

Remoción de Cr (Vi) en residuos líquidos de laboratorios de servicios analíticos por fotocatalisis heterogénea y bioadsorción¹

Jenny Alejandra Mera Córdoba², Gloria Sandra Espinosa Narváez³, Walter Murillo Arango⁴

Resumen

Introducción. Los laboratorios del sector educativo que ofrecen servicios analíticos y que en sus métodos generen residuos peligrosos de Cr(VI) deben adoptar medidas especiales para su eliminación por ser una especie altamente cancerígena y de un impacto ambiental negativo.

Objetivo. se evaluaron las alternativas ambientales fotocatalisis heterogénea y bioadsorción en la remoción de Cr(VI) en residuos líquidos generados en laboratorios de servicios analíticos de la Universidad de Nariño. **Materiales y métodos.** En los dos métodos se aplicó un diseño factorial 23 con niveles alto y bajo, permitiendo optimizar para la fotocatalisis las variables: pH= 1, cantidad de fotocatalizador (TiO₂) 0,5 g y 30 minutos de irradiación con luz UV, y para la bioadsorción las variables: cantidad de bioadsorbente (cascara de plátano verde) 1g, pH= 1 y tiempo de contacto de 60 minutos a partir de una concentración de 100 mg / L de Cr(VI). Se evaluó la eficiencia de los dos métodos por comparación de medias y la valoración de la viabilidad técnica y ambiental, a partir de matrices.

Resultados. A partir de los residuos líquidos con una concentración de 2.116 mg / L de cromo total, se obtuvieron porcentajes de remoción del 96,07 ± 0,65 % para la fotocatalisis y del 99,94 % ± 0,01 para el proceso de bioadsorción, demostrando este último un mejor desempeño. Finalmente, la

mejor viabilidad técnica y ambiental se obtuvo para la bioadsorción. **Conclusión.** La bioadsorción se muestra como un proceso ecoeficiente por lo que se presenta como una opción ambientalmente sostenible para la eliminación de Cr(VI) dentro de la gestión de residuos peligrosos.

Palabras clave. impacto ambiental, método experimental (tesauros); fotocatalisis, bioadsorción, cromo hexavalente.

Removal of Cr (VI) by heterogenic photocatalysis and bioadsorption in liquid waste from laboratories of analytical services

Abstract

Introduction. Laboratories in the educational sector that offer analytical services and generate dangerous residues of Cr (VI) in their methods must adopt special measures for its elimination as it is a highly carcinogenic species of a negative environmental impact. **Objective.** Heterogeneous photocatalysis and bioadsorption environmental alternatives were evaluated in the removal of Cr (VI) in liquid waste generated in analytical services laboratories of the University of Nariño. **Materials and methods .**In both methods a factorial design

1 Artículo derivado del proyecto de investigación "Alternativas ambientales para la remoción de cromo hexavalente en residuos líquidos de los laboratorios especializados de la Universidad de Nariño", financiado y avalado por la Universidad de Nariño, realizado en la ciudad de Pasto. Vigencia: septiembre de 2014- mayo de 2015.

2 Magíster en Desarrollo Sostenible y Medio Ambiente, Universidad de Manizales, docente tiempo completo, Institución Universitaria CESMAG. Investigadora Grupo de Investigación en Materiales Funcionales Nanoestructurados. E-mail: gamera@iucsmag.edu.co ORCID: 0000-0003-0925-4317. Scopus Author ID: 36239960600

3 Magíster en Desarrollo Sostenible y Medio Ambiente, Universidad de Manizales. técnico de Laboratorio, Universidad de Nariño, E-mail: sandrae@udenar.edu.co ORCID: 0000-0001-5752-3927

4 Doctor en Ciencias Químicas, Universidad de Antioquia, docente tiempo completo, Universidad del Tolima, investigador Centro de Investigaciones en Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible Universidad de Manizales (CIMAD), E-mail: wma178@gmail.com ORCID: 0000-0002-1482-070X. Scopus Author ID: 55619901900.

23 with high and low levels was applied, allowing to optimize the variables: pH = 1, amount of photocatalyst (TiO₂) 0.5 g and 30 minutes of irradiation with UV light for the photocatalysis; and the variables: amount of bioadsorbent (green banana peel) 1g, pH = 1 and contact time of 60 minutes from Cr (VI) concentration of 100 mg / L for bioadsorption. The efficiency of the two methods was evaluated by comparing means and the assessment of technical and environmental feasibility from matrices. **Results.** : From the liquid waste with a total chromium concentration of 2,116 mg / L, removal rates of $96.07 \pm 0.65 \%$ were obtained for photocatalysis and $99.9 \pm 0.01 \%$ for the bioadsorption process; the latter showing a better performance. Finally, the best technical and environmental feasibility was obtained for bioadsorption. **Conclusion.** Bioadsorption is shown as an eco-efficient process and is therefore presented as an environmentally sustainable option for the elimination of Cr (VI) in the management of hazardous waste.

Key words. Environmental impact, experimental method (Thesaurus); photocatalysis, bioadsorption, hexavalent chromium

Remoción de Cr (Vi) por fotocatalise heterogénea e bioadsorción em residuos líquidos de laboratorios de servicios analíticos

Resumo

Introducción: Os laboratorios do setor educacional

que ofrecen servicios analíticos e que, em seus métodos, geram resíduos perigosos de Cr (VI), devem adotar medidas especiais para sua eliminação, pois são altamente carcinogênicos e têm impacto ambiental negativo. **Objetivo:** foram avaliadas a fotocatalise heterogénea e a bioadsorción na remoção de Cr (VI) em resíduos líquidos gerados em laboratorios de servicios analíticos da Universidade de Nariño. **Materiais e métodos:** Em ambos os métodos foi aplicado um planejamento fatorial 23 com altos e baixos níveis, permitindo otimizar para a fotocatalise as variáveis: pH = 1, quantidade de fotocatalisador (TiO₂) 0,5 g e 30 minutos de irradiação com luz UV e para bioadsorción a variáveis: quantidade de bioadsorvente (casca de banana verde) 1g, pH = 1 e tempo de contato de 60 minutos a partir de uma concentração de 100 mg / L de Cr (VI). Avaliou-se a eficiência dos métodos por comparação de medias e a valoração da viabilidade técnica e ambiental, a partir de matrizes. **Resultados:** a partir dos resíduos líquidos com uma concentração de 2,116 mg/L de cromo total, se obtiveram porcentagens de remoção do $96,07 \pm 0,65 \%$ para a fotocatalise e do $99,94 \pm 0,01 \%$ para o processo de bioadsorción, demonstrando este último um melhor desempenho. Finalmente, a melhor viabilidade técnica e ambiental se obteve para a bioadsorción. **Conclusão:** A bioadsorción se apresenta como um processo ecoeficiente, portanto se apresenta como uma opção ambientalmente sustentável para a eliminação de Cr (VI) dentro da gestão de resíduos perigosos.

Palavras chave: hidrometalurgia, reciclagem, baterias usadas, níquel, terras raras.

Introducción

La generación de residuos peligrosos es de gran preocupación en el campo ambiental y de desarrollo humano por su continuo crecimiento y potencialidad de afectación a los ecosistemas; de ahí la responsabilidad de los generadores en adoptar mecanismos para su tratamiento adecuado. Los laboratorios de docencia, investigación y servicios analíticos de las instituciones de Educación Superior generan residuos peligrosos que, aunque estadísticamente constituyen una fracción muy pequeña con respecto a los producidos en la industria, su afectación no puede considerarse despreciable por lo que estos deben gestionarse responsablemente para que su impacto ambiental sea mínimo (Bertini & Cicerone, 2009). En este sentido algunas instituciones han realizado el

diagnóstico y la caracterización de los residuos y han propuesto opciones de tratamiento (Guarín, Rueda & Pérez, 2010; Díez, 2012; Berrio, Beltrán, Agudelo & Cardona, 2012).

Uno de los residuos peligrosos producidos en los procesos analíticos es el cromo hexavalente, asociado a la predisposición de cáncer en el hombre y en los animales, así como a la toxicidad en los ecosistemas acuáticos (IARC, 2012). Se han utilizado distintos métodos para la purificación de aguas residuales con contenidos de cromo hexavalente, como los fisicoquímicos, de ósmosis inversa, evaporación e intercambio iónico. Entre estos métodos, los fisicoquímicos son los más empleados por su bajo costo, pero tienen como limitantes la liberación de gases tóxicos debido a la precipitación del Cr(III) en forma de hidróxido, que provoca un impacto ambiental negativo

(Ayuso, García & Querol, 2006).

En este sentido, la fotocatalisis heterogénea y la bioadsorción se presentan como tecnologías limpias para el tratamiento de aguas contaminadas con metales como el cromo al transformarlo en otra especie de menor toxicidad e impacto para el medio ambiente (Hidalgo, 2000).

La fotocatalisis heterogénea se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante visible o ultravioleta, por un fotocatalizador sólido que normalmente es un semiconductor de banda ancha como el TiO₂, dando lugar a reacciones de destrucción o de remoción de los contaminantes sin que el catalizador sufra cambios químicos y pueda ser recuperado del medio de reacción para ser reutilizado (Pey, 2008). Se ha incrementado el número de publicaciones sobre el uso de la fotocatalisis en la reducción de cromo hexavalente y otros metales pesados (Domenech & Muñoz, 1990; Hidalgo, 2000; Tapia, Freer, Mansilla, Bruhn & Basualto, 2002; Gil, Cabrera & Jaramillo, 2003; Wang, Pehkonen & Ray, 2004; Tuprakay & Liengcharernsit, 2005; Rengaraj, Venkataraj, Jei-Won, Li & Pang, 2007; Jun Kim, Lee & Lee, 2008; Yoon, Shim & Hyunku, 2009; Delgado, Hinojosa, Guzmán, Alfaro, Peralta & Hernández, 2010; Lima, Sandoval, García & Teniente, 2011; Testa, 2012; Qiu et al., 2012; Ghorab, Djellabi & Messadi, 2013; Montesinos, Salou, Meichtry, Colbeau & Litter, 2016; Yan, Chen, Men & Wan, 2017; Ojemaye, Okoh & Okoh, 2017) en donde se ha estudiado la influencia de parámetros tales como pH, cantidad de fotocatalizador, tiempo de reacción y la concentración inicial de contaminante. Es importante resaltar que la fotocatalisis heterogénea se enmarca dentro del concepto de química verde o química sostenible, la cual “se ocupa del diseño de productos y procesos químicos que reduzcan o eliminen el uso y producción de sustancias peligrosas” (Marinas, 2007, p. 1). De los doce principios en los que se fundamenta esta química, el noveno hace referencia a la fotocatalisis el cual menciona “Deben emplearse catalizadores lo más selectivos y reutilizables posibles” (Pájaro & Olivero, 2011, p. 171); sin embargo, se puede decir que este método está inmerso en los otros principios hasta el punto de considerarse el “pilar fundamental” de la química verde (Anastas & Warner, 1998).

La bioadsorción, por otro lado, hace referencia a la “captación pasiva de iones metálicos, por ciertos tipos de biomasa inactivas o muertas” (Tejada, Tejada, Marimon & Villabona, 2014, p. 110). Este método se considera una biotecnología promisoría para la remoción de contaminantes en solución

debido a la eficiencia, simplicidad y disponibilidad de biomasa provenientes de la flora microbiana, algas y residuos agroindustriales (Gadd, 2009). Investigaciones como las de Sharma & Forster (1994); Sarin & Pant (2006); Ahalya, Kanamadi & Ramachandra (2007); Campos (2008); Sánchez (2008); Vinodhini & Nilanjana (2009); Higuera, Flórez & Arroyave (2009); Sutrasno, Ali, Utami & Manik (2009); Netzahuatl, Pineda, Barragan & Cristiani (2010); Netzahuatl, Cristiani & Cristiani (2010); Singha, Kumar, Bhattacharya & Das (2011); Eggs, Salvarezza, Azariol, Fernández & García (2012); Torres, Cárdenas, Moctezuma, Martínez & Acosta (2012); Acosta, Sandoval, Bautista, Hernández, Cárdenas & Martínez (2012); Osasona, Adebayo & Ajayi (2013); Pandharipande & Kalnake (2013); Mutongo, Kuipa & Kuipa (2014); Abdolai, Guo, Ngo, Chen, Nguyen & Tun (2014); Tejada et al. (2014); Poojari, Maind & Bhalerao (2015); Ibrahim, Hassan & Azab (2016) y Cabrera (2017) han evaluado diversas biomasa para la remoción de metales pesados como el Cr(VI) concluyendo que la concentración inicial de metal, pH, temperatura, cantidad de adsorbente y tamaño de partícula son factores importantes que influyen en el proceso. Estos autores mencionan, además, que esta alternativa contribuye a mejorar problemas ambientales como la formación de lodos químicos, y a generar un uso alternativo a materiales considerados como desechos.

Con una visión de gestión del riesgo en el marco del desarrollo sostenible y como un aporte al manejo de los residuos líquidos en los laboratorios especializados de la Universidad de Nariño, en esta investigación se evaluaron los métodos fotocatalisis y bioadsorción en la remoción de cromo hexavalente. Asimismo, se determinó viabilidad técnica y ambiental de las dos tecnologías a escala de laboratorio teniendo como base la química verde o sostenible que relaciona conceptos como eco-eficiencia, crecimiento económico y calidad de vida.

Materiales y métodos

Caracterización de los residuos líquidos de cromo hexavalente

Se utilizaron residuos de cromo de los laboratorios de servicios analíticos (aguas, suelos y bromatología) de la Universidad de Nariño, recolectados por un período de un mes. Posteriormente, se determinó en una muestra representativa, corriendo cuatro réplicas, la

concentración de cromo hexavalente (método colorimétrico N.º 22 3500-Cr B de la Apha) y cromo total (espectroscopia de absorción atómica de llama, método de la Apha N 22 3111-Cr B), así como el pH (método electrométrico 4500-H + -B) (Espinosa & Mera, 2015; Rice, Baird, Eaton & Clesceri, 2012).

Selección y preparación del biomaterial adsorbente

Para seleccionar el biomaterial a evaluar se recolectaron los residuos orgánicos de cáscara de plátano verde CPV, cáscara de plátano maduro CPM, pepa de mango PM, pepa de aguacate PA y cáscara de naranja CN que se generan en las cafeterías de la Universidad de Nariño. Cada biomaterial se limpió y se secó a 60 ± 5 °C por 48 horas y se molió y tamizó por malla de 1 mm. Posteriormente, se clasificó granulométricamente hasta la obtención de un tamaño de partícula de 75 μ m. Siguiendo la metodología propuesta por López (2013), 0,5 g de cada biomasa se puso en contacto con una solución de dicromato de potasio de 100 mg / L a pH 1,5 por 4 horas. Transcurrido este tiempo se cuantificó el Cr(VI) para elegir el ensayo con la mayor eliminación de cromo; estos ensayos se realizaron por duplicado

Caracterización del fotocatalizador y del bioadsorbente

Para el proceso de fotocatalisis se seleccionó como catalizador el TiO₂ comercial PS 25, el cual se caracterizó por difracción de rayos X en un difractómetro de polvo de doble círculo multipropósito Rigaku Dmax2100. Por otro lado, el bioadsorbente se caracterizó por infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) en un espectrómetro Nicolet 380 (Thermo Electron Corporation) con software de funcionamiento EZ-OMNIC versión 7.2.

Optimización de las variables de análisis en la remoción de Cr(VI)

Para la optimización de las condiciones experimentales en ambos procesos, se utilizaron 50 mL de una solución de 100 mg / L de Cr(VI), de acuerdo con lo reportado por Tapia et al. (2002). Se realizaron ocho ensayos corridos con dos réplicas, y se evaluaron seis veces los valores centrales en cada alternativa. Para la fotocatalisis se evaluaron tres variables a niveles bajo (+) y alto (-): pH (1,5 y 3,5), cantidad de fotocatalizador (0,5 y 1 g) y tiempo de irradiación (60 y 120 min) con tres lámparas de radiación monocromática de 320 nm con intensidad de 20 W/ m² ubicadas

alrededor de las muestras espaciadas a 10 cm del mismo.

En la bioadsorción, se evaluaron las 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).

Finalmente, se realizaron veinte determinaciones con los factores optimizados en cada alternativa para evaluar la eficiencia en la remoción de cromo hexavalente (Espinosa et al., 2015).

Diseño experimental y análisis estadístico

Se utilizó un diseño factorial 23 para encontrar el punto óptimo de operación en la zona experimental. Para expresar los resultados se utilizó el modelo de regresión por ser más natural e intuitivo (Montgomery, 2003). Se realizó el análisis de varianza utilizando el paquete estadístico Statgraphics Centurion XVI.II. Para comparar las medias de los porcentajes de remoción de Cr(VI), se realizó la prueba t y los intervalos de confianza.

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

La eficiencia de los dos métodos se evaluó por comparación de medias, realizando para ello veinte ensayos por cada método. Para la valoración de la viabilidad técnica y ambiental de los dos métodos, se elaboraron matrices en donde se consideraron los recursos necesarios, el desempeño de los procesos y los impactos ambientales, de acuerdo con lo establecido por Ardila & Zarate (2009).

Resultados

Caracterización de los residuos líquidos de cromo generados en los laboratorios

Los residuos líquidos producidos en los laboratorios de servicios analíticos tienen un carácter fuertemente ácido (pH -0,26), y presentan una concentración de cromo total de 2.116 mg / L y de Cr(VI) de 1.634 mg / L.); estos valores están por fuera de los establecidos en el Decreto 631 del 17 de marzo del 2015 emitido por el Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible (Cr 0,5 mg / L y pH entre 6 y 9), requiriendo su tratamiento antes de la disposición o vertimiento, debido a que las especies de cromo se consideran como las más tóxicas por su potencial carcinogénico y

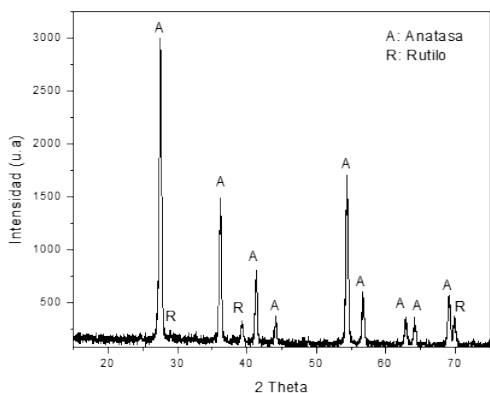
mutagénico, y por las afectaciones hepáticas, pulmonares y en la piel que causa su contacto directo (Pati, Chaudhary & Subramani, 2014).

Caracterización del fotocatalizador TiO2 por difracción de rayos X (DRX)

Los picos que se observan en el difractograma de rayos X (Figura 1), a distintos valores de 2θ, se contrastaron con las fichas patrón de la base de datos del fichero PDF2. ICDD (International Centre for Diffraction Data), identificándose las fases cristalinas de dióxido de titanio anatasa (87 %) y rutilo (13 %).

Figura 1. Patrón de difracción de rayos X de óxido de titanio (TiO2) comercial P25

Fuente:elaborado por los autores



Optimización de las variables de análisis en la remoción de Cr(VI) para fotocatalisis heterogénea

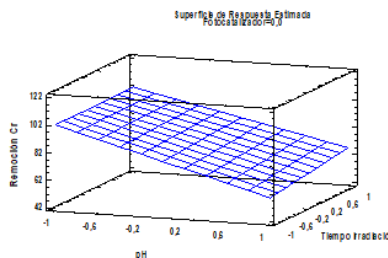
La ecuación (1) del modelo ajustado explica el 94,89 % de la variabilidad en el % de remoción de Cr(VI). Se puede observar que el aumento del pH incide negativamente en la reducción del Cr(VI).

$$\begin{aligned} \text{Reducción Cr} = & 82,3833 - 19,2979 \times \text{pH} + 2,23042 \times \text{Tiempo irradiación} + \\ & 4,32458 \times \text{Fotocatalizador} + 2,23042 \times \text{pH} \times \text{Tiempo irradiación} + 4,32458 \times \text{pH} \times \\ & \text{Fotocatalizador} - 0,11375 \times \text{Tiempo irradiación} \times \text{Fotocatalizador} - 0,11375 \times \text{pH} \times \\ & \text{Tiempo irradiación} \times \text{Fotocatalizador} \quad (1) \end{aligned}$$

En la figura 2 se presenta la combinación de los niveles de los factores que maximiza el % de reducción de Cr (VI): 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 2. Análisis de superficie de respuesta para fotocatalisis heterogénea

Fuente:elaborado por los autores



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

Se obtuvo una reducción promedio del $96,07 \pm 0,65$ %, que evidencia claramente la efectividad del proceso fotocatalítico. 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 (Tapia et al., 2002; Wang et al., 2004; Tuprakay et al., 2005; Ghorab et al., 2013), 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 de cromo (VI).

Selección del biomaterial adsorbente

De las biomazas evaluadas la CN presentó la menor remoción de Cr(VI). Los demás bioadsorbentes presentaron remociones superiores al 99 % (tabla 1); el análisis de varianza muestra que existe una diferencia estadísticamente significativa entre la media de remoción de Cr(VI) de los bioadsorbentes, con un nivel de confianza del 95,0 %. Asimismo, la prueba de rangos múltiples permitió establecer que la media de remoción de Cr(VI) con la biomasa CN es diferente de las demás.

Tabla 1. Porcentaje de remoción de Cr(VI) con cada bioadsorbente

Fuente:elaborado por los autores

| Bioadsorbente | % remoción Cr(VI) | Prueba de rangos múltiples grupos homogéneos |
|---------------|-------------------|----------------------------------------------|
| PM | 99,35 ± 0,21 | A |
| PA | 99,80 ± 0,00 | B |
| CPV | 99,90 ± 0,14 | B |
| CPA | 99,65 ± 0,21 | B |
| CN | 94,66 ± 0,43 | B |

Teniendo en cuenta estos resultados y la mayor disponibilidad del bioadsorbente en las cafeterías de la universidad se seleccionó la CPV.

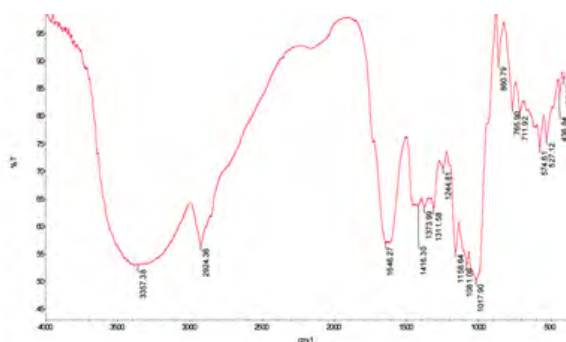
Caracterización del bioadsorbente

El espectro IR de la CPV (figura 3) muestra una banda comprendida entre los 3300 y los 3500 cm⁻¹ que corresponde a los grupos -OH, característica de los componentes de celulosa, pectina, hemicelulosa y lignina; entre los 2900 y 3000 cm⁻¹ se observa el grupo CH de los grupos metilo, metileno y metoxi; la banda observada entre los 1700 y 1800 cm⁻¹ se atribuye a la vibración de estiramiento de grupos carboxilo no iónicos (-COOH, -COOCH₃) de los ácidos carboxílicos o sus ésteres.

Por otro lado, las bandas entre los 1760 y 1500 cm⁻¹ resultan de las vibraciones asimétricas y simétricas de estiramiento de los grupos carbonilo en grupos carboxílicos iónicos. Asimismo, las bandas entre 1400 y 1200 cm⁻¹ corresponden al estiramiento simétrico de -COO- de pectina y la banda a 1060 cm⁻¹, a la vibración de estiramiento de C-OH de los alcoholes y ácidos carboxílicos. Estos resultados concuerdan con el IR de cáscara de plátano reportado por Tejada et al. (2014).

Figura 3. Caracterización por IR de la biomasa CPV

Fuente:elaborado por los autores



Optimización de las variables de análisis en la remoción de Cr(VI) para bioadsorción

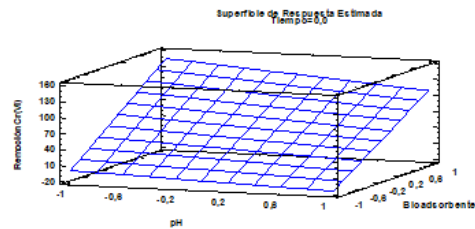
La ecuación del modelo ajustado (3) explica el 98,87 % de la variabilidad en el % de remoción de Cr(VI); se puede evidenciar que la remoción del Cr(VI) se ve favorecida por el aumento en la cantidad de bioadsorbente, y disminuida por el aumento del pH.

$$\text{Remoción Cr} = 61,6513 - 16,1475 \times \text{pH} + 25,3233 \times \text{Bioadsorbente} + 2,13 \times \text{Tiempo} + 1,955 \times \text{pH} \times \text{Bioadsorbente} + 0,138333 \times \text{pH} \times \text{Tiempo} + 0,214167 \times \text{Bioadsorbente} \times \text{Tiempo} + 2,20583 \times \text{pH} \times \text{Bioadsorbente} \times \text{Tiempo} \quad (3)$$

En la figura 4 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.

Figura 4. Análisis de superficie de respuesta para bioadsorción

Fuente:elaborado por los autores



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

Se obtuvo una remoción promedio de Cr(VI) del 99,94 ± 0,01 %, 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).

Para establecer los porcentajes de bioadsorción y reducción en el proceso de bioadsorción con CPV a partir de los residuos de laboratorio, se cuantificó el Cr(VI) y el cromo total en seis ensayos, siendo la reducción de Cr(VI) a Cr(III) el principal mecanismo para la remoción de Cr(VI) con un valor de 86,2 ± 1,68 % y con valores de bioadsorción de 13,76 ± 1,68 %. La reacción de adsorción acoplada a reducción se acepta ampliamente como el mecanismo real de bioadsorción de Cr(VI) por biomateriales naturales bajo condiciones ácidas (Miretsky & Fernández, 2010).

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

Prueba t para comparación de medias: Para comparar las medias de los porcentajes de remoción de Cr(VI) por fotocatalisis y bioadsorción, se realizó una prueba t. Dado que el intervalo de confianza no contiene el valor cero, existe una diferencia estadísticamente significativa entre las medias de los dos métodos. Asimismo, 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 ± 0,01 %).

Matriz de viabilidad técnica y ambiental: Para la elaboración de la matriz se tuvo en cuenta la metodología de evaluación cualitativa y cuantitativa propuesta por Ardila et al. (2008) en donde se consideran como principales categorías los aspectos técnicos y ambientales. Dado que en esta investigación es relevante determinar el desempeño de los procesos en la remoción del Cr(VI), se ponderaron con el 60 % los aspectos técnicos, y con el 40 %, los ambientales. Cada categoría se dividió en subcategorías y estas en componentes los cuales, a su vez, se dividieron en ítems, como los elementos más puntuales de la metodología propuesta. Los ítems de la matriz se calificaron como 1: Escenario menos favorable, 2: Escenario medianamente favorable y 3: Escenario más favorable. Los resultados se muestran en la tabla 2:

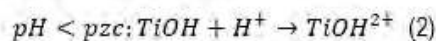
Tabla 2. Matriz de calificación de los ítems de evaluación para las alternativas ambientales fotocatalisis y bioadsorción
Fuente: elaborado por los autores

| Categoría | Subcategoría | Ítem | Ponderación | Fotocatalisis | | 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 | de | 0,04 | 3 | 0,12 | 2 | 0,08 | |
| | | | Requerimiento de postratamiento | 0,04 | 2 | 0,08 | 2 | 0,08 | |
| | | Operabilidad | 0,04 | 1 | 0,04 | 3 | 0,12 | | |
| | | Aspectos ambientales (40 %) | Aire (emisiones atmosféricas) | Aire | 0,03 | 3 | 0,09 | 3 | 0,09 |
| | | | | Aire (ruido) | 0,01 | 3 | 0,03 | 3 | 0,03 |
| Impactos ambientales (40 %) | 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 | 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 | | | | |

Discusión

El fotocatalizador comercial TiO₂ P25, se caracterizó cualitativamente mediante la técnica de difracción de rayos X, ya que su grado de cristalinidad, los defectos o la composición de las fases cristalinas influyen determinadamente en la actividad fotocatalítica. Nagaveni, Sivalingam, Hedge & Madras (2004) y Ding, Lu, & Greenfield (2000) mencionan que la anatasa se la considera como la fase cristalina más activa, sin embargo algunos autores establecen que el rutilo o mezclas de anatasa-rutilo dan lugar a mejores resultados de actividad fotocatalítica (Yan, Chen, & J Zhan, 2005 y Habibi & Vosooghian, 2005). En este sentido, la presencia de las fases cristalinas de dióxido de titanio anatasa (87 %) y rutilo (13 %) en la muestra comercial usada en esta investigación, pudo haber influido en el aumento en el porcentaje de degradación de Cr (VI).

Así mismo, en este proceso se logró comprobar, experimentalmente, que la degradación de los contaminantes inorgánicos se incrementa también con la disminución del pH. 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 (2):



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 TiO₂ pueden ser capturados por los protones adsorbidos y reducir el Cr(VI) (Ghorab et al., 2013 ; Wu, Zhao, Qin, Wang, Tong & Xue, 2013).

Con relación a la cantidad de fotocatalizador, 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, tal como lo reportan Wu et al. (2013) y Joshi & Srivastava (2012).

El tiempo de residencia requerido debe ser al menos igual al necesario para que el proceso fotocatalítico se lleve a cabo (Blanco, Malato, Estrada, Bandala, Gelover & Leal, 2001), 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.

Por otro lado, los resultados obtenidos en la bioadsorción muestran que la remoción de Cr(VI) aumenta con una mayor cantidad de bioadsorbente, coincidiendo con los planteamientos de diversos investigadores (Vinodhini et al., 2009; Pinzón &

Cardona, 2010; Tejada et al., 2014; Torres et al., 2012.; Acosta et al., 2012; Nguyen et al., 2013), quienes atribuyen este comportamiento a un mayor número de sitios disponibles de adsorción. Para las biomásas naturales, la mayoría de los autores reportan un pH óptimo de 2,0 como en semillas de tamarindo (Agarwal, Kumar, Chaudari, 2006) corteza de eucalipto (Sarin et al., 2006); bagazo y pulpa de caña de azúcar (Sharma et al., 1994). De acuerdo con Farooq, Kosinsky, Khan & Athar (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, 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.

Finalmente, los datos indicados en la tabla 2 muestran que la mejor evaluación técnica y ambiental la presentó la bioadsorción con un 89,00 %, en comparación a la fotocatalisis con un 62,00 %. Entre los factores que favorecieron una mayor valoración del proceso de bioadsorción se encuentran el uso de biomasa residual, consumo de energía menor, mayor eficiencia del proceso, lo cual se refleja en un mayor porcentaje de reducción de cromo hexavalente en los residuos de laboratorio y su fácil operabilidad. Por otro lado, la menor valoración obtenida para la fotocatalisis se explica por un mayor consumo energético, requerimientos específicos al nivel de laboratorio y de operabilidad y una menor eficiencia del proceso comparada con la bioadsorción, aunque de un buen desempeño si se considera la alta carga contaminante inicial en los residuos.

Conclusión

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.

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 ± 0,65 % y de 99,94 ± 0,01 %, respectivamente, siendo mejor la bioadsorción con un nivel de confianza del 95,0 %.

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

Los resultados de este estudio muestran que los métodos de fotocatalisis heterogénea y bioadsorción presentan una alta capacidad de remoción de Cr(VI) y pueden aplicarse en la remediación de aguas residuales de laboratorio.

Agradecimientos

Este estudio fue posible gracias al apoyo financiero de la Sección de Laboratorios de la Universidad de Nariño.

Referencias

- Abdolai, A., Guo, W., Ngo, H., Chen, S., Nguyen, N., & Tun, K. (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>. Fecha de consulta: mayo 2 de 2015.
- 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>. Fecha de consulta: mayo 2 de 2015.
- Agarwal G, Kumar H., & Chaudari, S. (2006). Biosorption of aqueous chromium (VI) by *Tamarindus indica* seeds. *Biores. Technol.* 97, 949-956. Fecha de consulta: febrero 3 de 2014.
- Ahalya, N., Kanamadi, R., & Ramachandra, T. (2007). Cr (VI) and Fe (III) removal using *Cajanus Cajanus* husk. *Journal of Environmental Biology.* 28(4), 765-769. Recuperado de http://eprints.iisc.emet.in/12482/1/paper_12.pdf. Fecha de consulta: febrero 5 de 2014.

- Ardila, E., & Zarate, A. (2009). Evaluación a nivel de laboratorio de un sistema de fotocatalisis heterogénea para el tratamiento de líquidos fijadores agotados de radiología, fotografía y artes gráficas; subsiguientes al proceso de recuperación de la plata por electrólisis. Bogotá: Universidad de la Salle. Recuperado de <http://repository.lasalle.edu.co/bitstream/handle/10185/14087/T41.09%20A28e.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Fecha de consulta: febrero 5 de 2014.
- Anastas, P., & Warner, C. (1998). *Green Chemistry: Theory and practice*. Oxford: Oxford University Press.
- Ayuso, E., García, 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>. Fecha de consulta: febrero 7 de 2014.
- 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>. Fecha de consulta: febrero 5 de 2014.
- Bertini, L., & Cicerone, D. (2009). Gestión de residuos generados en laboratorios de enseñanza de Química en entidades universitarias con participación activa del alumnado. En M. Llamas, M. Caeiro y J. Santos (Eds.) *FINTDI 2009: Fomento e Innovación con Nuevas Tecnologías en la Docencia de la Ingeniería (136-144)*, España: IEEE, Sociedad de Educación. Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/234027099_Gestion_de_residuos_generados_en_laboratorios_de_ensenanza_de_quimica_en_entidades_universitarias_con_participacion_activa_del_alumnado. Fecha de consulta: febrero 5 de 2014.
- Blanco, J., Malato, S., Estrada, C., Bandala, E., Gelover, S., & Leal, T. (2001). Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte. En M. A. Blesa (ed.), *Eliminación de Contaminantes por Fotocatalisis Heterogénea*, Capítulo 3, (pp. 51-77). La Plata: Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED). Fecha de consulta: septiembre 20 de 2013.
- Cabrera, L. (2017). Bioadsorción de iones de plomo y cromo procedentes de aguas residuales utilizando la cáscara del tomate de árbol (*Solanum betaceum*) (tesis de pregrado Ingeniería Ambiental). Universidad Politécnica Salesiana Ecuador, Cuenca, Ecuador. Recuperado de <https://dspace.ups.edu.ec/bitstream/123456789/14460/1/UPS-CT007124.pdf>. Fecha de consulta: octubre 20 de 2017.
- 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>. Fecha de consulta: febrero 7 de 2014.
- Colombia. 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>
- 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. Fecha de consulta: septiembre 20 de 2013.
- 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%20%20RECOLECCION%20%20DE%20RESIDU1.pdf. Fecha de consulta: septiembre 20 de 2013.
- Ding, J., Lu, G. Q., & Greenfield, P.F (2000). Role of the Crystallite Phase of TiO₂ in Heterogeneous Photocatalysis for Phenol Oxidation in Water. *Journal Physical Chemistry B*, 104 (19) 4815-4820. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp993819b>. Fecha de consulta: abril 16 de 2018.
- 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>. Fecha de consulta: octubre 10 de 2013.
- Eggs, N., Salvarezza, S., Azariol, R., Fernández, N., & García, M. (2012). Adsorción de cromo hexavalente en la cáscara de arroz modificada químicamente. *Av. cien.*, 3(3), 141-151. Recuperado de <http://www.redalyc.org/pdf/3236/323627687014.pdf>. Fecha de consulta: junio 20 de 2014.
- Espinosa, S., & Mera, G. (2015). Alternativas ambientales para la remoción de cromo hexavalente en residuos líquidos de los laboratorios especializados de la Universidad de Nariño (tesis de Maestría en Desarrollo Sostenible y Medio Ambiente). Universidad de Manizales, Manizales, Colombia. Recuperado de http://ridum.umanizales.edu.co:8080/jspui/bitstream/6789/2250/1/Espinosa_Gloria_Mera_Genny_tesisdefinitiva.pdf. Fecha de consulta: septiembre 20 de 2015.

- Espinosa, S., & Mera, G. (2015). Alternativas ambientales para la remoción de cromo hexavalente en residuos líquidos de los laboratorios especializados de la Universidad de Nariño (tesis de Maestría en Desarrollo Sostenible y Medio Ambiente). Universidad de Manizales, Manizales, Colombia. Recuperado de http://ridum.umanizales.edu.co:8080/jspui/bitstream/6789/2250/1/Espinosa_Gloria_Mera_Genny_tesisdefinitiva.pdf. Fecha de consulta: septiembre 20 de 2015.
- 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. Fecha de consulta: octubre 10 de 2013.
- 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. Fecha de consulta: Octubre 10 de 2013.
- 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. Fecha de consulta: octubre 20 de 2014.
- 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. Fecha de consulta: Julio 20 de 2015.
- 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. Fecha de consulta: noviembre 14 de 2013.
- 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>. Fecha de consulta: Julio 20 de 2015.
- 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. Fecha de consulta: julio 20 de 2015.
- Habibi, M., & Vosooghian, H. (2005). Photocatalytic degradation of some organic sulfides as environmental pollutants using titanium dioxide suspension. *Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 174 (1), 45-52. Recuperado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603005001048>. Fecha de consulta: abril 16 de 2017.
- Hidalgo, M. (2000). Síntesis, caracterización y propiedades catalíticas y fotocatalíticas de óxido de circonio simples o dopados con Fe (III) y óxidos de titanio. Sevilla-España: Universidad de Sevilla. Recuperado de <http://www.scielo.org.co/pdf/dyna/v73n150/a06v73n150.pdf>. Fecha de consulta: noviembre 14 de 2013.
- Higuera, O., Flórez, 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>. Fecha de consulta: noviembre 14 de 2013.
- 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>. Fecha de consulta: noviembre 14 de 2013.
- Ibrahim, W., Hassan, Y., & Azab, Y. (2016). Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solution by *Ulva lactuca* activated carbon. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 3 (3), 241-249. Fecha de consulta: octubre 20 de 2017.
- 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-ti-o2>. Fecha de consulta: noviembre 14 de 2013.
- Jun, B., Kim, H., Lee, Ch., & Lee, S. (2008). Photocatalytic Cr(VI) Reduction by Anodized TiO₂. *Materials Science Forum*, (569), 221-224. Fecha de consulta: noviembre 14 de 2013.
- 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. Fecha de consulta: noviembre 14 de 2013.
- López, M. (2013). Estudio fisicoquímico del proceso de reducción-adsorción de Cr(VI) en medio acuoso sobre biomateriales de bajo coste. Coruña-España: Universidad de la Coruña. Recuperado de https://ruc.udc.es/dspace/bitstream/handle/2183/10151/LopezGarcia_Marta_TD_2013.pdf?sequence=2&isAllowed=y. Fecha de consulta: noviembre 14 de 2013.

- Marinas, A. (2007). Catálisis heterogénea y química verde. *An. Quim*, 103(1), 30-37. Fecha de consulta: noviembre 20 de 2013.
- Miretsky, P., & Fernández, 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>. Fecha de consulta: noviembre 14 de 2013.
- Montgomery, D. (2003). *Diseño y análisis de experimentos*. México: Limusa Wiley. Fecha de consulta: diciembre 9 de 2013.
- Montesinos, V., Salou, C., Meichtry, J., Colbeau, C., & Litter, L. (2016). Role of Cr(III) deposition during the photocatalytic transformation of hexavalent chromium and citric acid over commercial TiO₂ samples. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 15, 228-234. Fecha de consulta: octubre 20 de 2017.
- 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/>. Fecha de consulta: mayo 13 de 2015.
- Nagaveni, K., Sivalingam, G., Hedge, M.S., & Madras, G. (2004). Solar photocatalytic degradation of dyes: high activity of combustion synthesized nano TiO₂. *Applied Catalysis B Environmental*, 48, 83-93. Recuperado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337303004806>. Fecha de consulta: abril 16 de 2018.
- 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. Fecha de consulta: marzo 25 de 2014.
- Netzahuatl, A., Pineda, G., Barragán, 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>. Fecha de consulta: marzo 25 de 2014.
- Nguyen, T., Ngo, H. Guo, W., Zhang, J., Liang, S., Yue, Q., Li, Q., & Nguyen, T. (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. Fecha de consulta : febrero 5 de 2014.
- Ojemaye, M., Okoh, O., & Okoh, A. (2017). Performance of NiFe₂O₄-SiO₂-TiO₂ Magnetic Photocatalyst for the Effective Photocatalytic Reduction of Cr(VI) in Aqueous Solutions. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2017, 1-11. Recuperado de <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2017/5264910/citations/>. Fecha de consulta : febrero 18 de 2017.
- 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-Revision-manuscript_version1.pdf. Fecha de consulta: febrero 5 de 2014.
- Pájaro, N., & Olivero, J. (2011). Química verde un nuevo reto. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 21, núm. 2, 2011, 169-182. Recuperado de <http://www.redalyc.org/pdf/911/91123440009.pdf>. Fecha de consulta: febrero 5 de 2014.
- 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-IJESET0402828.pdf>. Fecha de consulta: febrero 5 de 2014.
- Pati, A., Chaudhary, R., & Subramani, S. (2014). A review on management of chrome-tanned leather shavings: a holistic paradigm to combat the environmental issues. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(19), 11266-11282. Fecha de consulta: marzo 15 de 2015.
- Pey, J. (2008). Aplicación de procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis solar) para tratamiento y reutilización de efluentes textiles. Valencia-España: Universidad Politécnica de Valencia. Recuperado de <https://riunet.upv.es/handle/10251/2241> Fecha de consulta: marzo 12 de 2014.
- 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, Universidad de Pamplona*, 8(1), 1-20. Recuperado de <http://www.redalyc.org/pdf/903/90315226003.pdf>. Fecha de consulta: marzo 12 de 2014.
- 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>. Fecha de consulta: octubre 18 de 2017.

- 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. Fecha de consulta: marzo 12 de 2014.
- 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>. Fecha de consulta: marzo 12 de 2014.
- 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. Fecha de consulta: marzo 12 de 2014.
- Sánchez, D. (2008). Reducción de Cr (VI) y biosorción de cromo por materiales biológicos inactivos. México D. F.: Instituto Politécnico Nacional. Fecha de consulta: Junio 23 de 2014.
- 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>. Fecha de consulta: Junio 23 de 2014.
- Sharma, D & Forster, C. (1994). A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low-cost adsorbents. *Biores. Technol.*, 47, 257-264. Fecha de consulta: Junio 23 de 2014.
- 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%20C3%B3rdoba/Mis%20documentos/Downloads/JEP20110600019_59751442.pdf. Fecha de consulta: junio 23 de 2014.
- 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). Fecha de consulta: junio 23 de 2014.
- 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. Fecha de consulta: octubre 20 de 2013.
- 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. Fecha de consulta: junio 10 de 2015.
- Testa, J. (2012). Estudios fotocatalíticos de reducción y oxidación con TiO₂, Fe/TiO₂ y Pt/TiO₂ (tesis de doctorado). Buenos Aires-Argentina: Universidad de Buenos Aires. Recuperado de http://digital.bl.fcen.uba.ar/gsd/282/cgi-bin/library.cgi?a=d&c=tesis&d=Tesis_5180_TestaFernandez. Fecha de consulta: octubre 20 de 2013.
- 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?nk=ctnd&id=182>. Fecha de consulta: octubre 20 de 2013.
- Tuprakay, S., & Liengcharensit, 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>. Fecha de consulta: octubre 20 de 2013.
- 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.arpnjournals.com/jabs/research_papers/rp_2009/jabs_1109_158.pdf. Fecha de consulta: octubre 20 de 2013.
- 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. Fecha de consulta: octubre 20 de 2013.
- 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%20Xiaoling%20Cr\(VI\)%20IECR%202004.pdf](http://www.eng.uwo.ca/people/array/Ajay%20Publications%20PDF%20files/A58%20Wang%20Xiaoling%20Cr(VI)%20IECR%202004.pdf). Fecha de consulta: noviembre 5 de 2013.

- 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-b331-00000aabb0f02&acdnat=1434472299_b34e140322df946dc0b38dbba59777ea. Fecha de consulta: agosto 10 de 2014.
- Yan, M., Chen, F., & J Zhan, M. (2005). Preparation of Controllable Crystalline Titania and Study on the Photocatalytic Properties. *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (18), 8673-8678. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp046087i>. Fecha de consulta: noviembre 5 de 2013.
- Yan, W., Chen, Q., Men, X., & Wan, B. (2017). Multicycle photocatalytic reduction of Cr(VI) over transparent PVA/TiO₂ nanocomposite films under visible light. *Science China Materials*, 60(5), 449-460. Recuperado de <https://link.springer.com/article/10.1007/s40843-017-9024-9>. Fecha de consulta: Octubre 22 de 2017.
- 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>. Fecha de consulta: noviembre 5 de 2013.