de electrones del biomaterial, para posteriormente formar complejos con éste o permanecer en la fase acuosa. En el mecanismo de reducción indirecta se dan tres etapas: en primer lugar la unión de Cr(VI) aniónico a los grupos catiónicos presentes en la superficie del biomaterial, seguido de la reducción de Cr(VI) a Cr(III) por grupos adyacentes donadores de electrones para finalmente darse la liberación del Cr(III) a la fase acuosa debido a repulsión electrónica entre los cationes y el Cr(III) o complejación del Cr(III) con grupos cercanos.

Para establecer los porcentajes de bioadsorción y reducción en el proceso de bioadsorción con CPV a partir de los residuos de laboratorio (2.116 mg/L de Cr total y 1.634 mg/L de Cr(VI)), se cuantificó el Cr(VI) y el cromo total en seis ensayos, confirmando los resultados obtenidos en la optimización, siendo la reducción de Cr(VI) a Cr(III) el principal mecanismo para la remoción de Cr(VI) con un valor de $86,2 \pm 1,68$ % y con valores de bioadsorción de $13,76 \pm 1,68$ %. De esta forma la CPV se comporta

simultáneamente como un biomaterial adsorbente y reductor (Park, Rin, Sang & Moon, 2008). Cabe resaltar que los valores bajos de pH, como el óptimo evaluado en esta investigación de 1,5, pueden acelerar la tasa de reducción del Cr(VI) (Blázquez, *et al.*, 2009 & Krishnani. *et al.*, 2008 citados por Abdolali, *et al.*, 2014).

4.5 Viabilidad técnica y ambiental de los métodos de remoción de cromo hexavalente

4.5.1 Prueba t para comparación de medias

Se realizó una prueba t para comparar las medias de los porcentajes de remoción de Cr(VI) por fotocatalisis y bioadsorción (Anexo J), dado que el intervalo de confianza no contiene el valor cero, existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de los dos métodos. Así mismo, como el valor-P calculado es menor que 0,05, se puede inferir que los porcentajes de remoción de Cr(VI) con los dos métodos son diferentes, con un nivel de confianza del 95,0%. De acuerdo con lo anterior, el proceso de bioadsorción es el mejor método por presentar la media más alta ($99,94 \pm 0,01$ %).

4.5.2 Matriz de viabilidad técnica y ambiental

Tomando como referente a Ardila *et al.* (2008) se aplicó la metodología de evaluación cualitativa y cuantitativa, estableciendo las categorías de aspectos técnicos y ambientales como ejes principales del análisis comparativo, ponderadas con el 60% y el 40% respectivamente, por la relevancia dada al desempeño de los procesos en la remoción del Cr(VI). Cada categoría se dividió en subcategorías ponderadas en componentes; a su vez, los componentes se dividieron en ítems, como los elementos más puntuales de la metodología. Los ítems de la matriz se calificaron de acuerdo con la escala de la tabla 4-5 y la descripción de cada escenario como se presenta en el Anexo K.

Tabla 4-5: Puntajes para calificación de los ítems.

Escala	Valoración
1	Escenario menos favorable
2	Escenario medianamente favorable
3	Escenario más favorable

Es importante destacar que tanto la selección de los ítems como su ponderación y la descripción de cada escenario, es producto de la experiencia obtenida durante el desarrollo de esta investigación, los resultados alcanzados y el análisis de información (Tabla 4-6).

Tabla 4-6: Matriz de calificación de los ítems de evaluación para las alternativas ambientales fotocatalísis y bioadsorción.

Categoría	Subcategoría	Ítem	Ponderación	Fotocatálisis		Bioadsorción	
				Calificación	Total	Calificación	Total
Aspectos técnicos (60%)	Recursos necesarios (22%)	Agua	0,01	3	0,03	3	0,03
		Energía	0,05	1	0,05	2	0,10
		Laboratorio	0,03	1	0,03	2	0,06
		Equipos y materiales	0,03	3	0,09	3	0,09
		Insumos	0,10	1	0,01	3	0,30
	Desempeño del proceso (30%)	Eficiencia	0,10	2	0,20	3	0,30
		Aplicabilidad	0,08	3	0,24	3	0,24
		Requerimiento de pretratamiento	0,04	3	0,12	2	0,08
		Requerimiento de postratamiento	0,04	2	0,08	2	0,08
	Experiencia del proceso (8%)	Operabilidad del proceso	0,04	1	0,04	3	0,12
		Nacional	0,05	1	0,05	3	0,15
		Internacional	0,03	3	0,09	3	0,09
	Aspectos ambientales (40%)	Impactos ambientales (40%)	Aire (emisiones atmosféricas)	0,03	3	0,09	3
Aire (ruido)			0,01	3	0,03	3	0,03
Agua			0,10	1	0,10	2	0,20
Suelo			0,05	2	0,10	3	0,15
Flora			0,04	2	0,08	3	0,12
Fauna			0,04	2	0,08	3	0,12
Generación de residuos			0,07	2	0,14	2	0,14
Social			0,06	2	0,12	3	0,18
Total de la evaluación			1,00		1,86		2,67
% sobre el puntaje máximo					62,00		89,00

La calificación del componente ambiental para ambas alternativas muestra que su impacto es mínimo, sin afectar el aire, suelo, fauna, flora y la parte social. Se generan residuos que pueden ser aprovechados en los mismos procesos, recuperados y reutilizados en prácticas académicas. El impacto sobre el recurso agua se consideró como el más significativo dado que es necesario remover el Cr(III) de los residuos líquidos tratados por ambos procesos, siendo recomendable ajustar el pH a 5 y poner en contacto con el bioadsorbente CPV para adsorber el Cr(III) de acuerdo

con lo reportado por Pinzón & Cardona (2010); ajustando finalmente el pH entre 6 y 9, cumpliendo la resolución 631 del 17 de marzo de 2015 (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2015).

De esta forma, la mejor viabilidad técnica y ambiental se obtuvo para la bioadsorción con un 89,00% frente a la fotocatalisis con un 62,00%. Contribuyeron a una mejor valoración del proceso de bioadsorción el aprovechamiento de la biomasa residual de CPV, un menor consumo energético, una mayor eficiencia del proceso, su fácil operabilidad y una mayor disminución de la toxicidad por Cr(VI) en los residuos líquidos de laboratorio.

La menor viabilidad para la alternativa de fotocatalisis se puede explicar por un mayor consumo energético, unos requerimientos específicos a nivel de laboratorio y de operabilidad y una menor eficiencia del proceso comparada con la bioadsorción, aunque de un muy buen desempeño si se tiene en cuenta la alta carga contaminante inicial. Se debe resaltar que de la bibliografía consultada en el país, no se encontraron antecedentes en la aplicación del proceso fotocatalítico para la reducción de metales pesados como el Cr(VI), lo cual convierte a este estudio en un referente para realizar investigaciones similares en reducción de altas concentraciones de Cr(VI) en residuos líquidos de laboratorio, con posibilidades de remoción de hasta un 96,07%.

4.5.3 Costos

Para determinar los costos de las alternativas fotocatalisis y bioadsorción, se realizó un análisis económico con el propósito de establecer el costo que tiene para la Universidad tratar 0,1 m³ de residuos líquidos de Cr(VI) al año, de acuerdo a las tablas 4-7, 4-8, 4-9 y 4-10. Se consideró la implementación de los métodos a escala de laboratorio con las condiciones existentes como una propuesta preliminar de diseño básico; así mismo, se tuvo en cuenta una depreciación de los equipos a diez años con el método de la línea recta (Miranda, 2005).

Tabla 4-7: Inversión fotocatalisis.

Inversión fotocatalisis				
<i>Ítem</i>	<i>Unidad</i>	<i>Cantidad</i>	<i>Valor unitario</i>	<i>Valor parcial</i>
1. Materias primas e insumos				
TiO ₂ comercial	g	1.000	\$10,00	\$10.000
Etanol comercial	mL	6.000	\$8,50	\$51.000
Lámpara UV	un	1	\$40.000,00	\$41.000
Bombillo UV	un	1	\$25.000,00	\$25.000
<i>Subtotal</i>				\$126.000
2. Servicios de laboratorio				
Cromo total	un	2	\$13.754	\$55.016
Cr(VI)	un	2	\$15.000	\$60.000
<i>Subtotal</i>				\$115.016
3. Mano de obra directa				
Técnico	-	1	\$456.198,35	\$456.198,35
<i>Subtotal</i>				\$456.198,35
4. Mano de obra indirecta				
Servicios generales	-	1	\$266.260,33	\$266.260,33
<i>Subtotal</i>				\$266.260,33
5. Servicios públicos				
Energía eléctrica	kWh	0,56	\$443,74	\$2.476,07
Agua	m ³	0	\$3.228	-
<i>Subtotal</i>				\$2.484,94
6. Maquinaria y equipos				
Agitador	un	1	\$64.000	\$64.000
Centrífuga	un	1	\$1.465.700	\$1.465.700
<i>Subtotal</i>				\$1.529.700

Tabla 4-8: Costos fotocatalisis.

Costos fotocatalisis			
Detalle	Costo	Servicios	
		Costos fijos	Costos variables
1. Costos de producción			
Mano de obra directa	\$456.198,35	\$ -	\$456.198,35
Mano de obra indirecta	\$266.260,33	\$ -	\$266.260,33
Materiales directos	\$126.000,00	\$ -	\$18.100,00
Servicios públicos	\$2.476,07	\$ -	\$1.863,71
Servicios de laboratorio	\$115.016,00	\$ -	\$115.016,00
Gastos por depreciación	\$1.529.700,00	\$1.529.700	
Subtotal	\$2.495.650,75	\$1.529.700	\$965.950,75
2. Gastos de administración			
Sueldos y prestaciones	\$266.260,33	\$266.260,33	
Subtotal	\$266.260,33	\$266.260,33	
Total	\$2.761.911,08	\$1.795.960,33	\$965.950,75

Tabla 4-9: Inversión bioadsorción.

Inversión bioadsorción				
Ítem	Unidad	Cantidad	Valor unitario	Valor parcial
1. Materias primas e insumos				
Bioadsorbente CPV	g	2.000	\$9.05	\$18.100
Subtotal				\$18.100
2. Servicios de laboratorio				
Cromo total	un	2	\$13.754	\$55.016
Cr(VI)	un	2	\$15.000	\$60.000
Subtotal				\$115.016
3. Mano de obra directa				
Técnico	-	1	\$456.198,35	\$456.198,35
Subtotal				\$456.198,35
4. Mano de obra indirecta				
Servicios generales	-	1	\$266.260,33	\$266.260,33
Subtotal				\$266.260,33
5. Servicios públicos				
Energía eléctrica	kWh	0,42	\$443,74	\$1.863,71
Agua	m ³	0	\$3.228	-
Subtotal				\$2.484,94
6. Maquinaria y equipos				

Agitador	un	1	\$64.000	\$64.000
Centrífuga	un	1	\$1.465.700	\$1.465.700
<i>Subtotal</i>				\$1.529.700

Tabla 4-10: Costos bioadsorción.

<i>Detalle</i>	Costos bioadsorción			
	<i>Costo</i>	<i>Servicios</i>		
		<i>Costos fijos</i>	<i>Costos variables</i>	
1. Costos de producción				
Mano de obra directa	\$456.198,35	\$ -	\$456.198,35	
Mano de obra indirecta	\$266.260,33	\$ -	\$266.260,33	
Materiales directos	\$18.100	\$ -	\$18.100	
Servicios públicos	\$1.863,71	\$ -	\$1.863,71	
Servicios de laboratorio	\$115.016	\$ -	\$115.016	
Gastos por depreciación	\$1.529.700	\$1.529.700		
Subtotal	\$2.387.138,39	\$1.529.700	\$857.438,39	
2. Gastos de administración				
Sueldos y prestaciones	\$266.260,33	\$266.260,33		
<i>Subtotal</i>	\$266.260,33	\$266.260,33		
Total	\$2.653.398,72	\$1.795.960,33	\$857.438,39	

El proceso de fotocatalisis tiene un costo anual de \$2.761.911,08 y el de bioadsorción de \$2.653.398,72, debido a mayores costos variables de la fotocatalisis por la inversión necesaria en los materiales directos lámpara y bombillo UV y etanol comercial.

De acuerdo con Chong, Jin, Chow & Saint (2010) y Kaan, Aziz, Ibrahim, Matheswaran & Saravanan (2012), los procesos fotocatalíticos son sustentables y costo eficientes. De igual forma Bulut & Tez citados por Abdolai *et al.*, (2014) consideran que los procesos de bioadsorción pueden reducir significativamente los costos de capital, operacionales y totales de tratamiento en comparación con los sistemas convencionales. Fu & Wang (2011) y Wang & Chen (2009) resaltan la costo-efectividad del proceso comparado con los métodos alternativos, debido a la baja inversión de capital y reducidos costos de operación.

El implementar las alternativas ambientales de remoción de Cr(VI) propuestas en esta investigación, contribuye a reducir los efectos negativos que impactan la salud humana y el ambiente y a alcanzar el objetivo de gestión ecológicamente racional de los desechos peligrosos, del Plan de Aplicación de las Decisiones de la Cumbre Mundial sobre el Desarrollo Sostenible que reafirma los compromisos adquiridos en el Programa 21, Cumbre de Río 1992 (Organización de las Naciones Unidas, 1992).

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

La fotocatalisis heterogénea y la bioadsorción son alternativas que contribuyen a una gestión ecológicamente racional de los residuos peligrosos, disminuyendo los efectos negativos del Cr(VI) sobre la salud humana y el ambiente, en el marco del Plan de Aplicación de las Decisiones de la Cumbre Mundial sobre el Desarrollo Sostenible.

Los métodos de fotocatalisis heterogénea y bioadsorción presentan alta capacidad de remoción de Cr(VI), son costo efectivos y renovables y convierten al TiO₂ y la CPV en alternativas económicas para la remoción de Cr(VI) en la remediación de aguas residuales de laboratorio.

La fotocatalisis heterogénea con TiO₂ y la bioadsorción con cáscara de plátano verde (CPV) son procesos eficientes para la remoción de concentraciones de Cr(VI) de hasta 1.634 mg/L en residuos líquidos de laboratorio, con porcentajes de remoción de $96,07 \pm 0,65 \%$ y de $99,94 \pm 0,01 \%$, respectivamente, siendo mejor la bioadsorción por presentar la mejor media, con un nivel de confianza del 95,0%.

Las variables de mayor influencia en el incremento de la remoción de cromo hexavalente son el pH bajo (1,5) para la fotocatalisis y la cantidad de bioadsorbente alta (1 g) y el pH bajo (1,5) para bioadsorción.

La CPV se comportó como un biomaterial adsorbente y reductor en la remoción de cromo tanto en soluciones preparadas de 100 mg/L Cr(VI) como en residuos de laboratorio de 2.116 mg/L de Cr total y 1.634 mg/L de Cr(VI).

El utilizar CPV como bioadsorbente puede extender su ciclo de vida sin la necesidad de introducir en el ambiente nuevos materiales para la remoción de Cr(VI) y reducir los costos por disposición de residuos.

La CPV y el TiO_2 son eficientes en la remoción de altas concentraciones de Cr(VI) sin necesidad de realizar algún tipo de modificación química en su estructura.

La mejor viabilidad técnica y ambiental se obtuvo para la bioadsorción con un 89% comparado con un 62% de la fotocatalisis, explicado por el aprovechamiento de la biomasa residual de CPV, un menor consumo energético, una mayor eficiencia del proceso, su fácil operabilidad y una mayor disminución de la toxicidad por Cr(VI) en los residuos líquidos de laboratorio.

El proceso de fotocatalisis tiene un costo anual de \$2.761.911,08 y el de bioadsorción de \$2.653.398,72, debido a mayores costos variables de la fotocatalisis por la inversión necesaria en los materiales directos.

5.2 Recomendaciones

Inmovilizar el bioadsorbente y el fotocatalizador para evitar etapas de separación y mejorar los procesos.

Desorber el Cr(VI) de la CPV en el proceso de bioadsorción para reutilizar el biomaterial y el metal.

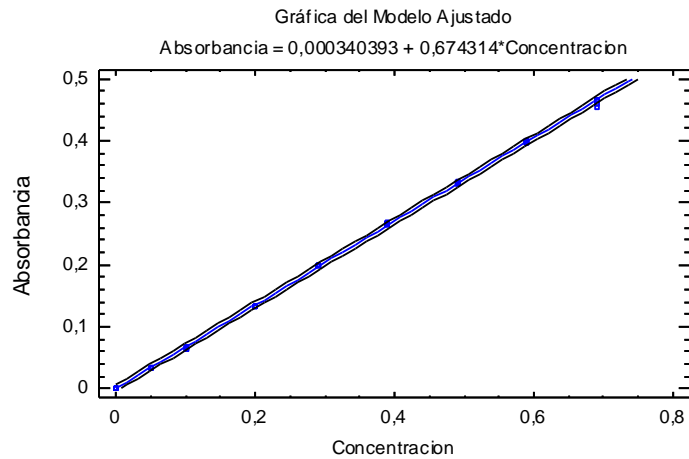
Evaluar la CPV como bioadsorbente y el TiO_2 como fotocatalizador en la remoción de otros metales tóxicos solos o en mezclas.

Adaptar la fotocatalisis en un reactor y la bioadsorción en columna para un mejor manejo, seguimiento y control de los procesos.

Aprovechar la radiación UV de la energía solar para realizar el proceso fotocatalítico.

Valorar los beneficios para el ambiente y para la salud de las personas que representa la implementación de la fotocatalisis y la bioadsorción.

A. Anexo: Curva patrón Cr (VI), método colorimétrico No. 22 3500-Cr B de la Apha (Rice, Baird, Eaton & Clesceri, 2012)



No.	Cr (VI) mg/L	medida 1	medida 2	medida 3	medida 4	medida 5	medida 6	medida 7
1	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,05	0,034	0,034	0,034	0,034	0,034	0,033	0,033
3	0,15	0,066	0,065	0,065	0,065	0,067	0,067	0,066
4	0,25	0,132	0,133	0,133	0,134	0,133	0,133	0,133
5	0,34	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200	0,199	0,198
6	0,44	0,267	0,268	0,268	0,268	0,265	0,266	0,266
7	0,54	0,333	0,333	0,330	0,333	0,330	0,330	0,330
8	0,64	0,400	0,400	0,399	0,400	0,397	0,396	0,397
9	0,74	0,466	0,465	0,465	0,465	0,454	0,461	0,461

B. Anexo: Análisis de varianza de la curva patrón de Cr (VI)

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Modelo	1,5338	1	1,5338	195420,69	0,0000
Residuo	0,000478772	61	0,00000784872		
Falta de Ajuste	0,000317058	7	0,0000452939	15,12	0,0000
Error Puro	0,000161714	54	0,00000299471		
Total (Corr.)	1,53428	62			
Modelo	1,5338	1	1,5338	195420,69	0,0000
Residuo	0,000478772	61	0,00000784872		

Coefficiente de correlación = 0,999844

R-Cuadrada = 99,9688 por ciento

R-Cuadrada (ajustada por g.l. = 99,9683 por ciento

Error estándar del est. = 0,00280156

Error medio absoluto = 0,00202784

Estadístico Durbin-Watson = 0,601925 (P=0,0000)

Autocorrelación residual de retardo 1 = 0,676654

C.Anexo: Optimización de variables en la fotocatalisis heterogénea

<i>Ensayo</i>	<i>pH</i>	<i>Tiempo de irradiación (min)</i>	<i>Fotocatalizador (g)</i>	<i>% remoción Cr(VI)</i>
1	1,5	60	0,50	100,00
2	3,5	60	1,00	70,46
3	1,5	120	1,00	100,00
4	3,5	120	0,50	60,77
5	3,5	60	0,50	55,03
6	1,5	60	1,00	100,00
7	2,5	90	0,75	90,72
8	1,5	120	0,50	100,00
9	2,5	90	0,75	90,42
10	3,5	120	1,00	74,99
11	1,5	60	0,50	100,00
12	3,5	60	1,00	83,77
13	1,5	120	1,00	100,00
14	3,5	120	0,50	53,51
15	3,5	60	0,50	46,25
16	1,5	60	1,00	100,00
17	2,5	90	0,75	89,51
18	1,5	120	0,50	100,00
19	2,5	90	0,75	89,51
20	3,5	120	1,00	78,93
21	1,5	60	0,50	100,00
22	3,5	60	1,00	62,29
23	1,5	120	1,00	100,00
24	3,5	120	0,50	58,85
25	3,5	60	0,50	42,92
26	1,5	60	1,00	100,00
27	2,5	90	0,75	87,70
28	1,5	120	0,50	100,00
29	2,5	90	0,75	86,79
30	3,5	120	1,00	68,94

D. Anexo: Análisis de varianza para % de reducción de Cr (VI) por Fotocatálisis heterogénea

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:pH	8937,83	1	8937,83	924,40	0,0000
B:Tiempo irradiación	119,394	1	119,394	12,35	0,0021
C:Fotocatalizador	448,849	1	448,849	46,42	0,0000
AB	119,394	1	119,394	12,35	0,0021
AC	448,849	1	448,849	46,42	0,0000
BC	0,310538	1	0,310538	0,03	0,8595
ABC	0,310538	1	0,310538	0,03	0,8595
Error puro	203,046	21	9,66884		

R-cuadrada = 94,8928 porciento

R-cuadrada (ajustada por g.l. = 93,2678 porciento

Error estándar del est. = 3,10948

Error absoluto medio = 3,54656

Estadístico Durbin-Watson = 1,40322 (P=0,0930)

Autocorrelación residual de Lag 1 = 0,277875

E. Anexo: Reducción de Cr(VI) en residuos líquidos por fotocátalisis heterogénea

<i>Ensayo</i>	<i>Cr(VI) final mg/L</i>	<i>% reducción Cr(VI)</i>
1	72,20	95,58
2	61,01	96,27
3	77,34	95,27
4	70,69	95,67
5	67,36	95,88
6	61,92	96,21
7	66,15	95,95
8	63,43	96,12
9	61,31	96,25
10	74,02	95,47
11	56,17	96,56
12	59,50	96,36
13	54,35	96,67
14	50,72	96,90
15	51,02	96,88
16	85,82	94,75
17	58,59	96,41
18	51,63	96,84
19	86,12	94,73
20	54,96	96,64

F. Anexo: Análisis estadístico para % de reducción de Cr (VI) en la selección del biomaterial

Análisis de varianza

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
<i>Entre grupos</i>	40,6656	4	10,1664	171,70	0,0000
<i>Intra grupos</i>	0,29605	5	0,05921		
<i>Total (Corr.)</i>	40,9617	9			

Prueba de rangos múltiples 95% LSD (Diferencia Mínima Significativa)

<i>Adsorbente</i>	<i>Casos</i>	<i>Media</i>	<i>Grupos Homogéneos</i>
CN	2	94,655	X
PM	2	99,35	X
CPA	2	99,65	X
PA	2	99,8	X
CPV	2	99,9	X

G. Anexo: Matriz de diseño para optimización de variables en la bioadsorción

<i>Ensayo</i>	<i>pH</i>	<i>Bioadsorbente (g)</i>	<i>Tiempo (min)</i>	<i>% remoción Cr(VI)</i>
1	3,5	1,0	180	73,48
2	3,5	0,1	180	17,51
3	3,5	1,0	60	68,34
4	1,5	0,1	180	55,63
5	1,5	1,0	60	100,00
6	1,5	0,1	60	47,77
7	2,5	0,55	120	65,31
8	2,5	0,55	120	65,61
9	1,5	1,0	180	100,00
10	3,5	0,1	60	17,21
11	3,5	1,0	180	77,41
12	3,5	0,1	180	18,12
13	3,5	1,0	60	63,50
14	1,5	0,1	180	58,66
15	1,5	1,0	60	100,00
16	1,5	0,1	60	52,00
17	2,5	0,55	120	63,50
18	2,5	0,55	120	64,40
19	1,5	1,0	180	100,00
20	3,5	0,1	60	17,51
21	3,5	1,0	180	78,02
22	3,5	0,1	180	15,09
23	3,5	1,0	60	68,94
24	1,5	0,1	180	57,45
25	1,5	1,0	60	100,00
26	1,5	0,1	60	48,07
27	2,5	0,55	120	70,46
28	2,5	0,55	120	68,64
29	1,5	1,0	180	100,00
30	3,5	0,1	60	16,91

H. Anexo: Análisis de varianza para % reducción de Cr(VI) bioadsorción

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:pH	6257,8	1	6257,8	1515,16	0,0000
B:Bioadsorbente	15390,5	1	15390,5	3726,41	0,0000
C:Tiempo	108,886	1	108,886	26,36	0,0000
AB	91,7286	1	91,7286	22,21	0,0001
AC	0,459267	1	0,459267	0,11	0,7421
BC	1,10082	1	1,10082	0,27	0,6111
ABC	116,777	1	116,777	28,27	0,0000
Error puro	86,7325	21	4,13012		

R-cuadrada = 98,8738 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l. = 98,5155 por ciento

Error estándar del est. = 2,03227

Error absoluto medio = 2,09993

Estadístico Durbin-Watson = 1,02232 (P=0,0087)

Autocorrelación residual de Lag 1 = 0,376913

I. Anexo: Remoción de Cr(VI) en residuos líquidos por bioadsorción

<i>Ensayo</i>	<i>Cr(VI) final mg/L</i>	<i>% remoción Cr(VI)</i>
1	0,80	99,95
2	0,80	99,95
3	1,11	99,93
4	1,11	99,93
5	0,80	99,95
6	1,11	99,93
7	1,11	99,93
8	1,11	99,93
9	1,11	99,93
10	1,11	99,93
11	0,80	99,95
12	0,80	99,95
13	1,11	99,93
14	0,80	99,95
15	1,11	99,93
16	1,11	99,93
17	1,11	99,93
18	0,80	99,95
19	0,80	99,95
20	0,80	99,95

J. Anexo: Comparación de medias bioadsorción y fotocátalisis

Comparación de Medias

Intervalos de confianza del 95,0% para la media de remoción Cr(VI) Bioadsorción: 99,939 +/- 0,00477767 [99,9342, 99,9438]

Intervalos de confianza del 95,0% para la media de remoción Cr(VI) Fotocatálisis: 96,0705 +/- 0,306441 [95,7641, 96,3769]

Intervalos de confianza del 95,0% intervalo de confianza para la diferencia de medias sin suponer varianzas iguales: -3,8685 +/- 0,306469 [-4,17497, -3,56203]

Prueba t para comparar medias

Hipótesis nula: $\mu_1 = \mu_2$

Hipótesis Alt.: $\mu_1 \neq \mu_2$

Sin suponer varianzas iguales: $t = -26,4191$ valor-P = 0. Se rechaza la hipótesis nula para $\alpha = 0,05$.

K.Anexo: Criterios de calificación para cada ítem de evaluación de la viabilidad técnica y ambiental

<i>Aspectos técnicos</i>			
	<i>Descripción</i>	<i>Calificación</i>	
<i>Recursos necesarios</i>	<i>Agua</i>	El proceso no requiere el uso del recurso agua	3
		El proceso requiere entre 1 y 5 L de agua	2
		El proceso requiere más de 5 L de agua	1
	<i>Energía</i>	El proceso no requiere el uso de energía	3
		El proceso requiere de energía eléctrica	2
		El proceso requiere de energía eléctrica y radiación UV	1
	<i>Requerimientos de laboratorio</i>	El proceso no requiere de instalaciones de laboratorio	3
		El proceso requiere de una infraestructura básica de laboratorio	2
		El proceso requiere de una infraestructura básica de laboratorio y protección de radiación UV	1
	<i>Equipos y Materiales</i>	El proceso requiere equipos y materiales fáciles de adquirir y sustituir	3
		El proceso requiere equipos y materiales no sustituibles, pero fáciles de adquirir	2
		El proceso requiere equipos y materiales no sustituibles, cuya adquisición se debe realizar en lugares especializados	1
<i>Insumos</i>	El proceso requiere el uso de biomasa residual	3	
	El proceso requiere el uso de biomasa viva	2	
	El proceso requiere el uso de insumos químicos	1	

<i>Aspectos técnicos</i>			
	<i>Descripción</i>	<i>Calificación</i>	
<i>Eficiencia del proceso</i>	Entre 98 y 100%	3	
	Entre 90 y 97%	2	
	Menor del 97%	1	
<i>Aplicabilidad</i>	El proceso es aplicable a residuos líquidos de Cr(VI) en el rango de concentración de 1.000 a 1.634 mg/L	3	
	El proceso es aplicable a residuos líquidos de Cr(VI) en el rango de concentración de 500 a 999 mg/L	2	
	El proceso es aplicable a residuos líquidos de Cr(VI) en el rango de concentración de 0,6 a 499 mg/L	1	
<i>Requerimiento de un pretratamiento mínimo</i>	El proceso no requiere ningún pretratamiento	3	
	El proceso requiere un pretratamiento que no representa un alto costo adicional y es fácilmente aplicable	2	
	El proceso requiere un pretratamiento que representa un costo adicional y debe ser desarrollado en instalaciones especializadas	1	
<i>Requerimiento de un postratamiento</i>	El proceso no requiere de tratamiento posterior	3	
	El proceso requiere un postratamiento que representa un costo adicional, pero es fácilmente aplicable	2	
	El proceso requiere un postratamiento que representa un costo adicional y debe ser desarrollado en instalaciones especializadas	1	
<i>Operabilidad del proceso</i>	El proceso se puede operar fácilmente debido a su adaptabilidad y bajos requerimientos de recursos específicos	3	
	El proceso se puede operar fácilmente, pero debe adaptarse a unas condiciones mínimas de diseño y empleando recursos específicos	2	
	El proceso se debe operar únicamente cumpliendo con todas las condiciones de diseño y empleando todos los recursos específicos	1	
<i>Experiencia del proceso</i>	<i>Nacional</i>	El proceso ha tenido una etapa de desarrollo superior a 5 años	3
		El proceso ha tenido una etapa de desarrollo entre 1 y 5 años	2
		El proceso no ha tenido antecedentes de haber sido aplicado	1
	<i>Internacional</i>	El proceso ha tenido una etapa de desarrollo superior a 5 años	3
		El proceso ha tenido una etapa de desarrollo entre 1 y 5 años	2
		El proceso no ha tenido antecedentes de haber sido aplicado	1

<i>Aspectos ambientales</i>			
	<i>Descripción</i>	<i>Calificación</i>	
<i>Impactos ambientales</i>	<i>Aire (emisiones atmosféricas)</i>	El proceso genera impactos ambientales bajos sobre el recurso aire	3
		El proceso genera impactos ambientales moderados sobre el recurso aire	2
		El proceso genera impactos ambientales altos sobre el recurso aire	1
	<i>Aire (ruido)</i>	Se genera ruido durante la ejecución del proceso, en niveles que no superan la normatividad vigente	3
		Se genera ruido durante la ejecución del proceso, en niveles cercanos a los límites máximos establecidos en la normatividad vigente	2
		Se genera ruido durante la ejecución del proceso, en niveles superiores a los límites máximos establecidos la normatividad vigente	1
	<i>Agua</i>	El proceso genera un efluente con una disminución del 100% de la toxicidad por Cr(VI)	3
		El proceso genera un efluente con una disminución de al menos el 99% de la toxicidad por Cr(VI)	2
		El proceso genera un efluente con una disminución de al menos el 96% de la toxicidad por Cr(VI)	1
	<i>Suelo</i>	El proceso genera impactos ambientales recuperables a corto plazo sobre el recurso suelo	3
		El proceso genera impactos ambientales recuperables a mediano plazo sobre el recurso suelo	2
		El proceso genera impactos ambientales no recuperables sobre el recurso suelo	1
	<i>Flora</i>	El proceso genera impactos ambientales recuperables a corto plazo sobre el recurso flora	3
		El proceso genera impactos ambientales recuperables a mediano plazo sobre el recurso flora	2
		El proceso genera impactos ambientales no recuperables sobre el recurso flora	1
	<i>Fauna</i>	El proceso genera impactos ambientales recuperables a corto plazo sobre el recurso fauna	3
		El proceso genera impactos ambientales recuperables a mediano plazo sobre el recurso fauna	2
		El proceso genera impactos ambientales no recuperables sobre el recurso fauna	1
	<i>Generación de residuos</i>	El proceso no genera ningún tipo de residuo	3
		El proceso genera residuos que pueden ser aprovechados	2
El proceso genera residuos no aprovechables y/o con alguna característica de peligrosidad		1	
<i>Social</i>	El proceso genera impactos bajos en la salud humana por acción de la contaminación	3	
	El proceso genera impactos moderados en la salud humana por acción de la contaminación	2	
	El proceso genera impactos altos en la salud humana por acción de la contaminación	1	

Bibliografía

- Abdolai, A., Guo, W.S., Ngo, H.H., Chen, S.S., Nguyen, N.C. & Tun, K.L. (2014). Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: a critical review. *Bioresource Technology*, 160, 57-66. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085241301866X>
- Acosta, I., López, V., Coronado, E., Cárdenas, J. & Martínez, V. (2010). Remoción de Cromo (VI) en Solución Acuosa por la Biomasa de la Cáscara de Tamarindo (*Tamarindus indica*). *Biotecnología*. 14 (3), 11-23. Recuperado de http://www.smbb.com.mx/revista/Revista_2010_3/GALERAS_ART_53FINAL.pdf
- Acosta, I., Sandoval, P., Bautista, D., Hernández, N., Cárdenas, J., & Martínez, V. (2012). Bioadsorción de cromo (VI) por la cáscara de mamey (*Mammea americana* L.). *Av. cien. Ing.* 3(2), 1-9. Recuperado de <http://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=3962123>
- Acosta, L. (2012). Proceso fotofenton de oxidación química para el tratamiento de aguas Industriales. Universidad Carlos III de Madrid, Madrid, España. Recuperado de http://e-archivo.uc3m.es/bitstream/handle/10016/8256/PFC_Luis_Acosta_Garcia.pdf?sequence=1
- Acosta, Y. (2013). *Degradación fotocatalítica heterogénea de contaminantes orgánicos en el agua*. Universidad Autónoma de Querétaro. Santiago de Querétaro, México.
- Acros organics. Material Safety Data Sheet. (2012). Potassium dichromate. Recuperado de <http://www.fishersci.com/msds?productName=AC197760050>
- Adams, B. & Holmes, E. (1935). Adsorptive properties of synthetic resins. *I. J. Soc. Chem. Ind.* 54, 1-6.
- Agarwal GS, Kumar H. & Chaudari S. (2006). Biosorption of aqueous chromium (VI) by *Tamarindus indica* seeds. *Biores. Technol.* 97, 949-956.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry ATSDR. 2012. *Toxicological Profile for Chromium*. ATSDR. Recuperado de: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/TP.asp?id=62&tid=17>
- Ahalya, N., Kanamadi, R. & Ramachandra, T. (2007). Cr (VI) and Fe (III) removal using *Cajanus Cajan* husk. *Journal of Environmental Biology*. 28(4), 765-769. Recuperado de http://eprints.iisc.ernet.in/12482/1/paper_12.pdf
- Alekabi, H. & Serpone, N. (1988). "Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over TiO₂ supported on a glass matrix. *J. Phys. Chem.* 92(20), 5726-5731.

- American Public Health Association APHA, American Water Works Association AWWA & Water Environment Federation WEF. (2012). *Standard Methods for the examination of water and wastewater*. 22nd edition. Washington: APHA
- Ardila, E. & Zarate, A. (2009). *Evaluación a nivel de laboratorio de un sistema de fotocátalisis heterogénea para el tratamiento de líquidos fijadores agotados de radiología, fotografía y artes gráficas; subsiguientes al proceso de recuperación de la plata por electrólisis*. Universidad de la Salle, Bogotá, Colombia.
- Assadi, A., Hadi, M., Rastkari, N., Nasser, S. & Hossein, A. (2012). Photocatalytic reduction of hexavalent chromium in aqueous solutions with zinc oxide nanoparticles and hydrogen peroxide. *Environment Protection Engineering*, 38 (4), 6-16.
- Ayuso, E., García-Sánchez, A. & Querol, X. (2006). Adsorption of Cr(VI) from synthetic solutions and electroplating waste waters on amorphous aluminium oxide. *J. Hazard. Material*. 142, 191-198. Recuperado de <http://www.aseanenvironment.info/Abstract/41014910.pdf>
- Bailey, S., Olin, T., Bricka, R. & Adrian, D. (1999) A review of potentially low-costs or bents for heavy metals. *Water Research*, 33(11), 2469-2479. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135498004758>
- Barakat, M.A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial waste water. *Arabian Journal of Chemistry*. 4, 361-377. doi: 10.106/j.arabjc.2010.07.019
- Berrio, L., Beltrán, O., Agudelo, E. & Cardona, S. (2012). Sistemas de tratamiento para residuos líquidos generados en laboratorios de análisis químico. *Gestión y Ambiente*. 15(3), 113-124. Recuperado de <http://www.redalyc.org/pdf/1694/169424893008.pdf>
- Blake, D., Link, H. & Eber, K. (1995). Solar photocatalytic detoxification of water. *Advances in Solar Energy*. (7), 167-210.
- Blanco, J., Malato, S., Bahnemann, D., Bockelman, D., Weichgrebe, D., Carmona F. & Martínez, F. (1994). *Proceedings of 7th Inter. Symp. On Solar Thermal Conc. Tech*. Moscow, Russia: IVTAN.
- Blanco, J., Malato, S., Estrada, C., Bandala, E., Gelover, S. & Leal, T. (2001). Purificación de aguas por fotocátalisis heterogénea: estado del arte. En M.A. Blesa (ed.), *Eliminación de Contaminantes por Fotocátalisis Heterogénea, Capítulo 3*, (pp. 51-77). La Plata: Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED).
- Blanco, J., Malao, S., Peral, J., Sánchez, B. & Cardona, A. (2001). *Diseño de reactores para fotocátalisis: evaluación comparativa de las distintas opciones*. En M.A. Blesa (ed.), *Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea*. Capítulo 11, (pp. 243-266) Madrid: Ciemat. Recuperado de <https://www.psa.es/webeng/solwater/files/CYTED01/17cap11.pdf>
- Cámara, R. (2012). *Inmovilización de TiO₂ sobre polímeros transparentes en el UV-A para la eliminación fotocatalítica de tricloroetileno en aire* (tesis de doctorado). Universidad Politécnica de Madrid, Madrid, España. Recuperado de http://oa.upm.es/14911/1/ROSA_MARIA_CAMARA_HURTADO.pdf
- Campos, E. (2008). Estudio de la adsorción de cromo hexavalente como biomaterial la ectodermis de opuntia. *Quivera*. 10(1), 16-31. Recuperado de <http://www.redalyc.org/pdf/401/40113197002.pdf>

- Carey, J., Lawrence, H. & Tosine. (1974). Photo dechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 16(6), 697-701. Recuperado de <http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF01685575>
- Código Nacional de Recursos Naturales Renovables y de Protección al Medio Ambiente. (2002). Bogotá: Legis Editores S.A.
- Chakrabarti, S., Chaudhuri, B., Bhattacharjee, S., Ray, A. & Dutta, B. (2009). Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 153, 86-93. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709004549>
- Chong, M., Jin, B., Chow, C. & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water research*, 44, 2997-3027. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135410001739>
- Dakiki M., Khamis M., Manassra A. & Mereb, M. (2002). Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low cost abundantly adsorbents. *Adv. Environ. Res.* 6, 533-540.
- Decreto 4741. (2005, 30 diciembre). *Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial*. Diario Oficial, 46.137, Diciembre 30, 2005. Colombia
- Decreto 3930. (2010, 25 de Octubre). *Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial*. Diario Oficial, 47.873, Octubre 25, 2010. Colombia
- Delgado, J., Hinojosa, L., Guzmán, J., Alfaro, J., Peralta, J. & Hernández, A. (2010). Remoción fotocatalítica de cromo hexavalente en residuos acuosos provenientes de laboratorios de investigación. *Revista salud pública y nutrición*, 10, 1-8.
- Díez, O. (2012). Pontificia Universidad Javeriana. Facultad de Ciencias. Manual de procedimientos para la recolección de residuos peligrosos. Bogotá. Recuperado de http://puj-portal.javeriana.edu.co/portal/page/portal/Facultad%20de%20Ciencias/1pdf_facultad_ciencias/MANUAL%20DE%20PROCEDIMIENTO%20PARA%20LA%20RECOLECCION%20%20DE%20RESIDU1.pdf
- Doménech, X. & Muñoz, J. (1990). Photochemical elimination of Cr (VI) from neutral- alkaline solutions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 47(2), 101-107. Recuperado de <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.280470203/abstract>
- Doménech, X., Jardim, W. & Litter, M. (1998). *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. Buenos Aires: CYTED.
- Eggs, N., Salvarezza, S., Azariol, R., Fernández, N. & García, M. (2012). Adsorción de cromo hexavalente en la cáscara de arroz modificada químicamente. *Av. cien. Ing.*, 3(3), 141-151. Recuperado de <http://www.redalyc.org/pdf/3236/323627687014.pdf>
- Farooq, U., Kosinsky, J., Khan, M. & Athar, M. (2010). Biosorption of heavy metals using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. *Bioresource Technology*, 101, 5043-5053. doi: 10.1016/j.biortech.2010.02.030

- Fu, F. & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metals ions from wastewater: a review. *Journal of Environmental Management*, 92, 407-418. doi: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011
- Gadd, G. M. (2009), Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84(1), 13–28. doi: 10.1002/jctb.1999.
- Garcés, L, Mejía, E & Santamaría, J. (2004). La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. *Revista Lasallista de Investigación*, 1(1), 83-92. Recuperado de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=69511013>
- García, A. (2011). *Inmovilización de los complejos DTSALEN-Mn(III) y DTSALHD-Mn(III) en una arcilla pilarizada con aluminio y su evaluación catalítica en la reacción de epoxidación de ciclohexeno*. Universidad de Nariño, Pasto, Colombia.
- Gautam, R., Mudhoo, A., Lofrano, G. & Chattopadhyaya, M. (2014). Biomass-derived biosorbents for metal ions sequestration: Adsorbent modification and activation methods and adsorbent regeneration. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 239-259. doi: 10.1016/j.jece.2013.12.019
- Ghorab, M., Djellabi, R. & Messadi, R. (2013). Photo-reduction of Hexavalent Chromium in Aqueous Solution in the Presence of TiO₂ as Semiconductor Catalyst. *E3S Web of Conferences*, 1(25008), 1-4. doi: dx.doi.org/10.1051/e3sconf/20130125008.
- Gil, J. (2012). Tratamiento electroquímico para la remoción de metales pesados en residuos líquidos peligrosos generados en los laboratorios de docencia de la Universidad del Cauca (Tesis de Maestría). Universidad del Valle, Cali, Colombia. Recuperado de <http://bibliotecadigital.univalle.edu.co/bitstream/10893/7642/1/7720-0445648.pdf>
- Gil, E., Cabrera, M. & Jaramillo, S. (2003). Foto-Oxidación del sistema cromo hexavalente-4-clorofenol. *Universidad EAFIT*, 39(131), 60-76. Recuperado de <http://publicaciones.eafit.edu.co/index.php/revista-universidad-eafit/article/view/903/809>
- Gómez, N. (2012). *Recubrimientos mesoporosos y mesoestructurados de TiO₂-anatasa por el método sol-gel para aplicaciones en sistemas fotocatalíticos*. Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid, España.
- Guarín, O., Rueda, G. & Pérez, H. Grupo ambiental de investigación aplicada (GAIA). (2010). Manejo de residuos líquidos peligrosos en la Universidad de Santander. Programa de Ingeniería ambiental, Universidad de Santander. Recuperado de http://www.udesverde.com/PDF/Manejo_Residuos_Liquidos.pdf
- Hawley, E., Deeb, R., Kavanaugh, M. & Jacobs, J. (2004). Treatment Technologies for Chromium(VI). *Chromium VI Handbook*. CRC Press LL C. Recuperado de http://www.engr.uconn.edu/~baholmen/docs/ENVE290W/National%20Chromium%20Files%20From%20Luke/Cr%28VI%29%20Handbook/L1608_C08.pdf
- Herra, J. (2008). *Estudio de transporte eléctrico y magnético de La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ dopada con Al₂O₃ para 10, 20y 30% en peso*. Universidad Nacional de Colombia, Manizales, Colombia.
- Hidalgo, M. (2000). *Síntesis, caracterización y propiedades catalíticas y fotocatalíticas de óxido de circonio simples o dopados con Fe (III) y óxidos de titanio*. Universidad de Sevilla, Sevilla, España.

- Higuera, O., Florez, L. & Arroyave, J. (2009). Estudio de la biosorción de cromo con hoja de café. *Revista ingeniería e investigación*, 29(2), 59-64. Recuperado de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=64311752010>
- Hoffmann, M., Martin, S., Choi, W. & Bahnemann, D. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95, 69-96. Recuperado de <http://www.seas.harvard.edu/environmental-chemistry/publications/cr00033a004.pdf>
- Huang CP. & Wu MH. (1977). The removal chromium (VI) from dilute aqueous solution by activated carbon. *Wat. Res.*, 11, 673-679
- Hubbe, M., Hassan, S. & Ducoste, J. (2011). Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: a review. 1. Metals. *BioResources*, 6(2), 2161-2287. Recuperado de http://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_06_2_2161_Hubbe_HD_Removal_Pollutants_Review_Pt1_Metals/1901
- Hucun, U., Kemal, Y., Kaya, Y. & Cakici, A. (2002). Biosorption of chromium(VI) from aqueous solution by cone biomass by *Pinus sylvestris*. *Bioresource Technology*, 85, 155-158. Recuperado de http://scholar.google.com.co/scholar_url?hl=es&q=http://www.researchgate.net/publication/11161321_Biosorption_of_chromium%28VI%29_from_aqueous_solution_by_cone_biomass_of_Pinus_sylvestris/file/9c96052a24617c8082.pdf&sa=X&scisig=AAGBfm0BAyZHHGi_4-d7Ok_boKsvJmRgQ&oi=scholar&ei=9nYSU4mZFtLMkQf3roGwDw&ved=0CCYQgAMoADAA
- Hussain, Al. & Serpone, N. (1988). Kinetic Studies in Heterogeneous Photocatalysis. *J. Phys. Chem.*, (92), 5726-5731.
- IARC. (2012). *Arsenic, metals, fibres, and dust volumen 100C a review of human carcinogens*. Recuperado de: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100C/mono100C.pdf>
- Ideam. (2012). Informe nacional generación y manejo de residuos o desechos peligrosos en Colombia 2012. Recuperado de http://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/bvirtual/022966/informenacional_generacion_manejo_respel2012.pdf
- Instituto Geográfico Agustín Codazzi. (2014). Recuperado de: <http://geoportal.igac.gov.co/ssigl2.0/visor/galeria.req?mapald=36>
- Instituto de Salud Pública de Chile. (2010). *Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: "Aspectos generales sobre la validación de métodos"*. Recuperado de <file:///C:/Users/JENNYALMC/Downloads/Guia%20T%C3%A9cnica%20Chilena%20Validacion%20Verificacion%20e%20Incertidumbre.pdf>
- Joshi, K. & Shrivastava, V. (2011). Photocatalytic degradation of Chromium (VI) from wastewater using nanomaterials like TiO₂, ZnO, and CdS. *Applied Nanoscience*, 1, 147-155. Recuperado de <http://paperity.org/p/3937382/photocatalytic-degradation-of-chromium-vi-from-wastewater-using-nanomaterials-like-TiO2>
- Jun, B., Kim, H., Lee, Ch. & Lee, S. (2008). Photocatalytic Cr(VI) Reduction by Anodized TiO₂. *Materials Science Forum*, (569), 221-224.

- Kaan, Ch., Aziz, A., Ibrahim, S., Matheswaran, M. & Saravanan, P. (2012). Heterogeneous Photocatalytic Oxidation an Effective Tool for Wastewater Treatment – A Review. En M, Kumarasamy. (Ed.), *Studies on Water Management Issues* (pp. 219-236). Malaysia, India: Intech. Recuperado de <http://www.intechopen.com/books/studies-on-water-management-issues/heterogeneous-photocatalytic-oxidation-an-effective-tool-for-wastewater-treatment-a-review>
- Khalil, L., Mourad, W. & Rophael, M. (1998). Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination. *Applied Catalysis B-environmental*, 17(3), 267-273. Recuperado de [http://www.researchgate.net/publication/244109494_Photocatalytic_reduction_of_environmental_pollutant_Cr\(VI\)_over_some_semiconductors_under_UVvisible_light_illumination?ev=pub_cit](http://www.researchgate.net/publication/244109494_Photocatalytic_reduction_of_environmental_pollutant_Cr(VI)_over_some_semiconductors_under_UVvisible_light_illumination?ev=pub_cit)
- Khattari, S.D. & Singh, M.K. (2009). Removal of malachite green from dye waste water using neem sawdust by adsorption. *J Hazard Mater.* 167, 1089–1094.
- Kuehl, R. (2001). *Diseño de experimentos. Principios estadísticos de diseño y análisis de investigación*. México: Thomson Editores.
- Kurniawan, T.A. & Babel, S. (2003). A research study on Cr(VI) removal from contaminated waste water using low cost adsorbents and commercial activated carbon. *Proceedings of the 2nd international conference on energy technology towards a clean environment*, 2, 1110-1117
- Ley 1252. (2008, 27 de Noviembre). *Diario Oficial*, 47.186, Noviembre 27, 2008. Colombia
- Lima, H., Sandoval, G., García, R. & Teniente, C. (Abril, 2011). En A. Aguilar (Presidencia), *Reducción fotocatalítica de cromo hexavalente en agua usando catalizadores de TiO₂ modificados con iones sulfato*. Conferencia llevada a cabo en XII CMC - Congreso Mexicano de Catálisis, Guanajuato, México.
- Lin, W., Wei, C. & Rajeshwar, K. (1993). Photocatalytic Reduction and Immobilization of Hexavalent Chromium at Titanium Dioxide in Aqueous Basic Media. *J. Electrochem. Soc.*, 140, 2477-2482.
- Litter, M. (2004). Remoción de contaminantes metálicos. En: M. Blesa. (Ed.), *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. (189-202). Argentina: CYTED. Recuperado de http://www.psa.es/webesp/projects/solarsafewater/documents/libro/12_Capitulo_12.pdf
- Lokeshwari, N. & Joshi, K. (2009). Biosorption of Heavy Metal (Chromium) Using Biomass. *Global Journal of Environmental Research*, 3(1): 29-35. Recuperado de <http://idosi.org/gjer/gjer3%281%2909/6.pdf>
- López, A., Suárez, O., Hoyos, M. & Montes, C. (2012). Perfil nacional de sustancias químicas en Colombia. Bogotá, D.C.: Nuevas Ediciones S.A. Recuperado de http://ccs.org.co/doc_static/cisproquim/documentos_tecnicos/Perfil_Nacional_de_Sustancias_Quimicas_en_Colombia_2012.pdf
- López, M. (2013). *Estudio fisicoquímico del proceso de reducción-adsorción de Cr(VI) en medio acuoso sobre biomateriales de bajo coste*. Universidad de la Coruña, Coruña, España.
- Mandina, S., Chigondo, F., Shumba, M., Nyamunda, B. & Sebeta, E. (2013). Removal of chromium (VI) from aqueous solution using chemically modified orange (*citrus cinensis*) peel. *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)*, 6 (2), 66-75. Recuperado de <http://iosrjournals.org/iosr-jac/papers/vol6-issue2/H0626675.pdf?id=7283>

- Mañunga, T., Gutiérrez, H., Rodríguez, A. & Villareal, A. (2010). Tratamiento de residuos de DQO generados en laboratorios de análisis ambientales. *Ingeniería e investigación*, 30(2), 85-95. Recuperado de <http://www.scielo.org.co/pdf/iei/v30n2/v30n2a09.pdf>
- Marandi, R. (2011). Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solution by dead fungal biomass of *phanero chaete cryosporium*: batch and fixed bed studies. *Canadian Journal on Chemical Engineering & Technology*, 2(2). Recuperado de <http://www.ampublisher.com/Feb%202011/CET-1102-012-Biosorption-of-Hexavalent-Chromium-from-Aqueous-Solution-by-Dead-Fungal-Biomass-of-Phanerochaete-cryosporium-Batch-and-Fixed-Bed-Studies.pdf>
- Martín-Lara, M.A. (2008). Caracterización y aplicación de biomasa residual a la eliminación de metales pesados. Universidad de Granada, Facultad de Ciencias, Departamento de Ingeniería Química. Recuperado de <http://0-hera.ugr.es.adrastea.ugr.es/tesisugr/17514629.pdf>
- Ming, Ch., Shuen, Y. & Hsiang, Lin. (2012). Photoreduction of Cr(VI) Ions in Aqueous Solutions by UV/TiO₂ Photocatalytic Processes. *International Journal of Photoenergy*, 1-7. Recuperado de <https://www.google.com.co/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=13&cad=rja&uact=8&ved=0CCsQFjACOAo&url=http%3A%2F%2Fdownloads.hindawi.com%2Fjournals%2Fijp%2F2012%2F381971.pdf&ei=bjFEVcfOE4uxggSLxoHwCQ&usq=AFQjCNGvQGso9uVLMrruQXtJTsnFfuQ3CA&sig2=g73COoAX0V97CDLtYSnQxg&bvm=bv.92291466,d.aWw>
- Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial. (2005). Política ambiental para la gestión integral de residuos o desechos peligrosos. Dirección de Desarrollo Sectorial Sostenible. Recuperado de http://www.minambiente.gov.co/documentos/Politica_Residuos%20peligrosos.pdf
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2013). Plan de acción nacional para la gestión de sustancias químicas en Colombia 2013-2020. Enfoque estratégico para la gestión de sustancias químicas a nivel internacional SAICM. Recuperado de http://www.responsabilidadintegral.org/documentos/Plan_de_Accion_Nacional_2013-2020.pdf
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2015). Minambiente presenta nueva norma de vertimientos que permitirá mejorar la calidad agua del país. Bogotá, 18 de marzo de 2015. Recuperado de <https://www.minambiente.gov.co/index.php/component/content/article?id=1700:minambiente-presenta-nueva-norma-de-vertimientos-que-permitira-mejorar-la-calidad-agua-del-pais>
- Miranda, J. (2005). *Gestión de Proyectos. Identificación, formulación y evaluación financiera, económica, ambiental y social*. MM editores: Bogotá, Colombia. Recuperado de <https://books.google.com.co/books?id=Cme7JPBsR0cC&pg=PA189&dq=depreciaci%C3%B3n+de+equipos+a+10+a%C3%B1os+por+el+m%C3%A9todo+de&hl=es-419&sa=X&ei=PaSVVdC5HobioATJqr2oCA&ved=0CCAQ6AEwAQ#v=onepage&q=depreciaci%C3%B3n+de+equipos%20a%2010%20a%C3%B1os%20por%20el%20m%C3%A9todo%20de&f=false>
- Miretsky, P. & Fernandez, A. (2010). Cr (VI) and Cr (III) removal from aqueous solution by raw and modified lingo cellulosic materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 180(1), 1-19. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410005066>
- Montgomery, D. (2003). *Diseño y análisis de experimentos*. México: Limusa Wiley

- Mutongo, F., Kuipa, O. & Kuipa, P. (2014). Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions Using Powder of Potato Peelings as a Low Cost Sorbent. *Bioinorg Chem Appl.*, Recuperado de <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4100450/>
- Narváez, L. & Cohen, J. (2012). Aplicación de la fotocatalisis heterogénea solar para la degradación de residuos farmacéuticos en efluentes líquidos. Universidad de Cartagena, Cartagena, Colombia. Recuperado de <http://190.25.234.130:8080/jspui/bitstream/11227/120/1/TESIS%20DE%20GRADO-APLICACION%20DE%20LA%20FOTOCATALISIS%20HETEROGENEA.pdf>
- Netzahuatl, A., Cristiani, M. & Cristiani, E. (2010). Estudio cinético de la remoción de cromo hexavalente y de cromo total por la corteza del árbol de pirul. *Revista Cubana de Química*, 12 (3), 3-8.
- Netzahuatl, A., Pineda, G., Barragan, B. & Cristiani, E. (2010). Evaluación de la cáscara del aguacate para la remoción de cromo hexavalente y cromo total de soluciones acuosas. *Revista CENIC. Ciencias Químicas*, 41, 1-10. Recuperado de <http://www.redalyc.org/pdf/1816/181620500025.pdf>
- Nguyen, T.A.H., Ngo, H.H. Guo, W.S., Zhang, J., Liang, S., Yue, Q.Y., Li, Q. & Nguyen, T.V. (2013). Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals from wastewater. *Bioresource Technology*, 148, 574-585. doi: 10.1016/j.biortech.2013.08.124
- Nolan, N., Seery, M. & Pillai, S. (2009). Spectroscopic Investigation of the Anatase-to-Rutile Transformation of Sol-Gel Synthesized TiO₂ Photocatalysts. *J. Phys. Chem.*, 113, 16151–16157.
- Norma Técnica Colombiana 4467. (1998). *Productos Químicos Industriales. Carbón activado. Métodos de ensayo*. Bogota: ICONTEC. Recuperado de <http://tienda.icontec.org/brief/NTC4467.pdf>
- Occupational Safety and Health Administration OSHA. (2009). *Hexavalent chromium*. Recuperado de: <https://www.osha.gov/Publications/OSHA-3373-hexavalent-chromium.pdf>.
- Ollis, D. (1991). Solar-Assisted Photocatalysis for Water Purification: Issues, Data, Questions. En H. Pelizzetti (Ed.), *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy* (593-622). Carolina del Norte: Kluwer Academic Publishers. Recuperado de http://link.springer.com/chapter/10.1007%2F978-94-011-3396-8_30#page-1
- Organización de las Naciones Unidas. (1992). Programa Agenda 21. Recuperado de http://www.zb.itb.pl/files/1992_agenda21.pdf
- Osasona, I., Adebayo, A. & Ajayi, O. (2013). Adsorptive Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solution Using Cow Hooves. *Journal of Scientific Research & Reports*, 2(1), 288-303. Recuperado de http://www.sciencedomain.org/uploads/1378533288-5-Revised-manuscript_version1.pdf
- Pandharipande, S. & Kalnake, R. (2013). Tamarind fruit shell adsorbent synthesis, characterization and adsorption studies for removal of Cr(VI) & Ni(II) ions from aqueous solution. *International Journal of Engineering Sciences & Emerging Technologies*, 4 (2), 83-89. Recuperado de <http://www.ijeset.com/media/0001/10N8-IJES0402828.pdf>
- Park, D., Rin, S., Sang, Y. & Moon, J. (2007). Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction. *Chemosphere*, 70(2), 298-305. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653507007710>

- Park, D., Rin, S., Sang, Y. & Moon, J. (2008). Development of a new Cr(VI)-biosorbent from agricultural biowaste. *Bioresource Technology*, 99, 8810–8818. Recuperado de http://www.researchgate.net/profile/Jong_Park6/publication/5340182_Development_of_a_new_Cr%28VI%29-biosorbent_from_agricultural_biowaste/links/0fcfd510a4a4688023000000.pdf
- Peiró, A. (2013). *Nuevas Aportaciones al Desarrollo de Metodologías en Química Verde: eliminación fotocatalítica de contaminantes fenólicos y preparación de fotocatalizadores mediante procesos químicos suaves*. Universidad Autónoma de Barcelona, Barcelona, España.
- Pey, J. (2008). *Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles*. Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- Pinzón, M. & Vera, L. (2009). Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja. *Dyna.*, 76(164), 96-106. Recuperado de <http://www.scielo.org.co/pdf/dyna/v76n160/a09v76n160.pdf>
- Pinzón, M. & Cardona, A. (2010). Influencia del pH en la bioadsorción de Cr(III) sobre cáscara de naranja: Determinación de las condiciones de operación en proceso discontinuo. *Bistua: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas*, 8(1), 1-20. Recuperado de <http://www.redalyc.org/pdf/903/90315226003.pdf>
- Popuri, R.S., Jammala, A., Naga Suresh, K. & Abuburi K. (2007). Biosorption of hexavalent chromium using tamarind (*Tamarindus indica*) fruit shell a comparative study. *J. Biotechnol*, 10 (3), 358-367.
- Poojari, A., Maind, S. & Bhalerao, S. (2015). Effective removal of Cr (VI) from aqueous solutions using rind of Orange (*Citrus sinensis*), (L.) Osbeck. *Int.J.Curr.Microbiol.App.Sci.*, 4(4), 653-671. Recuperado de <http://www.ijcmas.com/vol-4-4/Anukthi%20C.%20Poojari,%20et%20al.pdf>
- Prairle, M., Evans, L., Stange, B. & Martínez, S. (1993). An investigation of TiO₂ photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.*, 27(9), 1776-1782
- Qiu, R., Zhang, D., Diao, Z., Huang, X., He, C., Morel, J. & Xiong, Y. (2012). Visible light induced photocatalytic reduction of Cr(VI) over polymer-sensitized TiO₂ and its synergism with phenol oxidation. *Water Res*, 46(7), 2299-2306. doi: 10.1016 /j.watres.2012.01.046.
- Red de Desarrollo Sostenible. (2013). Políticas Ambientales. Recuperado de <http://www.rds.org.co/politicas.htm>
- Rengaraj, S., Venkataraj, S., Jei-Won, Y., Younghun, K., Li, X. & Pang, G. (2007). Preparation, characterization and application of Nd–TiO₂ photocatalyst for the reduction of Cr(VI) under UV light illumination. *Applied Catalysis B: Environmental*, 77, 157-165. Recuperado de <http://cms.kw.ac.kr/efn/pdf/50.pdf>
- Resolución 631. Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2015, 17 de Marzo). Colombia. Recuperado de https://www.minambiente.gov.co/images/normativa/app/resoluciones/d1-res_631_marz_2015.pdf

- Rice, E., Baird, R., Eaton, A. & Clesceri, L. (Ed.). (2012). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd Edition. Washington: American Water Works Association/American Public Works Association/Water Environment Federation
- Rodríguez, A. (2011). *Regeneración de TiO₂ (degussa p25) proveniente del proceso de degradación fotocatalítica de colorantes comerciales en medio acuoso*. Universidad Veracruzana, Región Poza Rica- Tuxpan, México.
- Sánchez, D. (2008). *Reducción de Cr (VI) y biosorción de cromo por materiales biológicos inactivos*. Instituto Politécnico Nacional, México Distrito Federal.
- Sánchez, G. (2002). Desarrollo y Medio Ambiente, Una mirada a Colombia. *Economía y Desarrollo - Marzo 2002*. 1(1). Recuperado de <http://www.fuac.edu.co/revista/M/seis.pdf>
- Sarin, V. & Pant, K. (2006). Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark. *Bioresource Technology*, 97(1), 15-20. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852405001215>
- Serpone, N., Borgarello, E., Harris, R., Cahill, P., Borgarello, M. & Pelizzetti, E. (1986). Photocatalysis over TiO₂ supported on a glass substrate. *Solar Energy Materials*, 14(2), 121-127.
- Shafique, U., Anwar, J. & Anzano, J. (2011). Treatment of chromium polluted water through biosorption, an environment friendly approach. Chapter 9. Chromium: Environmental, Medical and Materials Studies ISBN: 978-1-61122-656-0. Editor: Margaret P. Salden. Nova Science Publishers, Inc. Recuperado de <http://web.a.ebscohost.com/ehost/ebookviewer/ebook/bmxlymtfXzQzOTU5OV9fQU41?sid=20f15589-2a84-421a-baf5-49a4ce637ddb@sessionmgr4004&vid=4&format=EB&rid=10>
- Sharma, Y. (2012). *A guide to the economical removal of metal from aqueous solutions*. John Wiley & Sons. Recuperado de <http://books.google.com.co/books?id=y00ulkbWddQC&pg=PR16&dq=adsorption+electrostatic+forces&hl=es&sa=X&ei=KhwuU9yIBomikQforYDwBA&ved=0CGgQ6AEwCA#v=onepage&q=adsorption%20electrostatic%20forces&f=false>
- Sharma, D.C. & Forster, C.F. (1994) A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low-cost adsorbents. *Biores. Technol.*, 47, 257-264.
- Singha, B., Kumar, T., Bhattacharya, K. & Das, S. (2011). Cr(VI) Ions Removal from Aqueous Solutions Using Natural Adsorbents—FTIR Studies. *Journal of Environmental Protection*, 2, 729-735. Recuperado de file:///C:/Documents%20and%20Settings/Jenny%20Mera%20C%3B3rdoba/Mis%20documentos/Downloads/JEP20110600019_59751442.pdf
- Skoog, D., West, D., Holler, F. & Crouch, S. (2001). *Química analítica*. 7 ed. México: McGraw-Hill
- Sud, D., Mahajan, G. & Kaur, M. (2008). Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solution- a review. *Bioresource Technology*, 99, 6017-6027. doi: 10.1016/j.biortech.2007.11.064
- Sutrasno, M., Ali, C., Utami, F. & Manik, G. (2009). Biosorption of Cr(VI) by *Psidium guajava*. *Global Journal of Environmental Research*, 3(3), 149-154. Recuperado de [http://idosi.org/gjer/gjer3\(3\)09/3.pdf](http://idosi.org/gjer/gjer3(3)09/3.pdf)

- Tapia, J., Freer, J., Mansilla, J., Bruhn, C. & Basualto, S. (2002). Estudio de reducción fotocatalizada de cromo hexavalente. *Bol. Soc. Chil. Quím.*, 47 (4), 469-476. Recuperado de http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-16442002000400018&lng=es&tlng=es. 10.4067/S0366-16442002000400018
- Tejada, L., Tejada, C., Marimon, W. & Villabona, A. (2014). Estudio de modificación química y física de biomasa (*Citrus sinensis* y *Musa paradisiaca*) para la adsorción de metales pesados en solución. *Luna Azul*. doi: 10.17151/luaz.2014.39.8.
- Testa, J. (2012). *Estudios fotocatalíticos de reducción y oxidación con TiO₂, Fe/TiO₂ y Pt/TiO₂* (tesis de doctorado). Universidad de Buenos Aires, Buenos Aires, Argentina.
- Torres, L., Cárdenas, J., Moctezuma, M., Martínez, V. & Acosta, I. (2012). Remoción de cromo hexavalente por la cáscara de plátano (*Musa cavendishii*). *Química hoy chemistry sciences*, 2, 29-32. Recuperado de <http://www.exeedu.com/publishing.cl/inicio.php?lnk=ctnd&id=182>
- Tuprakay, S. & Liengcharernsit, W. (2005). Lifetime and regeneration of immobilized titania for photocatalytic removal of aqueous hexavalent chromium. *Journal of Hazardous Materials*, 124, 53-58. Recuperado de <http://www.eng.ru.ac.th/envi/aj/Seree%20paper/JHWM%20B124.pdf>
- Vegliò, F. & Beolchini, F. (1997). Removal of metals by biosorption: a review. *Hidrometallurgy*, 44(3), 301-316. Recuperado de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X9600059X>
- Velma, V., Vutukuru, S.S. & Tchounwou, P. (2009). Ecotoxicology of Hexavalent Chromium in Freshwater Fish: A Critical Review. *Rev Environ Health*, 24(2), 129-145. Recuperado de: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2860883/>
- Vieira, R. & Volesky, B. (2000). Biosorption: a solution to pollution?. *Internatl microbiol.*, 3, 17-24. Recuperado de <http://revistes.iec.cat/index.php/IM/article/viewFile/4c457c0c4a091.002/9235>
- Vinodhini, V. & Nilanjana, D. (2009). Biowastematerials as sorbents to remove chromium(VI) from aqueous environment- a comparative study. *Journal of Agricultural and Biological Science*, 4(6), 19-23. Recuperado de http://www.arnjournals.com/jabs/research_papers/rp_2009/jabs_1109_158.pdf
- Vinodhini, V., Anabarasu, V. & Nilanjana, D. (2010). Screening of natural waste products for the removal of Cr (VI) ions from industrial effluents. *Indian Journal of Natural Products and Resources*, 1(2), 174-180.
- Volesky, B. (1990). Biosorption of Heavy metals. Florida: CRC Press, Inc. Recuperado de: <http://books.google.com.co/books?hl=es&lr=&id=doFIZsR2LQEC&oi=fnd&pg=PA3&dq=biosorption+of+heavy+metals&ots=UtiyErlvbY&sig=5zb4Kv4G0HnQie-AF-s2NPkwsbA#v=onepage&q=biosorption%20of%20heavy%20metals&f=false>
- Wang, J. & Chen, C. (2009). Biosorbents for heavy metal removal and their future. *Biotechnology Advances*, 27, 195-226. doi: 10.1016/j.biotechadv.2008.11.002
- Wang, X., Pehkonen, O. & Ray, A. (2004). Removal of Aqueous Cr (VI) by a Combination of Photocatalytic Reduction and Coprecipitation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 1665-1672. Recuperado de [http://www.eng.uwo.ca/people/array/Ajay%20Publications%20PDF%20files/A58%20Wang%20Xiao%20ling%20Cr\(VI\)%20IECR%202004.pdf](http://www.eng.uwo.ca/people/array/Ajay%20Publications%20PDF%20files/A58%20Wang%20Xiao%20ling%20Cr(VI)%20IECR%202004.pdf)

- Wang, Y., Huang, Y., Ho, W., Zhang, L., Zou, Z. & Lee, S. (2009). Biomolecule- controlled hydrothermal synthesis of C–N–S-tridoped TiO₂ nanocrystalline photocatalysts for no removal under simulated solar light irradiation. *J. Hazard. Mater.*, 169, 77–87.
- Wu, Q., Zhao, J., Qin, G., Wang, Ch., Tong, X. & Xue, S. (2013). Photocatalytic reduction of Cr(VI) with TiO₂ film under visible light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142, 142-148. Recuperado de http://ac.els-cdn.com/S0926337313002737/1-s2.0-S0926337313002737-main.pdf?_tid=be7b9bf4-1444-11e5-b331-00000aab0f02&acdnat=1434472299_b34e140322df946dc0b38dbba59777ea
- Yoon, J., Shim, E. & Hyunku, J. (2009). Photocatalytic reduction of hexavalent chromium (Cr (VI)) using rotating TiO₂ mesh. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 26(5), 1296-1300. Recuperado de <http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11814-009-0228-1>