

Evaluación de la fotodegradación del cromo (VI) sobre películas de dióxido de titanio utilizando un seguimiento electroquímico “in situ”

págs. 45-55

Grupo de investigación en Fotocatalisis

Línea de investigación: Fotocatalisis

Edward Romero• Diana Escobar•• Neyari Gómez•• Cesar Quiñones•••

Recibido: 19 de junio de 2013 Aceptado: 16 de octubre de 2013

Resumen

El Cr (VI) es un elemento tóxico en las aguas residuales industriales que puede ser eliminado por una reducción de Cr (VI) a Cr (III). La reducción de Cr (VI) a Cr (III) es capaz de ser alcanzado por un proceso fotocatalítico. Por ello se investigó la reducción fotocatalítica de Cr (VI) sobre catalizadores con TiO₂. El catalizador de TiO₂ se pre-calcinado a diferentes temperaturas para absorber la actividad fotocatalítica y siendo importante el área de la superficie del fotocatalizador. Bajo las condiciones ensayadas, la reducción fotocatalítica de Cr (VI) se comportó como una reacción cualitativa en donde por cambios de color de naranja (cromo VI) a verde (cromo). Se encontró la velocidad para la reducción fotocatalítica de Cr (VI) en donde al paso de 4 a 6 horas se evidencia el cambio a diferentes concentraciones de la solución, y agregando ácido sulfúrico como electrolito soporte para disminuir el pH. Estos resultados demostraron que la reducción fotocatalítica de Cr (VI) depende tanto de la irradiación con luz ultravioleta, la concen-

tración de la solución, la entrada de aire y factores como el pH. Para la detección de las concentraciones de Cromo a diferentes tiempos se utilizó un método electroquímico; voltametría cíclica en donde por medio del potencial se demuestra la disminución en la concentración en tiempos continuos.

Palabras claves: fotocatalisis, Cromo VI, Voltametría cíclica

Abstract

The Cr (VI) is a toxic element in industrial wastewater that can be removed by a reduction of Cr (VI) to Cr (III). Reduction of CR(vi) to CR(iii) can be achieved by a photocatalytic process. Therefore the photocatalytic of CR(vi) on catalysts with TiO₂ reduction was investigated. The catalyst of TiO₂ is pre-burned at different temperatures to absorb the photocatalytic activity and the Photocatalyst surface area remain important. Under the conditions tested,

- Docente Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Ingeniería Química.
- Estudiantes coinvestigadoras, programa de ingeniería química Universidad de América.
- Docente Investigador director del grupo de Fotocatalisis Universidad de América.

the photocatalytic of Cr(VI) reduction behaved as a qualitative where reaction by orange color changes (chrome VI) to green (chromium). Found the speed for the photocatalytic of Cr (VI) reduction in where to step 4 to 6 hours is evidence of change at different concentrations of the solution, and by adding sulfuric acid as electrolyte support for lowering the pH. These results demonstrated that the photocatalytic of Cr(VI) reduction depends on irradiation with ultraviolet light, the concentration of the solution, the entry of air and factors such as pH. For the detection of concentrations of chromium at different times was used an electrochemical method; where cyclic voltammetry the potential through the decrease in concentration is shown in continuous time.

Key words: photocatalysis, chromium VI, cyclic voltammetry

1. INTRODUCCIÓN

El Cromo es un elemento químico, metal pesado de color blanco plateado cuya propiedades mecánicas son la dureza y la resistencia a la tensión, además tiene una capacidad relativa baja de forjado, enrollamiento y propiedades de manejo. El cromo forma tres series de compuestos con otros elementos; éstos se representan en términos de los óxidos de cromo: Cr (II) con valencia dos CrO, Cr (III) con valencia tres Cr₂O₃ y Cr (VI) con valencia seis CrO₃. El cromo es capaz de formar compuestos con otros elementos en estados de oxidación (II), (III) y (VI).

Debido a que el Cromo entra en el aire, agua y suelo en forma de Cromo (III) y Cromo (VI) a través de procesos naturales y actividades humanas, se observa con preocupación las principales actividades que involucran la contaminación por Cromo (VI) siendo este un material residual de muchas industrias como curtiembres, textil, recubrimiento para galvanizados, colorantes, construcción, metalurgias, pinturas, entre otras; porque lo desechan en el suelo en estado sólido que al degradarse y con aguas de lluvia forman lixiviados que posteriormente contaminan las aguas subterráneas superando los estándares de calidad del agua. Las con-

centraciones de contaminación por Cromo en el agua en donde los principales efluentes son industriales son de 25 µg/L, y en el suelo el Cromo se puede encontrar concentraciones hasta de 250mg/kg por la contaminación del uso de fertilizantes. La normatividad Colombiana (NTC 813) indica que la concentración de Cromo en agua debe ser de 0,05mg/L (ICONTEC, 2012).

El Cromo (VI) (Cuberos, 2008) es uno de los cinco estados de oxidación del Cromo, siendo este el más toxico porque es mutagénico, cancerígeno y considerado como residuo peligroso, mientras el Cromo (III) no, porque se encuentra en el metabolismo del ser humano al consumir alimentos como carnes roja, pollo, lentejas, entre otros.

El uso de la fotocatalisis (Garcés, 2001) como agente reductor del Cr (VI), ha sido ampliamente estudiado, puesto que puede reducirse por fotoelectrones generados con TiO₂ al menos nocivo Cr (III). Una alternativa para la reducción es usar el fotocatalizador en forma de depósito sobre un substrato fijo, en donde la adherencia del catalizador y el vidrio es durante un tratamiento térmico. Mientras que si se utiliza el fotocatalizador en forma de polvo a la solución a degradar, se necesita dos procesos más de separación y recuperación del fotocatalizador lo cual lo hace costoso porque se involucran costos de operación y mantenimiento.

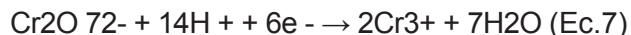
Actualmente, la foto-reducción (Ryu, 2003) de Cr (VI) a Cr (III) se puede lograr a través de un proceso fotocatalítico con un mecanismo simplificado de la siguiente manera:



La absorción de un fotón de energía ($h\nu$) por el semiconductor TiO₂ con energía mayor e igual a la diferencia de energía (band gap), conduce a la formación de un par electrón-hueco en la superficie del fotocatalizador, en donde un electrón foto generado es atrapado en la superficie (como Ti³⁺) esta es la especie receptora de electrones para nuestro caso el Cr (VI) es el que se va a

LÍNEA DE INVESTIGACIÓN: FOTOCATÁLISIS

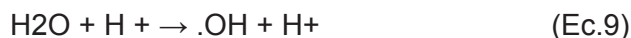
reducir y una especie donadora de electrones que se va a oxidar por cesión electrónica hacia los huecos.



Después de que los pares electrón-hueco se separan y migran hacia la superficie de la partícula de TiO_2 , ocurren los procesos de oxidación en h^+ en la BV o de reducción en los e^- en la BC; los cationes de Cr (VI) en la superficie de la partícula TiO_2 se reducen por electrones inducidos por la luz, formando cationes Cr (III)



Los orificios pueden conducir a la generación de O_2 en la ausencia de cualquier compuesto orgánico.



Las especies formadas del par electrón-hueco oxidan el agua generando $\cdot\text{OH}$ a través de los h^+ , o reducen el O_2 por e^- para formar radicales libres $\cdot\text{OH}$; que posteriormente reaccionan con sustratos presentes que generan productos oxidados.

Por lo tanto, en una solución acuosa completamente inorgánica, la reacción fotocatalítica neta (Berber, 2007) es el de tres electrones de reducción de Cr (VI) a Cr (III) con la oxidación del agua en oxígeno, es un proceso cinéticamente lento de cuatro electrones. La reacción fotocatalítica de reducción del Cr (VI) es más favorable a pH bajos porque la reacción neta consume protones, pero el uso de condiciones neutras o alcalinas es más conveniente porque el Cr (III) puede ser precipitado como hidróxido e inmovilizado, evitando pasos caros de separación. Se investigó el efecto del electrolito soporte usando diversos ácidos inorgánicos incluyendo el clorhídrico y el sulfúrico, agregando 3 gotas a la solución de 85ppm y 25ppm puesto que a pH bajos se presenta reducción. Una vez que se homogenizó la mezcla, se tomó una muestra de 10ml y se llevó al montaje del fotoreactor

con una película de TiO_2 de la solución 5 porque presento mejores propiedades y adherencia del sustrato y 5 ml de metanol como agente donador para acelerar la reducción fotocatalítica del Cr (VI). Un método (Skoog, 2008) simple, altamente selectivo y sensible para la detección voltí-amperometría procedimiento para la determinación de niveles de trazas ultra de cromo (VI) en la que se utiliza un electrodo de oro. El método se basa en la adsorción del Cr (VI). En condiciones optimizadas de la gráfica de calibración es lineal 0,01 a 6 ng/ml y el límite de detección es de 0,002 ng/ml para la acumulación de tiempo de 40 s. La interferencia de algunos iones comunes se estudiaron y aplicando el método para la determinación de cromo con resultados satisfactorios.

2. MATERIALES Y MÉTODO

En este capítulo se indica el desarrollo experimental en la composición del reactivo a degradar una vez se determinaron las características y condiciones de operación del reactor y después de haber fabricado el fotoelectrodo y el arreglo de LED's. Se realizaron las pruebas de verificación del funcionamiento del reactor sin asistencia de potencial para verificar la fotodegradación, se empleó Dicromato de Potasio como sustancia para analizar. Por otra parte se realizaron las pruebas del acople de la celda electroquímica en el fotoreactor (Quiñones, 2002) asistido por potencial, después de fabricar el electrodo de trabajo para analizar los voltogramas, como resultado de la técnica Voltametría cíclica que se empleó como electroanálisis en la fotodegradación del Cromo VI. Los resultados arrojados en estas pruebas se detallan a continuación.

2.1. Reactivo para evaluación: dicromato de potasio

Se utilizó una solución de Dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ fuente de Cr (VI)) de color intenso naranja que cambia a verde cuando se reduce a compuestos de cromo (III). Se escogió esta sustancia para degradar porque absorbe fuerte-

mente las regiones visibles y ultravioleta, además porque es un oxidante fuerte que permita la reducción de cromo (VI) a cromo (III), por medios fotocatalíticos.

Con el fin de elegir una concentración inicial adecuada se elaboró una solución stock (1000ppm) y dos soluciones disminuyendo la concentración para la evaluación fotocatalítico se lleva a cabo en el sistema (cromo-metanol), puesto que uno de los compuestos que oxida el $K_2Cr_2O_7$ es el alcohol .

2.1.1. Reacción Fotocatalítica de Cr (VI) mediante películas de TiO_2 (Testa, 2012)

Se preparó una solución de Dicromato de Potasio de 85ppm y de 25ppm en 100 ml de agua destilada para cada caso respectivamente. Para evaluar la fotodegradación en 2 concentraciones diferentes y poder determinar cuál sería la adecuada para el electroanálisis.

Para operar el fotoreactor se utilizó la película de TiO_2 (RAJESHWAR, 2002) con mayor cantidad de dióxido de titanio de 2.5g disuelta en 30

ml de Alcohol Isopropílico y 10 ml de agua con 5ml de tensoactivo PEG porque formo una película uniforme y totalmente adherida debido al tamaño de partícula del precursor.

También en la operación del fotoreactor se colocó el arreglo de LED's y la manguera de burbujeo. Finalmente se encendió la bomba de aire y el arreglo de LED's para suministrar energía eléctrica al circuito, en donde la presencia de O_2 no afectó la remoción. El fotoreactor se tapó sellando perfectamente con papel aluminio para no permitir el ingreso de luz ni de más oxígeno al medio de reacción.

2.2. Proceso de degradación sin aplicación de potencial

Se realizó un análisis cualitativo para determinar en qué tiempo se cambiaba de color, de naranja a verde que es cuando se reduce a compuestos de cromo (III) a diferentes tiempos de irradiación de luz UV teniendo 10 ml de $K_2Cr_2O_7$, 3 gotas de HCl y 5ml de metanol, la primera experimentación se realizó a concentración de 85ppm.

Tabla 1. Análisis cualitativo degradación a 85ppm de $K_2Cr_2O_7$ - HCl- metanol

T irradiación (minutos)	40	80	120	160	200	240	280	320	360
Cambio de color	N	N	N	N	A	A claro	A claro	V claro	V claro

Después de 4 horas de irradiación se empezó a ver un cambio en el color de la solución de 85ppm de $K_2Cr_2O_7$ - metanol a un amarillo claro, y después de 6 horas se observó el cambio de color a un verde claro.

En la segunda parte de la experimentación se preparó una solución de 25ppm en 100 ml de agua destilada con 0,0025g de $K_2Cr_2O_7$ ajustando el pH con HCl a un pH de 2.5. Se tomaron diferentes tiempos de irradiación para observar en que momento cambiaba su tonalidad.

Tabla 2. Análisis cualitativo de 25ppm de $K_2Cr_2O_7$ -HCl metanol

T irradiación (minutos)	40	80	120	160	200	240	280	320
Cambio de color	N	N	N	N	A	A claro	V claro	V claro

LÍNEA DE INVESTIGACIÓN: FOTOCATÁLISIS

Después de 5 horas se cambió por completo el color, dando la tonalidad verde que indica que se ha degradado el Cr VI a Cr III. Utilizando el HCl como electrolito soporte se evidencia que la degradación no es tan eficaz porque utiliza largos tiempos de irradiación del sistema. Por ende se opta por comparar con otro ácido inorgánico como lo es el H₂SO₄ para la detección del Cr VI en menor tiempo.

Al realizar la experimentación con la solución de 85ppm y de 25ppm de K₂Cr₂O₇ con 10 ml de H₂SO₄, se evidenció un cambio en el tiempo de degradación porque fue menor de 40 min, debido a que el H₂SO₄ mostró la mayor sensibilidad y bien definido para la reducción de cromo (VI). Por lo tanto la solución de ácido sulfúrico con una concentración de 1.05 M fue utilizado como electrolito soporte óptimo para el resto de este estudio.

Tabla 3. Análisis cualitativo de 85ppm K₂Cr₂O₇ –H₂SO₄ – metanol

T irradiación (minutos)	5	10	15	20	25	30	35	40
Cambio de color	N	N	N	A	A	A claro	V claro	V claro

En los resultados de la reducción de Cr VI en metanol a 85ppm sin aplicación de potencial, se realizó una comparación entre ácidos inorgánicos incluyendo el clorhídrico y el sulfúrico. Determinado que el H₂SO₄ (tabla 9) tiene mayor sensibilidad hacia la detección del cromo VI en menor tiempo de irradiación del sistema. Después de establecer el H₂SO₄ como electrolito de soporte, y realizar el proceso fotocatalítico se observa decaimientos del 60 y 75 % en el cambio del color a los 25 minutos y del 80% en el cambio de color a los 40 minutos de irradiación.

Además se puede analizar que los factores que influyen (Wang, 2008) en la degradación del cromo VI son que la velocidad de reducción aumenta al disminuir el pH (Testa, 2012) y más si este es con un ácido inorgánico como el H₂SO₄ porque la reacción neta consume protones, la adición de diferentes compuestos orgánicos como donadores de electrones aumentan la reacción fotocatalítica por ende se adiciona metanol lo cual acelera la degradación de cromo VI, debido a la transferencia de carga entre el anión cromato y el compuesto orgánico (Kleiman, 2009)

2.3. Proceso de degradación con aplicación de potencial

Como el objetivo de esta investigación es el acople de la celda electroquímica en el fotoreac-

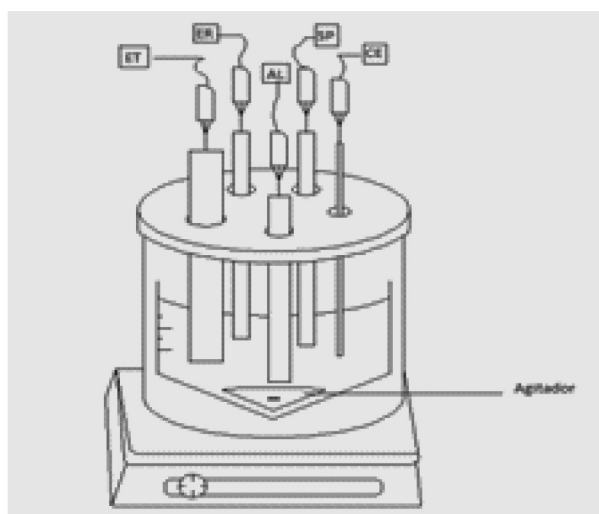
tor, se conectó el montaje al potencióstato, para evaluar y analizar todo en un solo conjunto donde se degrada el Cr (VI) y se hace el seguimiento mediante voltagramas cíclicos. El proceso se describe a continuación

1. Encienda el potencióstato marca EDAQ e-corder 466, conectado al computador.
2. Coloque en la celda de reacción los 3 electrodos (oro, Ag/AgCl y Pt/Ti), la película de TiO₂, el arreglo de LED's y el agitador magnético.
3. Adicione 1,2 ml de la solución a analizar de 85ppm modificada con H₂SO₄ y metanol.
4. Tapar con papel aluminio para que escape luz ultra violeta del sistema mientras se realiza la degradación de Cr (VI) sobre la superficie de la película de TiO₂.
5. Colocar los parámetros de barrido de la técnica voltametría cíclica y se empieza a correr voltametría cada 10 min se realizan 3 voltagramas encada uno de los tiempos estipulados.

Los parámetros electroquímicos para realizar el seguimiento por medio de voltametría cíclica, son los siguientes:

Parámetro	Valor
E inicial	600 m V
E final	600 m V
Velocidad barrido	100 m V/s
Paso W	20 ms
E superior	100 m V
E Inferior	-200 m V

Figura 1. Celda de reacción, conexión y ubicación de los electrodos.



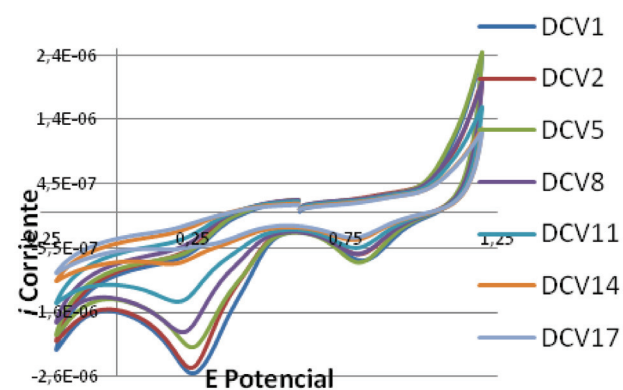
3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Proceso de degradación

En los resultados de la reducción de Cr VI en metanol a 85ppm sin aplicación de potencial, se realizó una comparación entre ácidos inorgánicos incluyendo el clorhídrico y el sulfúrico. Determinado que el H₂SO₄ (tabla 9) tiene mayor sensibilidad hacia la detección del cromo VI en menor tiempo de irradiación del sistema. Después de establecer el H₂SO₄ como electrolito de soporte, y realizar el proceso fotocatalítico se observa decaimientos del 60 y 75 % en el cambio del color a los 25 minutos y del 80% en el cambio de color a los 40 minutos de irradiación.

Además se puede analizar que los factores que influyen en la degradación del cromo VI son que la velocidad de reducción aumenta al disminuir el pH y más si este es con un ácido inorgánico como el H₂SO₄ porque la reacción neta consume protones, la adición de diferentes compuestos orgánicos como donadores de electrones aumentan la reacción fotocatalítica por ende se adiciona metanol lo cual acelera la degradación de cromo VI, debido a la transferencia de carga entre el anión cromato y el compuesto orgánico.

3.2. Análisis por voltametría cíclica



El pico de corriente correspondiente a un proceso reductivo que se encuentra ubicado en +0,9, no varía su altura con las diferentes adiciones de Cr VI, lo que demuestra que no corresponde a un proceso asociado a este ion sino está asignado a la detección del electrodo de trabajo de oro, el cual no absorbe apreciablemente hidrógeno y este factor, junto con su mayor sobre-potencial para la evolución de hidrógeno hace que el oro el metal de elección para el estudio de los procesos catódicos .

Como en el experimento anterior no se evidencian más picos que puedan atribuirse a otras transiciones del ion Cr VI.

3.2.3. Experimento parte 3

En este último experimento se procede a evaluar el acople de la celda electroquímica con el

fotorreactor. Se realiza la fotodegradación de Cr VI irradiando el sistema con luz UV por 40 minutos y haciendo el seguimiento electroquímico por medio de voltametría cíclica en este lapso de tiempo. Para este experimento se tomó una solución de 85ppm de dicromato de potasio con H₂SO₄ y metanol con agitación mientras no se realizaban los voltagramas. La tabla 11 muestra los datos experimentales en donde D es la degradación, CV el método electroquímico Voltametría Cíclica, y el número de serie de corridas de los voltagramas que se realizaron y los tiempos a los que se realizaron.

Tabla 11. Datos experimentales parte 3. Acople de la celda electroquímica con el fotorreactor

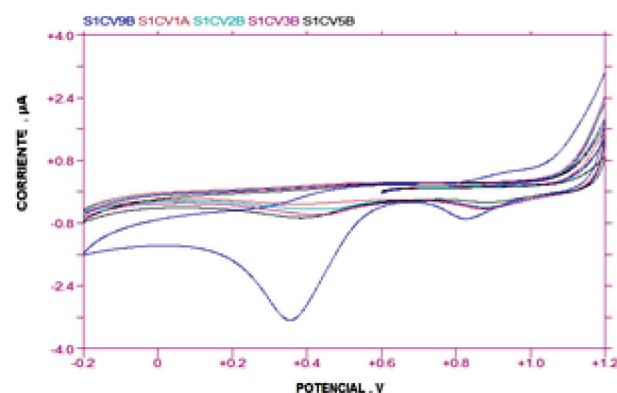
Voltagramas cíclicos	t irradiación
DCV1	0
DCV2-DCV4	10 s
DCV5-DCV7	5 min
DCV8-DVC10	10 min
DCV11-DCV13	20 min
DCV14-DCV16	30 min
DCV17-DCV19	40 min

En el voltagrama DCV1 se realizó una corrida para calibrar el electrodo de trabajo Au para la detección del ion Cr VI sin irradiación de luz UV. En los voltagramas DCV2 y DCV4 se realizaron tres repeticiones irradiando el sistema con luz UV para comenzar la detección de la degradación del Cr VI y se comienza a variar el tiempo cada 10 minutos lo cual se evidencia en la figura 22.

Este voltagrama (Figura 22) muestra como a medida que avanza la fotodegradación y se toman voltagramas para cada uno de los tiempos que se muestran en la tabla 11 el pico de reducción de Cr VI disminuye. Esta es la confirmación de que este método es conveniente para el seguimiento de la degradación ya que permite determinar in situ la variación de la altura de pico vs el tiempo. Esta altura de pico es proporcional

a la concentración del ion Cr VI ya que es un proceso faradaico.

Figura 22 Seguimiento de la fotodegradación del Cr VI mediante Voltametría Cíclica.



Dado que esta técnica es considerada no destructiva dadas la cantidad mínima de material que se necesita para la detección, se puede realizar el seguimiento sin perturbar de manera significativa el sistema. La ventaja de poder realizar el seguimiento en línea es que no se necesitan hacer extracciones de muestras de la solución que se está fotodegradando y de esta manera no se interrumpe el proceso.

En los casos en los que las reacciones *redox* son reversibles las pequeñas cantidades de material que se consumen en una reacción son rápidamente repuestos en la reacción contraria.

En este trabajo cada barrido toma solamente 28 segundos pero pueden realizarse barridos mucho más rápidos y en intervalos de tiempos más cercanos lo que posibilita la utilización de esta técnica para la determinación de la cinética de las reacciones de fotodegradación y ya que los electrodos no son sensible a la radiación ultravioleta no hay interferencia en la degradación.

4. CONCLUSIONES

Los objetivos que se propusieron en el presente trabajo de grado culminaron satisfactoriamente

y con resultados exitosos contribuyendo al estudio de procesos fotocatalíticos orientados a mejoras en su automatización. Los aportes significativos que se efectuaron en el desarrollo del presente trabajo se muestran a continuación.

Se empleó el método de Spin Coating para elaborar las películas de TiO₂ soportadas sobre vidrio portaobjetos en la cual se depositó una suspensión de agua, isopropanol, TiO₂ y polietilenglicol. La composición de la suspensión de TiO₂ empleada se encontró después de llevar a cabo una serie de ensayos donde se encontró la importancia del uso de polietilenglicol como agente tensoactivo que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre las dos fases para la adherencia del TiO₂ al sustrato; igualmente se propusieron diferentes métodos en el protocolo de limpieza de los vidrios aspecto importante para la elaboración de las películas.

Se realizó el acople de la celda electroquímica al fotoreactor donde se determinaron las características y condiciones de operación del fotoreactor, teniendo en cuenta los requerimientos del proceso y los recursos disponibles. Con base en estas características se construyó un fotoreactor que incluye la elaboración de las películas mencionadas anteriormente y la elaboración del arreglo de LED's que proporcionara la intensidad lumínica suficiente para la irradiación del sistema. Posteriormente se realizó el ensamble a la celda electroquímica compuesta por tres electrodos bases como son el de referencia de plata sumergido en cloruro de plata (Ag/AgCl) que se usó para el control automático de medidas de potencial, el electrodo auxiliar de platino por ser un excelente catalizador para la reducción de O₂ y ser un material inerte y el electrodo de trabajo de oro por ser altamente sensible, selectivo asimismo porque puede detectar bajas concentración de Cr (VI). Finalmente el uso del potencióstato como elemento base para la cuantificación de cromo VI fue de gran ayuda por ser una herramienta sencilla en su operación y proporcionar datos altamente confiables.

Se verificó el funcionamiento del fotoreactor mediante la degradación de cromo VI, estableciendo parámetros para la elaboración de la solución del ion Cr VI, para facilitar la degradación adicionando H₂SO₄ y metanol. Se realizó la selección y evaluación del electrodo de trabajo de oro teniendo excelente sensibilidad, alta selectividad y estabilidad. Además se operó el reactor sin potencial y con potencial determinado características propias del sistema como fueron el potencial inicial, potencial final, tiempos de barrido, potencial máximo y mínimo y sensibilidad del método; realizando con estos la línea base con ácido sulfúrico y con ella determinando la aparición del pico de detección de Cromo VI en donde se puede concluir que es posible realizar el seguimiento de la degradación de Cr VI sin perturbar de manera significativa el sistema.

Este trabajo establece un avance importante en el trabajo del grupo de investigación de Materiales fotoactivos de la Universidad de América; siendo fundamental para el desarrollo de nuevos procesos y la generación de proyectos, generando mayor competitividad como ingenieros investigadores.

5. RECOMENDACIONES

Se recomienda evaluar el fotoreactor con soluciones que contengan diferentes iones de metales pesados tóxicos (Mercurio, Plutonio y Plomo) como lo es Cromo VI, para evaluar la eficiencia en los procesos de degradación por medios fotocatalíticos, con los parámetros establecidos en este trabajo de grado.

Al reproducir el modelo de celda electroquímica acoplada al fotoreactor a escala piloto, generaría un gran aporte para elaborar modelos que permitieran determinar dos métodos simultáneamente (fotocatálisis y electroquímica), que resultaría de gran importancia por la facilidad y eficiencia del método integrado para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con metales pesados.

LÍNEA DE INVESTIGACIÓN: FOTOCATÁLISIS

Para mejorar la eficiencia del método propuesto se recomienda evaluar en el proceso diferentes condiciones de operación, la temperatura, la luz, la entrada de aire entre otras. Para establecer especificaciones con mayor sensibilidad y exactitud.

Con el fin de optimizar el modelo propuesto, se recomienda evaluar el método de voltametría cíclica para la detección de diferentes especies disueltas en aguas.

REFERENCIAS

Abbaspoura et al. "Carbon composite-pvc based membrane coated platinum electrode for chromium determination". En: *journal of hazardous materials*. Iran. Diciembre, 2010.

Agudelo, S. y Duarte, M. "Evaluación de cromo en ambientes de trabajo en una industria de curtiembres y una de galvanoplastia". En: *revista colombiana de*

Anzola, A. "Evaluación de un reactor asistido por potencial a escala laboratorio para fotocatalisis heterogénea en fase acuosa (raplfa). Trabajo de grado para título ingeniero químico". Bogotá D.C. Universidad de América. Facultad de Ingenierías. Departamento de ingeniería química, 2008.

Bard, A. y Faulkner, L. "Electrochemical methods. Fundamentals and applications". 2da edición. Editorial wiley. 2000.

Berber, A. "Reducción fotocatalítica de cr (vi) mediante películas gruesas de dióxido de titanio. Tesis ingeniero químico industrial". Instituto Politécnico Nacional. México D.F. 2007.

Bockris, J. y Reddy A. "Electroquímica moderna". [Volumen 2]. Editorial reverté, s.a. 2003.

Braslavsky, S. "Glossary of terms used in photochemistry". En: *international union of pure and applied chemistry*. Alemania, 2006.

Caicedo, P. "Evaluación de películas de dióxido de titanio (tio2) utilizando la técnica de spin coating. Trabajo de grado para título ingeniero químico". Bogotá D.C. Universidad de América. Facultad de Ingenierías. Departamento de ingeniería química, 2010.

Candal, R, et al. "Materiales para fotocatalisis y electro fotocatalisis". [En línea]. [Citado en enero 11 de 2013]. Disponible en internet: <<http://www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/cyted/13cap07.pdf>> .

Gutiérrez, F. et al. "Interactions of chromium with microorganisms and plants". En: *Fems microbiology*. Mayo 2001.

Chen, D. y Ray, A. "Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis" En: *chemical engineering science*. Singapur. Febrero, 2001.

Clavijo, A. "Fundamentos de química analítica: equilibrio iónico y análisis químico".

Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia. Primera edición. 2002.

Cuberos, E.; Rodríguez, A. Y Prieto, E. "Niveles de cromo y alteraciones de salud en una población expuesta a las actividades de curtiembres en Bogotá, Colombia". En: *revista de salud pública*. Octubre, 2008.

Delgado, J.; Hinojosa, L.; Guzmán, J.; Alfaro, J.; Peralta, J. y Hernández, A. "Remoción fotocatalítica de cromo hexavalente en residuos acuosos provenientes de laboratorios de investigación". En: *revista salud pública y nutrición*. México. 2010.

Diebold, U. "The surface science of titanium dioxide". En: *surface science reports*. New Orleans, USA. 2003.

Domènech, X.; Jardim, W. y Litter, M. "Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes". En: *solar safe water*. 2001.

Domínguez O. "Determinación simultánea de cromo (vi) y

el cromo (iii) a nivel de trazas por voltamperometría de adsorción. En: *Analytica Chimica acta*. Burgos, España. Octubre, 2002.

Fernández, P. "Propiedades coloidales de partículas de TiO_2 . Aplicación al tratamiento fotocatalítico solar de aguas. Tesis doctoral para ciencias físicas". Almería, España: universidad de Almería. Departamento de física aplicada. Diciembre, 2003.

Fox, M. y Dulay, M. "Heterogeneous photocatalysis". En: *chemical reviews*. Enero, 1993.

Gallego, P.; Garcinuño, R. y Morcillo, M.J. "Experimentación en química analítica. Universidad Nacional de Educación a distancia de Madrid 2013.

Galvao & Corey. "Fuentes de contaminación por cromo". [En línea]. [Citado en marzo 16 de 2012]. Disponible en internet: <<http://www.icp.csic.es/cyted/monografias/monografias/monografias/capituloiii.pdf>>

Garcés, L.; Mejía E. y Santamaría J. "La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales". En: revista lasallista de investigación. 2001.

Garcés, L.; "Degradación de aguas residuales de la industria textil por medio de fotocatalisis". En: revista lasallista de investigación. Junio. 2005.

Gil, E.; Cabrera, M. y Jaramillo, S. "Foto-oxidación del

sistema cromo hexavalente-4-clorofenol". En: revista universidad EAFIT. Marzo, 2003.

Golimowski, J.; Valenta, P. y Nürnberg, W. "Trace determination of chromium in various water types by adsorption differential pulse voltammetry". En: *Wasseranalyse*. Alemania.

Guimarães, J.; Ibáñez, J.; Litter M. y Pizarro, R. "Desinfección de agua". En: *Cyted*. Capítulo 15.

Herrmann, J. "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants". En: *catalysis today*. Vol.53.

Herrmann, Jean-Marie. "Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications". En: *Topics in Catalysis*. Mayo. 2005.

Organización mundial de la salud. "Concentración máxima de cromo VI en consumo de agua potable". [En línea]. [Citado en mayo 02 de 2012]. <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_es_12.pdf>

Síntomas del cromo vi. [en línea]. [Citado en mayo 02 de 2012]. <<http://guidewhois.com/2011/02/sintomas-de-cromo-hexavalente>>

Hoffmann, M. et al. "Environmental applications of semiconductor photocatalysis". En: *chemical reviews*. Junio, 1995.

Jakubowska, M. "Hybrid signal processing in voltammetric determination of chromium (vi)". *Journal of Hazardous Materials*. Polonia. Abril, 2010.

Kleiman, A.; Vera, M.; Márquez, A. y Litter, M. "Estudio de la actividad fotocatalítica de películas de dióxido de titanio en fase anatasa". En: suplemento de la revista latinoamericana de metalurgia y materiales. Argentina. 2009.

Kontantinou, I. y Albanis, T. "TiO₂ assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations". En: *Applied Catalysis b: environmental*. 2009, no. 49.

Levina, Aviva y Lay, Peter a.. "Mechanistic studies of relevance to the biological activities of chromium". En: *Coordination Chemistry Reviews*. Australia. Febrero, 2005.

Li, Y. y Xue, H. "Determinación de cr (iii) y cr (vi) especie en aguas naturales por catalítica voltamperometría catódica". En: *Analytica Chimica acta*. Diciembre, 2001.

Litter, M. "Remoción de contaminantes metálicos". En: *Solar Safe Water*. Capítulo 12. Argentina.

Litter, M. "Heterogeneous photocatalysis: transition metal ions in photocatalytic systems". En: *Applied Catalysis b: Environmental*. Buenos Aires, Argentina. Noviembre, 1999.

LÍNEA DE INVESTIGACIÓN: FOTOCATÁLISIS

M.c. inti Z. "Estudio de capas nanoestructuradas de TiO_2 para celdas fotoelectroquímicas. Tesis presentada en opción al grado científico de doctor en ciencias físicas". Universidad de La Habana. 2004.

Mantell, C.L. "Ingeniería electroquímica". Editorial reverté, s.a. 2003.

Milovanovic, J. "Desarrollo y optimización de un método para la determinación de Cr^{6+} en matrices compleja". Máster universitario en gestión sostenible y tecnologías del agua. Instituto universitario del agua y de las ciencias ambientales. Alicante. 2011.

Paez, C. y Taborda, G. "La fotocatalisis: aspectos fundamentales para una buena remoción de contaminantes". En: revista universidad de caldas. Colombia. Diciembre 2006.

Peral, J.; Domènech, X. y Ollis, D. "Heterogeneous photocatalysis for purification, decontamination and deodorization of air". En: journal of chemical technology and biotechnology. October, 1997.

Rajeshwar, K.; Chenthamarakshan, C.; Ming, Y. y Sun, W. "Cathodic photoprocesses on titania films and in aqueous

suspensions". En: Journal of Electroanalytical chemistry. Usa. Enero, 2002.

Rodríguez, J.; Candal, R.; Solís, J.; Estrada, W.; y Blesa, M. "El fotocatalizador: síntesis, propiedades y limitaciones". En: Solar Safe Water. 2005.

Ryu, H.; Parka, J.; Honga, K.; Hwang, K.; Kangb, B. y Oh, J. "Nanocrystalline TiO_2 thin films on soda-lime-silica glass by using a titanium naphthenate precursor". En: Surfaces and Coatings Technology. Febrero, 2003.

Sawyer, D.; Sobkowiak, A. y Roberts, J. "Electrochemistry for chemist". 2da edición. Editorial Wiley. Toronto.

Segundo, Q. y Leyva, M. "Instrumentación y análisis: polarografía y amperometría". [En línea]. [Citado en enero 11 de 2013]. Disponible en internet: <http://es.scribd.com/doc/60961192/voltamperometria>

Skoog, D.; Holler, F. y Crouch, S. "Principios de análisis instrumental. Sexta edición. Editorial Cengage learning S.A. 2008.

Sperling, M.; Xu, S y Welz, B. "Determination of chromium (iii) and chromium (vi) in water

using flow injection on-line pre-concentration with selective adsorption on activated alumina and flame atomic absorption spectrometric detection". En: Analytic Chemical. Uberlingen, Alemania.

Tuesta, E. y Gutarra, A. "Aplicaciones electrocromáticas y fotocatalíticas del dióxido de titanio". En: Revista de la facultad de ciencias (revciuni). Junio, 2004.

Unceta, N.; Seby, F.; Malherbe, J. y Donard, O. "chromium speciation in solid matrices and regulation: a review". En: Anal Bioanal Chem. Alemania. Octubre 2009.

Wang, L.; Wang, N.; Hu, L.; Yu, H. y Tang, H. "Photocatalytic reduction of $\text{Cr}(\text{VI})$ over different TiO_2 photocatalysts and the effects of dissolved organic species". En: Journal of Hazardous Materials. China. Marzo, 2008.

Wilches, M.; Ruiz, L. y Hernández M. "Bioingeniería" tomo vi.

Zhao, Y.; Li, C.; Liu, X; Gu, F.; Jiang, H.; Shao, W.; Zhang, L. y he, Y. "Synthesis and optical properties of TiO_2 nanoparticles". En: materials letters. Shanghai, China. 2007.